

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES**
POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

**UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS**
*RESEARCH AND DOCTORAL TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATIONS*

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

**Photocatalysis of methylene blue dye using zinc oxide and
zinc oxide/activated carbon composite: comparative
studies.**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

DJASRA Boris

Licencié en Chimie

Matricule : 19N2806



Sous la supervision de :

KOUOTOU Daouda

Maitre de Conférences

Année 2025

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES**

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

**UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS**

***RESEARCH AND DOCTORAL TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATIONS***

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY**

**Photocatalysis of methylene blue dye using zinc oxide and
zinc oxide/activated carbon composite: comparative
studies.**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master en Chimie**

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

DJASRA Boris

Licencié en Chimie

Matricule : **19N2806**

Sous la supervision de :

KOUOTOU Daouda

Maitre de Conférences

Année 2025

DEDICACE

Je dédie ce mémoire

À

Mon oncle,

DJEKOUNYOM Clison

et

Ma tante,

DJENOYOM Rosine

REMERCIEMENTS

Mes sincères remerciements s'adressent :

Au Pr. NDI Julius NSAMI, Chef de Département de Chimie Inorganique de m'avoir offert l'opportunité d'étudier dans ce domaine.

Au Pr. KOUOTOU Daouda, qui a su mettre à ma disposition les idées nécessaires, sa disponibilité, son suivi permanent et ses précieux conseils scientifiques avisés m'ont permis de mener à bien ce travail.

Au Pr. KETCHA Joseph MBADCAM, pour ses actions et sacrifices consentis à l'équipe de recherche de Chimie Physique et Théorique.

Aux membres du jury, qui ont bien voulu examiner ce travail en vue de son amélioration.

À tous les Enseignants du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour leurs enseignements et la formation de base qu'ils m'ont fait acquérir jusqu'à présent.

Aux Dr. DANTIO Brice, Dr. LEKENE Blaise, et M. BENEDOUE Serge, pour les moments de partage de connaissances et de conseils scientifiques avisés.

À tous mes aînés académiques, en particulier à M. OUAFO OUAFO Judicaël Geferson, M. WABELE Jonathan, M. NGOLO Thomas, M. KUIDA Keyrane, M. KHAMIS KINDER Dany, M. MAYEUKU Harding Wilfried, M. METANBOU Michael, Mlle DIBANDJO Stévine, M. NGOUMENOU Yannick et Mlle NYAKA Franka, pour les nombreuses critiques, orientations et corrections apportées en vue d'améliorer ce document.

À mes camarades de promotion : GUIDANA Pierre, GUEMTIO Stevine Rachelle et WANKO TOKOUE Marie-Joseph, pour la collaboration et les discussions scientifiques constructives.

À mon père BERAM Gilbert et à ma mère YOTOUDJIMADJI Solange pour leur amour et soutien continuels à ma formation d'homme.

À la Grande famille LAOKEINKOUDJE, sans distinction, merci pour votre marque d'affection et de vos aides très précieuses.

Et enfin, à tous ceux qui m'ont apporté leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce travail et dont j'ai omis de citer.

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES ABREVIATIONS	vi
LISTES DES FIGURES	vii
LISTES DES TABLEAUX	ix
RESUME	x
ABSTRACT	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE	4
I.1. GENERALITE SUR LA PHOTOCATALYSE	4
I.1.3. Inconvénients de la photocatalyse	5
I.1.4. Principe de la photocatalyse	5
I.1.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	6
I.2. GENERALITE SUR LE ZINC (II) OXYDE (ZnO)	7
I.2.1. Synthèse du ZnO.....	7
I.2.2. Propriétés optiques du ZnO.....	8
I.2.3. Applications du ZnO.....	9
I.2.4. Composite zinc (ii) oxyde/charbon actif.....	10
I.3. GENERALITE SUR LES CHARBONS ACTIFS	11
I.3.1. Production et activation du charbon actif.....	11
I.3.2. Texture du charbon actif	12
I.3.3. Différents types du charbon actif.....	12
I.3.4. Propriétés de surface des charbons actifs.....	13
I.3.5. Principales applications.....	14
I.4. GENERALITES SUR L' ADSORPTION	14
I.4.1 Adsorption physique ou physisorption	15
I.4.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	15
I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	16
I.4.4. Paramètres influençant l'adsorption	17
I.4.5. Applications de l'adsorption.....	18
I.4.6. Isotherme d'adsorption.....	18
I.4.7. Modèles mathématiques d'isothermes	18

I.4.8. Modèle cinétique d'adsorption	21
I.5. GENERALITES SUR LE BLEU DE MÉTHYLÈNE (BM).....	23
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	26
II.1. MATERIEL ET REACTIFS CHIMIQUES.....	26
II.1.1. Matériel.....	26
II.1.2. Réactifs chimiques et adsorbants utilisés.....	27
II.2. METHODES EXPERIMENTALES.....	27
II.2.1. Choix de biomasse.....	27
II.2.2. Analyses immédiates	28
II.2.3. Préparation du charbon actif (CA).....	29
II.2.4. Synthèse du zinc (II) oxyde (ZnO).....	30
II.2.5. Synthèse du composite ZnO/CA	31
II.3. MODE DE PREPARATION DES SOLUTIONS	32
II.3.1. Préparation des solutions (mère et filles) du BM.....	32
II.3.2. Méthode de dosage du bleu de méthylène	32
II.3.3. Droite d'étalonnage du bleu de méthylène	32
II.4. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	33
II.4.1. Indice diode (ID)	33
II.4.2. Indice de bleu de méthylène (IBM).....	34
II.4.3. Dosage par la méthode de Boehm du CA.....	34
II.4.4. Détermination du pH au point de charge nulle (pH _{PCN})	35
II.4.5. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	35
II.4.6. Diffraction des rayons X.....	36
II.5. EXPERIENCES DE PHOTOCATALYSE.....	36
II.6. ETUDE D'INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION.....	37
II.6.1. Influence du pH.....	37
II.6.2. Influence du temps.....	38
II.6.3. Influence de la masse.....	38
II.6.4. Influence de la concentration	38
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	39
III.1. CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	39
III.1.1. Analyses immédiates des coques d'arachide (<i>arachis hypogaea</i>)	39
III.1.2. Indice d'iode et indice de bleu de méthylène du charbon actif (CA).....	40
III.1.3. Groupes fonctionnels à la surface du charbon actif	40

III.1.4. pH du point de charge nulle des matériaux synthétisés.....	41
III.1.5. Spectres Infra-Rouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	43
III.1.6. Diffraction des Rayons X des matériaux synthétisés	46
III.3. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES COMPOSITES BINAIRES ZnO/1%CA et ZnO/5%CA SOUS IRRADIATION UV	47
III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du bleu de méthylène.	49
III.2. ETUDE D'ADSORPTION EN MODE BATCH AVEC CHARBON ACTIF.....	54
III.2.1. Influence du pH.....	54
III.2.2. Influence du temps de contact.....	55
III.2.3. Influence de la masse du CA	56
III.2.4. Influence de la concentration du BM	57
III.2.5. Etude de la modelisation des isothermes d'adsorption.....	57
III.2.6. Etude de la cinétique d'adsorption.....	59
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	63
ANNEXES	78

LISTE DES ABREVIATIONS

BC	: Bande de Conduction
BM	: Bleu de méthylène
BV	: Bande de Valence
CA	: Charbon actif
CAE	: Charbon actif Extrudé
CAG	: Charbon actif en Grain ou Granulé
CAP	: Charbon actif en Poudre
Car	: Coques d'arachide
D-K-R	: Dubinin-Kaganer-Radushkevich
IBM	: Indice de bleu de méthylène
ID	: Indice diiode
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
pH_{PCN}	: pH du point de charge nulle
POA	: Procédé d'Oxydation Avancée
ZnO	: Zinc (II) oxyde
ZnO/1%CA	: Zinc (II) oxyde à 1% de charbon actif
ZnO/5%CA	: Zinc (II) oxyde à 5% de charbon actif

LISTES DES FIGURES

Figure 1: Principe de base de la photocatalyse	4
Figure 2: Schéma de mécanisme de la photocatalyse dans un semi-conducteur ZnO	6
Figure 3: Principales application de la poudre du ZnO	10
Figure 4: Principaux types de charbons actifs	13
Figure 5: Représentation schématique des différents groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif	14
Figure 6: Schéma simplifié du phénomène d'adsorption	15
Figure 7: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	16
Figure 8: Structure chimique du BM	24
Figure 9: Protocole de préparation du charbon actif issu des coques d'arachides	30
Figure 10: Synthèse de matériau ZnO par précipitation	31
Figure 11: Protocole de synthèse du composite zinc (II) oxyde charbon actif (ZnO/CA)	31
Figure 12: Tracé de la droite d'étalonnage du bleu de méthylène	33
Figure 13: a) Photoréacteur, b) Dispositif interne	37
Figure 14: Indice diiode (ID) et indice de bleu de méthylène (IBM)	40
Figure 15: Fonctions chimiques à la surface du CA	41
Figure 16: pH du point de charge nulle des différents matériaux synthétisés	42
Figure 17: Spectre IRTF des coques d'arachides et du charbon actif	43
Figure 18: Spectre IR des différents matériaux (ZnO et ZnO/1% CA)	45
Figure 19: Diffractogrammes de ZnO et de ZnO/1% CA superposé	46
Figure 20: (a) Photolyse et photocatalyse du BM par des matériaux (ZnO, ZnO/1% CA, ZnO/5% CA), (b) Pourcentage de dégradation du BM,	48
Figure 21: (a1) Variation de la masse du ZnO ; (b1) Variation de la masse de ZnO/1% CA ; (a2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1% CA.	50
Figure 22: (a1) Variation de la concentration du BM pour ZnO ; (b1) Variation de la concentration du BM pour ZnO/1% CA; (a2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1% CA, (pH libre, m = 0,10 g)	51
Figure 23: (a1) variation du pH pour ZnO, (b1) Variation du pH pour ZnO/1% CA, (a2) pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1% CA, (m=0,10 g ; 10 mg/L de concentration)	53

Figure 24: Quantité du BM adsorbée en fonction du pH	54
Figure 25: L'influence du temps de contact sur l'adsorption du BM	55
Figure 26: L'influence de la masse du CA sur l'adsorption du BM	56
Figure 27: L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM	57
Figure 28: Tracé des modèles d'isothermes d'adsorption.	59
Figure 29: Tracé des modèles traduisant la cinétique d'adsorption du charbon actif.....	61

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I: Répartition des pores d'un adsorbant.....	12
Tableau II: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption	16
Tableau III: Principaux groupements chromophores et auxochromes	23
Tableau IV: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	24
Tableau V: Matériel utilisé	26
Tableau VI: Produits chimiques utilisés.....	27
Tableau VII: Résultats d'analyses immédiates	39
Tableau VIII: Valeurs du pNPCN de quelques matériaux synthétisés.....	43
Tableau IX: Bandes d'absorption et groupements fonctionnels des Car et CA.....	44
Tableau X: Bande d'absorption et groupements fonctionnels de matériaux ZnO et ZnO/1%CA	45
Tableau XI: Constantes de Langmuir, Freundlich, D-K-R, Redlich-Peterson, Sips et Temkin.....	58
Tableau XII: Modèles cinétiques d'adsorption.....	60

RESUME

Dans ce travail, trois matériaux ont été synthétisés : le charbon actif (CA) par activation chimique des coques d'arachides (*Arachis Hypogaea*) avec l'acide phosphorique, le ZnO par précipitation du $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et le composite binaire ZnO/charbon actif (ZnO/CA). L'objectif étant d'améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO pour une meilleure dégradation sous irradiation UV du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Les matériaux (CA, ZnO, ZnO/CA) obtenus ont été caractérisés par la mesure de l'indice diode (ID) et de bleu de méthylène (IBM), la méthode Boehm (groupements fonctionnels), le pH du point de charge nulle (pH_{PCN}), la spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (IRTF) et l'analyse de diffraction des rayons-x (DRX) ont été faites pour CA, ZnO et ZnO/CA. Les résultats des caractérisations ont révélé que les matériaux synthétisés sont majoritairement microporeux avec la présence de plusieurs groupes fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux. Les paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène sur le CA tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale ont été étudiés. Le pH optimal obtenu est de 12 avec une quantité adsorbée de 97,62 mg/g à un temps d'équilibre de 10 min, une concentration de 100 mg/L et une masse de 0,01 g. Le modèle d'isotherme de Sips décrit mieux la rétention du BM sur le CA. De même une bonne adéquation des données expérimentales a été trouvée avec le modèle cinétique d'Elovich, indiquant que la chimisorption est l'étape limitante dans le mécanisme d'adsorption du BM sur CA. L'étude de la dégradation photocatalytique du BM sous irradiation UV a montré une excellente capacité de dégradation du composite ZnO/1%CA avec un pourcentage de 89,72 %, par rapport au ZnO pur de 67,91 % après 180 min d'irradiation. Les résultats montrent que le composite binaire ZnO/1%CA est efficace pour la dégradation photocatalytique du BM en solution aqueuse.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Colorants, Composite, Photocatalyse, Zinc (II) oxyde.

ABSTRACT

In this work, three materials were synthesized: activated carbon (AC) by chemical activation of peanut shells (*Arachis Hypogaea*) with phosphoric acid, ZnO by precipitation of Zn (NO₃)₂·6H₂O and the binary composite ZnO/activated carbon (ZnO/AC). The aim was to improve the photocatalytic efficiency of ZnO for better degradation under UV irradiation of methylene blue (BM) in aqueous solution. The materials (CA, ZnO, ZnO/AC) obtained were characterized by iodine number (IN) and methylene blue number (MB) measurements, the Boehm method (functional groups), pH zero point charge (PH_{PZC}), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analysis for CA, ZnO and ZnO/AC. The results of the characterization revealed that the materials synthesized are predominantly microporous, with the presence of several oxygen-containing functional groups on the surface of these materials. The parameters influencing the adsorption of methylene blue on CA, such as contact time, adsorbent mass, pH and initial concentration, were studied. The optimum pH obtained was 12 with an adsorbed quantity of 97.62 mg/g at an equilibrium time of 10 min, a concentration of 100 mg/L and a mass of 0.01 g. The Sips isotherm model better describes the retention of BM on CA. Similarly, a good fit of the experimental data was found with the Elovich kinetic model, indicating that chemisorption is the limiting step in the adsorption mechanism of BM on CA. The study of the photocatalytic degradation of BM under UV irradiation showed an excellent degradation capacity of the ZnO/1%CA composite with a percentage of 89.72%, compared with pure ZnO of 67.91% after 180 min of irradiation. The results show that the binary composite ZnO/1%CA is efficient for the photocatalytic degradation of BM in aqueous solution.

Keywords : Adsorption, Activated carbon, Composite, Dyes, Photocatalysis, Zinc (II) oxide.



INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'industrialisation, les technologies et la consommation de sources d'énergie non renouvelables augmentent rapidement depuis les dernières décennies, en raison de la demande croissante et régulière de matériaux liés aux textiles, teintures, engrais, produits domestiques et plastiques (**Mutamim et al., 2012**). Cette demande croissante provoque une pression grandissante sur les réserves en eau (**Ammari et al., 2016**). Les colorants synthétiques, après usage dans diverses filiales industrielles, se retrouvent encore dans l'environnement constituant un facteur de pollution diffuse des eaux de surface et souterraines (**Khan et al., 2020**).

L'accumulation de ces colorants réduit la capacité d'oxygénation de la vie marine et endommage gravement la flore et la faune aquatique. Comme les humains utilisent des ressources aquatiques, cette accumulation dans l'environnement aquatique affecte également indirectement les êtres humains (**Din et al., 2021**). L'un des matériaux les plus consommés dans l'industrie des teintures est le bleu de méthylène (BM), couramment utilisé pour colorer la soie, la laine, le coton et le papier (**Khan et al., 2022**). Devant cette pénurie croissante d'une eau de qualité destinée à la consommation, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble être une alternative encourageante (**Mohammed et al., 2022**). Diverses méthodes de traitement, telles que la coagulation/floculation (**Lau et al., 2015**), l'électrocoagulation (**Tir et al., 2015**), le traitement aux micro-ondes (**García et al., 2017**), la nanofiltration (**Zhong et al., 2019**), l'adsorption (**Li et al., 2020**), la biodégradation (**Alkaykh et al., 2020**) permettent l'élimination du BM et d'autres colorants textiles des eaux usées industrielles. En raison de sa stabilité thermique et de sa non-biodégradabilité, il est difficile de dégrader le BM en des molécules inorganiques plus petites en employant des méthodes courantes (**Liu et al., 2019**). En dépit de la disponibilité de plusieurs méthodes d'élimination de ces polluants, il n'en demeure pas moins que la plupart de ces procédés ont des inconvénients tels que: coûts de traitement élevés, faible efficacité pour des concentrations en polluant très dilués, génération d'une grande quantité de boues (pollution secondaire) et d'une forte demande en énergie (**Crini and Lichtfouse, 2019**). Une stratégie globale et soutenable pour le traitement des eaux usées dans les effluents et même dans les eaux naturelles est donc impérative.

La photochimie environnementale à l'aide de semi-conducteurs fait partie d'un groupe général de méthodes d'assainissement chimique connues sous le nom de procédés d'oxydation avancés (POA) (**Sobana and Swaminathan, 2007**). Les POA ont été développés pour traiter les polluants organiques toxiques comme le BM par le biais des radicaux spécifiques générés dans ce processus sans générer de substances nocives supplémentaires (**Khan et al., 2020**). Nous

pouvons citer entre autres de ces méthodes : l'oxydation/dégradation électrochimique (**Jawad and Najim, 2018**), la photocatalyse (**Dzinun et al., 2019**), l'oxydation catalytique (**Guergueb et al., 2020**), le photo-Fenton hétérogène (**Choquehuanca et al., 2021**) et UV/H₂O₂ l'oxydation (**Mohammed et al., 2022**). Actuellement, la photocatalyse est considérée comme une méthode efficace pour remédier au problème de la pollution des eaux usées (**Abbadi M, 2024**). L'avantage d'utiliser cette technologie réside dans son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, sa non-selectivité et sa capacité à dégrader la plupart des composés organiques (**Abbadi M, 2024**). Cette dernière particularité est donc un gros avantage par rapport aux procédés comme l'adsorption ou la floculation qui ne sont que des simples transferts de phases et qui ne conduisent donc pas à la destruction totale des composés ciblés. Ce processus de photocatalyse est basé sur l'absorption de la lumière par des semi-conducteurs à l'instar du TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ et CdS (**Meng et al., 2017**) puis l'utilisation de radicaux hydroxyles (HO[•]) et superoxyde (O₂^{•-}) comme oxydants pour la dégradation des polluants organiques (**Ramya et al., 2018**). Le titane dioxyde (TiO₂) est le principal semi-conducteur utilisé en photocatalyse hétérogène grâce à sa très forte activité photocatalytique et sa stabilité dans de telles conditions d'utilisation (**Sobana and Swaminathan, 2007**). Malgré tout le ZnO peut être une alternative au TiO₂ car il possède non seulement des propriétés similaires, mais il présente des coûts de production réduits, une conductivité électronique plus élevée qui entraîne un transfert de charge plus rapide des espèces photogénérées vers la surface, avec des taux de recombinaison inférieurs à ceux du TiO₂ (**Baxter and Schmuttenmaer, 2006**), et une plus faible toxicité. Le zinc oxyde suscite un intérêt croissant dans le développement de nouveaux matériaux pour la dégradation des polluants et d'autres applications nécessitant une sensibilité au spectre visible. Le ZnO est un matériau non toxique et abondant (**Abbadi, 2024**). Cette disponibilité fait de ZnO un matériau attrayant pour diverses applications industrielles et commerciales (**Kian et al., 2016**). Ainsi, en raison de sa large bande (3,37 eV) qui entraîne une recombinaison des paires électron-trou et par conséquent une diminution de ses propriétés photocatalytiques, d'où la nécessité des matériaux supports pour améliorer ses propriétés photocatalytiques, (**Ajah et al., 2023**). Les matériaux support synthétiques sont les plus utilisés ici à savoir : la silice, l'alumine, les zéolithes, le câble à fibre optique, les billes de verre, le quartz, les aciers inoxydables, l'argile et le charbon actif fossile (**Ahmed and Jhung, 2015**). Ce qui nous amène à se tourner vers des matériaux d'origine végétale, renouvelable et disponible en grande quantité et moins coûteux qui est le charbon actif (CA) obtenu à base des coques d'arachides (*Arachis Hypogaea*) qui possède une grande surface spécifique et une structure poreuse bien développée, ce qui pourrait entraîner une force d'attraction vers les molécules organiques. C'est dans cet optique que nous

nous sommes proposés de préparer un composite zinc (II) oxyde/charbon actif (ZnO/CA) pour l'amélioration de l'activité photocatalytique du catalyseur ZnO dans l'élimination du bleu de méthylène (BM).

Comme l'enjeu pour la recherche actuelle est de développer des matériaux sensibles et respectueux de l'environnement. L'objectif principal de ce travail est d'améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO en l'association avec le charbon actif obtenu à base des coques d'arachides (*Arachis Hypogaea*) pour une meilleure dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux. Plus spécifiquement, il s'agira de :

- Préparer et caractériser le charbon activé à l'acide phosphorique (H_3PO_4) ;
- Synthétiser et caractériser les différents matériaux ZnO et ZnO/CA ;
- Etudier l'influence des paramètres d'adsorption du BM en solution aqueuse afin de trouver des conditions optimales pour l'élimination du BM sur le CA ;
- Identifier le type d'isothermes d'adsorption sur le CA et déterminer le modèle cinétique qui décrit mieux le mécanisme d'adsorption du BM ;
- Trouver les conditions optimales de dégradation photocatalytique du BM sur le ZnO et le composite ZnO/CA sous irradiation UV ;

Ce présent mémoire comporte trois chapitres :

- Le chapitre 1 présente la revue de littérature ;
- Le chapitre 2 est consacré au matériel et méthodes expérimentales ;
- Le chapitre 3 porte sur l'interprétation et la discussion des résultats obtenus.



**CHAPITRE I : REVUE
DE LA LITTERATURE**

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

I.1. GENERALITE SUR LA PHOTOCATALYSE

Le traitement de l'eau par photocatalyse repose sur la propriété de certains matériaux à produire des radicaux libres sous l'effet de la lumière (Nakata et al., 2012). Cette technique attire l'attention du monde de la recherche depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972 (Fujishima and Honda, 1972).

La photocatalyse est un phénomène dans lequel une paire électron-trou est générée lors de l'exposition d'un matériau semi-conducteur à la lumière (Kian et al., 2016). La Photocatalyse comprend des réactions qui ont lieu en utilisant la lumière et un semi-conducteur. Le substrat qui absorbe la lumière et agit comme catalyseur des réactions chimiques est appelé photocatalyseur. Tous les photocatalyseurs sont fondamentalement des semi-conducteurs (Naresh et al., 2020). Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux catégories sur la base de l'apparence de l'état physique des réactifs.

-Photocatalyse homogène : Lorsque le semi-conducteur et le réactif se trouvent dans la même phase, c'est-à-dire dans un gaz, un solide ou un liquide, ces réactions photocatalytiques sont appelées Photocatalyse homogène.

-Photocatalyse hétérogène : Lorsque le semi-conducteur et le réactif se trouvent dans des phases différentes. De telles réactions photocatalytiques sont classées comme Photocatalyse hétérogène (cas présent) (Khan et al., 2020).

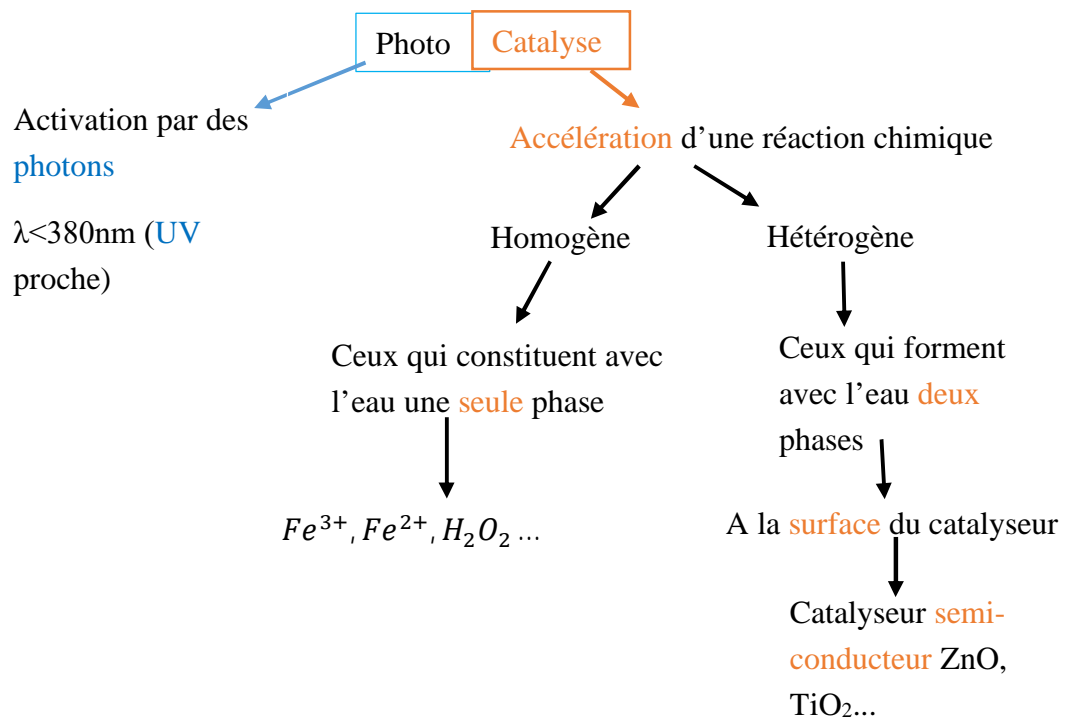


Figure 1: Principe de base de la photocatalyse

I.1.2. Principaux avantages de la photocatalyse

Les principaux avantages de la photocatalyse sont :

- i) Elle ne transfère pas les polluants d'une phase à l'autre comme dans les autres méthodes de traitement conventionnelles. Il en résulte la production de produits inoffensifs
- ii) Moins d'intrants chimiques sont nécessaires
- iii) Il y a moins de production de déchets secondaires
- iv) Peut être appliqué dans toutes les phases (gazeuse, aqueuse, solide)
- v) peut utiliser l'énergie solaire qui est renouvelable et non polluante (**Neda et al., 2014**).

I.1.3. Inconvénients de la photocatalyse

- i) Nécessite une meilleure séparation des charges
- ii) La recombinaison des porteurs de charge peut affecter le processus (**Neda et al., 2014**).

I.1.4. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération des électrons (é) dans la bande de conduction et de trous (h⁺) dans la bande de valence du semi-conducteur après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges photogénérées se déplacent vers la surface du catalyseur où elles réagissent avec les molécules H₂O et/ou O₂ en donnant ou en acceptant des électrons pour former des radicaux libres qui déclenchent alors des réactions redox visant à dégrader les polluants présents en solution (**Abbadi, 2024**).

La figure 5 illustre le principe général de la photocatalyse hétérogène en cinq étapes (**Ong and Mohammad, 2017**) :

- 1) Le polluant passe de la phase liquide à la phase solide via la couche limite ;
- 2) Le matériau adsorbe le polluant à sa surface ;
- 3) La molécule adsorbée réagit avec les sites actifs du matériau ainsi qu'avec les radicaux produits par ce dernier ;
- 4) La désorption des produits de la réaction ;
- 5) Le transfert du produit de la couche limite vers la solution.

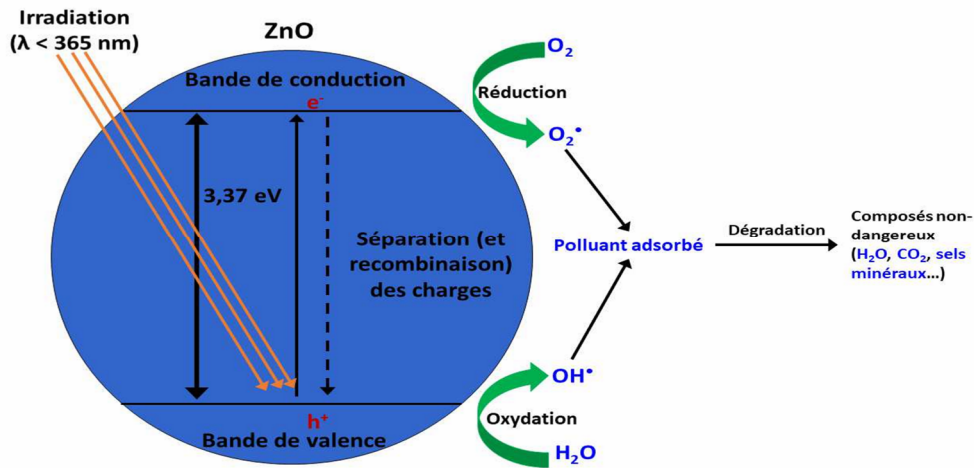


Figure 2: Schéma de mécanisme de la photocatalyse dans un semi-conducteur ZnO

1.1.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Il a été établi en laboratoire, ou à l'échelle préindustrielle, que trois facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse :

- La masse de photocatalyseur mise en jeu,
- La concentration initiale en polluant,
- Le pH de la solution

➤ Influence de la masse du photocatalyseur

Lorsque le catalyseur est immobilisé sur un support, l'absorption de la lumière par le catalyseur et la vitesse de réaction dépendent de la charge superficielle du catalyseur σ déposée sur le support, exprimée en mg de catalyseur par cm^2 de support (Kian et al., 2016). 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 (Mansouria and Mostefa, 2022).

➤ Influence de la concentration du polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation décroît généralement avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une concentration initiale élevée du polluant signifie une plus grande concentration du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface (Khan et al., 2020).

➤ Influence du pH de la solution

Le pH est l'un des facteurs opérationnels les plus importants car il influence la charge de surface du catalyseur. En raison de la nature du catalyseur utilisé, toute variation du pH affecte la charge de surface du photocatalyseur. De nombreux rapports sont basés sur le point de charge nulle

(PCN) de ZnO pour expliquer l'impact du pH sur les performances d'oxydation photocatalytique (**Chong et al., 2009; Ochuma et al., 2007**).

Le pH_{PCN} est le pH pour lequel la charge superficielle du catalyseur est nulle. À pH_{PCN} , l'interaction entre les particules du photocatalyseur et les contaminants de l'eau est minimale en raison de l'absence de forces électrostatiques (**Abbadi, 2024**). Quand le pH est inférieur à pH_{PCN} , la charge de surface du catalyseur devient positive et exerce progressivement une force d'attraction électrostatique envers les composés chargés négativement. De telles attractions entre le matériau et les composés organiques anioniques chargés peuvent augmenter l'adsorption sur la surface du catalyseur et favoriser les réactions photocatalytiques (**Dantio, 2024**). Ceci est particulièrement important lorsque les composés organiques anioniques sont présents à faible concentration. À un $pH > pH_{PCN}$, la surface du catalyseur sera chargée négativement et repoussera les composés anioniques dans l'eau, mais seront plus favorables à la destruction des composés organiques cationiques. Différentes valeurs de pH affecteront différemment la densité de charge de surface du catalyseur (**Abbadi, 2024**).

I.2. GENERALITE SUR LE ZINC (II) OXYDE (ZnO)

Le Zinc (II) oxyde (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à 300 K) constitué d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène (**Chin et al., 2018 ; Kian et al., 2016**). Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications (**Varsha et al., 2013**). Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications tels que les guides d'onde optiques, les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques) (**Chin et al., 2018**). Ce qui justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique (**Varsha et al., 2013**). Cet oxyde quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». Le ZnO est un composé pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou Rocksalt (**Brochen, 2012**).

I.2.1. Synthèse du ZnO

En raison de ses propriétés intéressantes, le ZnO a fait l'objet d'études par de nombreux chercheurs. Cela a conduit au développement d'une grande variété de techniques de synthèse du composé. Malheureusement, les méthodes qui fonctionnent en laboratoire ne peuvent pas

toujours être appliquées à l'échelle industrielle, où il est important que le processus soit économiquement efficace, à haut rendement et simple à mettre en œuvre.

Le matériau semi-conducteur ZnO utilisé dans ce travail a été synthétisé comme catalyseur pour l'élaboration des activités photocatalytiques. On trouve dans la littérature deux types d'approches pour sa synthèse : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

➤ **Méthodes physiques**

Des travaux sur la synthèse du ZnO par voie physique ont été publiés. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : les dépôts en phase vapeur (PVD) (**Karen, 2024**), dépôt par évaporation thermique (**Najjha et al., 2021**) et dépôt par ablation laser (**Reza et al., 2012**).

➤ **Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuse et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : synthèse par voie organométallique (**Maryam et al., 2024**), méthode sol-gel (**Riyadh et al., 2025**), électrodéposition (**Elsayed et al., 2023**), méthode hydrothermale (**Gulden, 2024**) et la méthode de précipitation (**Hamid et al., 2015**).

Ces méthodes ont des avantages et des inconvénients. Dans notre étude, nous sommes intéressés à la précipitation, méthode simple et moins coûteuse qui permet de préparer une grande quantité de poudre. Elle est basée généralement sur le mélange des précurseurs solubles dans l'eau. Cette méthode n'exige pas de pressions ni de températures élevées, et permet la synthèse de nombreuses structures différentes et ouvre la voie au développement d'une variété de matériaux pour de nombreuses applications (**Abbadi, 2024**).

I.2.2. Propriétés optiques du ZnO

Les propriétés optiques du ZnO, en tant que semi-conducteur à large bande interdite directe, présentent un intérêt particulier dans les domaines du proche ultraviolet (UV) et du visible. Son coefficient d'absorption et son indice de réfraction sont influencés par la qualité du matériau (**Abbadi, 2024**). En raison de sa large bande interdite, le ZnO peut transmettre jusqu'à 80 % de la lumière visible lorsque son degré de cristallisation est élevé. Cela en fait un matériau transparent dans le spectre visible, avec un indice de réfraction de 2 pour un échantillon massif (**El Hamidi et al., 2018**).

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau (**Kian et al., 2016**). Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique (**Kian et al., 2016**). Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction (**Alioune, 2017**). Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,70 et 2,20 suivant l'auteur (**Alioune, 2017**).

I.2.3. Applications du ZnO

En raison de ses propriétés diverses, chimiques et physiques, le zinc (II) oxyde est largement utilisé dans de nombreux domaines. Il joue un rôle important dans une très large gamme d'applications (**Varsha et al., 2013**). Depuis les années 2000, la majeure partie de ZnO mondial synthétisé en poudres nanométriques est utilisé dans les industries du caoutchouc et du pneumatique (57% du marché) comme catalyseurs dans les procédés de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour la protection UV, l'agriculture, les cellules solaires céramiques et photovoltaïques comme fenêtres optiques (**Chin et al., 2018**). Ces dernières années, les performances catalytiques du ZnO ont également suscité un grand intérêt, notamment dans le domaine de la dépollution des eaux, où ses champs d'application sont très larges (**Varsha et al., 2013**). Les applications de la poudre de zinc (II) oxyde sont nombreuses et les principales sont résumées à la Figure 3 (**Chin et al., 2018**).

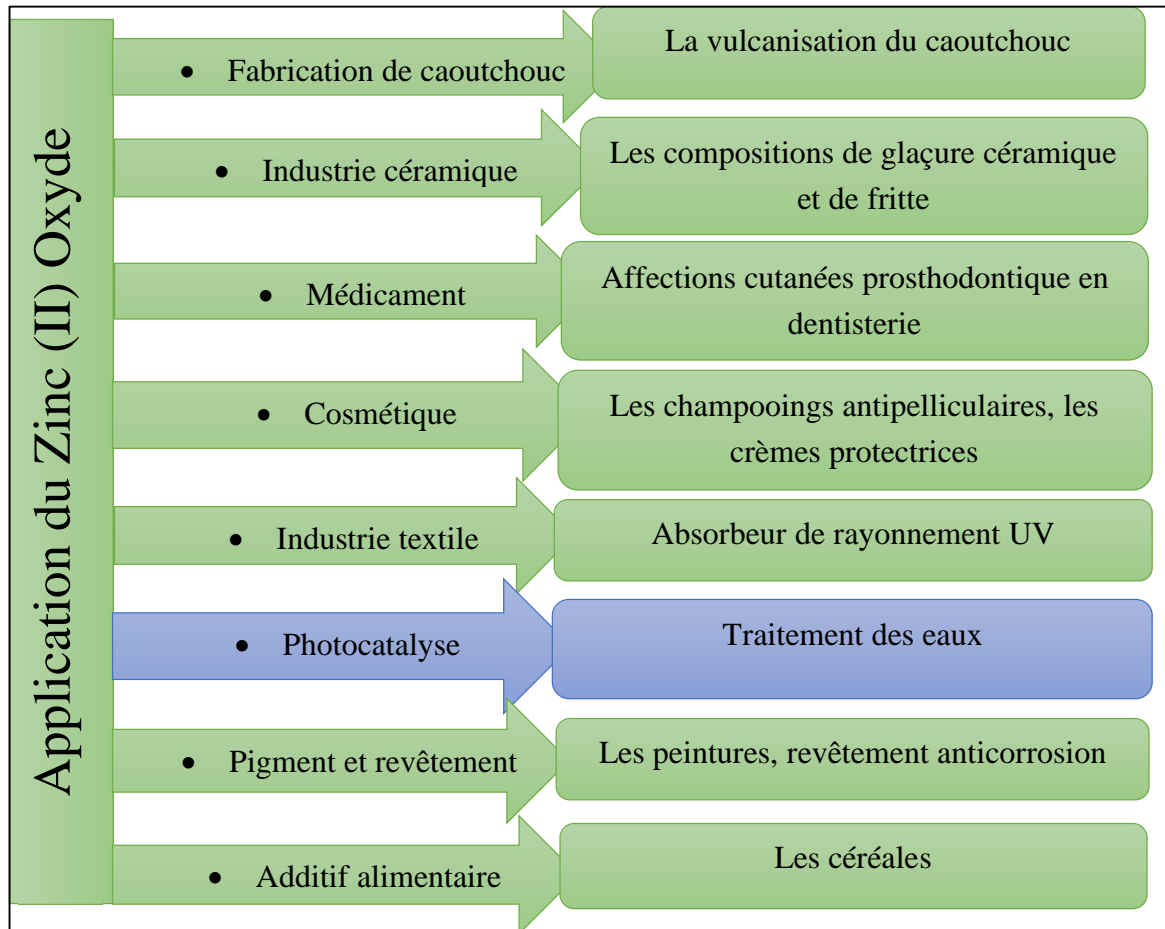


Figure 3: Principales application de la poudre du ZnO

I.2.4. Composite zinc (ii) oxyde/charbon actif

Un composite est un matériau qui est constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul (**Chaibbessou, 2022**). Le développement des matériaux composites ayant une ou plusieurs de ces propriétés particulières répond généralement à un besoin spécifique (**Cruz et al., 2018**). Les composites à base de ZnO et CA sont étudiés pour leurs propriétés photocatalytiques, notamment pour la dégradation des polluants dans les eaux usées (**Cruz et al., 2018**). Le ZnO est un semi-conducteur qui, sous irradiation UV, génère des espèces réactives capables de dégrader des composés organiques. Le CA, avec sa grande surface spécifique et sa capacité d'adsorption, améliore l'efficacité du processus photocatalytique (**Ayadi et al., 2020**). Deux propriétés importantes du CA sur la surface du photocatalyseur ZnO à savoir :

- Augmentation de la surface de réaction : le CA en raison de sa porosité élevée, permet d'augmenter la surface de contact entre les polluants et le photocatalyseur, facilitant ainsi leur dégradation.
- Réduction de la recombinaison des paires électron-trou : le CA peut réduire la recombinaison des électrons et des trous générés par le ZnO, augmentant ainsi l'efficacité photocatalytique (**Bekkouche et al., 2020**).

C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui consiste à préparer un composite en modifiant le photocatalyseur tels que ZnO et le combinant avec le CA.

I.3. GENERALITE SUR LES CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants constitués essentiellement de matières carbonées (**Gueye, 2015**). Ils sont dotés d'une porosité très développée qui leur donne la propriété d'adsorber, c'est à dire de fixer sur leur surface de nombreuses molécules. (**Azzouz et al., 2022**). Sa fonction essentielle étant d'éliminer les composés chimiques par adsorption dans les liquides ou en phase gazeuse (**Kouotou, 2013**). Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe, noix de coco, coques d'arachides, etc) activées puis carbonisées (**Naidji and Benseid, 2020**).

I.3.1. Production et activation du charbon actif

-**Activation**: consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées (**Ngakou, 2019**). Elle peut être physique ou chimique.

-**L'activation physique** permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée à haute température en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz (**Gueye, 2015**).

-**L'activation chimique** consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂S etc.). Le matériau subit ensuite une carbonisation à l'abri de l'air, puis est lavé et séché (**Ndi et al., 2014**). Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse: les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation (**Mwabi et al., 2024 ; Tchakala et al., 2012**).

-Carbonisation: est un processus dans lequel un échantillon est soumis à une élévation de température sous atmosphère inerte dans le but de dégager l'humidité, les matières volatiles et autres. Le résultat de la carbonisation est un résidu solide à haute teneur en carbone et elle conduit souvent à l'ouverture des pores de la structure carbonée (**Chowdhury et al., 2013**).

I.3.2. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres : la surface spécifique et la porosité (**Gueye, 2015**). La classification des pores proposée par Dubinin en 1906 et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I (**Gueye, 2015**).

Tableau I: Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,20 - 0,60	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,10	20 - 70
Macropores	> 50	0,20 - 0,80	0,50 - 2

I.3.3. Différents types du charbon actif

Les charbons actifs peuvent être rencontrés sous trois formes différentes : en poudre, en grain ou en extrudé. Cette classification est faite selon, la taille et la forme des particules. Il est à signaler qu'à chaque type de charbon actif correspond une application bien spécifique.

Le charbon actif en poudre (CAP)

Il est pulvérisé en des fines particules de taille comprise entre 1 à 100 µm, avec un diamètre moyen compris entre 15 à 25 µm. D'où il dispose d'une large surface interne, avec une petite distance de diffusion. Il résulte généralement du procédé de fabrication par activation chimique. Le charbon actif en poudre est principalement utilisé pour l'adsorption des liquides et le traitement des gaz (**Kouotou, 2013**).

Le charbon actif en grain ou granulé (CAG)

Le charbon actif en grain ou granulé, possède une taille de particules relativement plus large comparée à celle en poudre, par conséquent, présente une petite surface externe. Il est formé de particules de taille comprise entre 0,50 et 4 mm. On l'utilise fréquemment dans le traitement

des eaux, mais aussi pour des applications en phase gazeuse. Il est facilement régénéré d'où l'intérêt industriel important porté à son égard. Les caractéristiques physiques des grains du charbon actif dépendent largement du mode de préparation (Ngakou, 2019).

Le charbon actif extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé est constitué des particules de forme cylindrique de diamètre compris entre 4 à 7 mm et de 8 à 15 mm de longueur. Ce type de charbon diffère des deux autres formes par son mode de fabrication. En effet, la matière première carbonée utilisée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air contrôlé. Ensuite, un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui, par un dispositif d'extrusion, produit des extrudés cylindriques. Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900 °C puis activés sous flux gazeux. On l'utilise dans les applications en phase gazeuse (Kouotou, 2013). La Figure 4 présente les trois principaux types de charbons actifs.

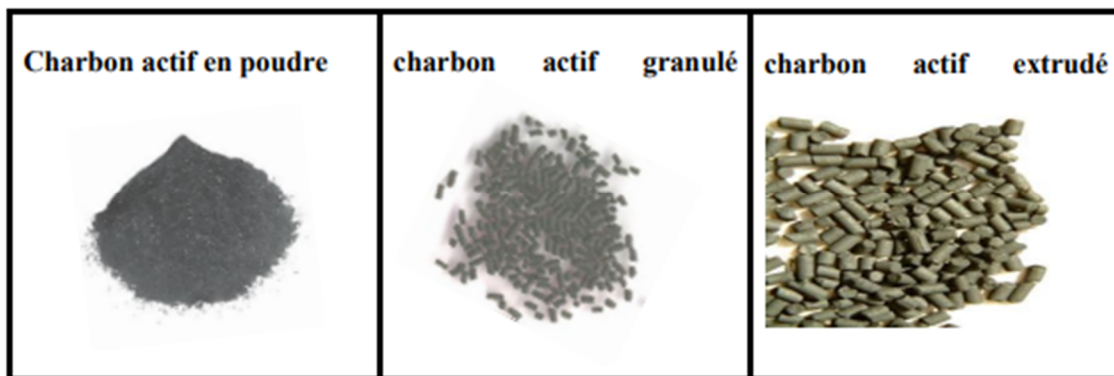


Figure 4: Principaux types de charbons actifs

I.3.4. Propriétés de surface des charbons actifs

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse (Ngakou, 2019). La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les bords des graphèmes de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de la méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau: leur présence a un effet marqué sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires. La méthode de dosage de Boehm (1966) est utilisée pour caractériser les fonctions de surface basiques et acides en présence (Diarra et

al., 2019). La Figure 5 présente les différents groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif (Ankoro, 2014).

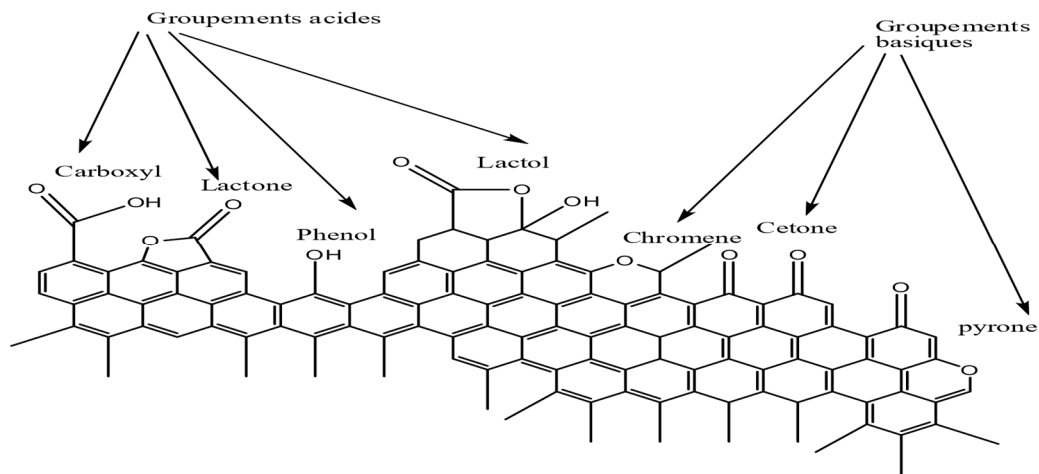


Figure 5: Représentation schématique des différents groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif.

I.3.5. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines (Naidji and Benseid, 2020).

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur

Il a été signalé que le CA est utilisé avec succès en tant que processus de traitement unique, principalement en raison de son efficacité à éliminer divers types de polluants, de sa plus grande polyvalence, de son faible coût d'installation et d'exploitation, et de la disponibilité de divers matériaux adsorbants (Ngakou, 2019). Ces caractéristiques uniques font du CA des matériaux très polyvalents, qui ont été étudiés non seulement comme adsorbants, mais aussi comme catalyseurs et supports de catalyseurs utilisés à différentes fins telles que l'élimination des polluants des phases gazeuses ou liquides et la purification ou la récupération de produits chimiques (Agbozu and Emoruwa, 2014).

I.4. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de gaz ou de liquides se fixent à la surface des matériaux solides selon divers processus plus ou moins intenses (Ngakou, 2019). Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien définie du soluté en solution (Ketcha et al., 2012). C'est un phénomène différent à ne pas confondre avec l'absorption qui est définie par le

remplissage d'un corps poreux par le liquide sans que ce dernier soit retenu par une force autre que la capillarité (**Ketcha et al., 2012**). Ce phénomène met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals et se déroule soit en mono ou multicouches selon la Figure 6 (**Ngakou, 2019**).

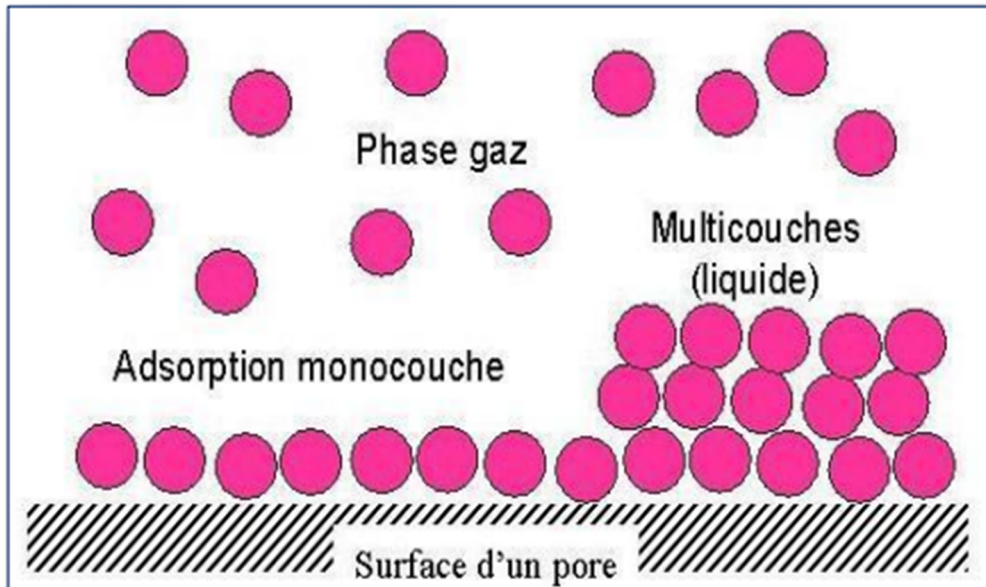


Figure 6: Schéma simplifié du phénomène d'adsorption

I.4.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules d'adsorbants et celles de l'adsorbat (**Gueye, 2015**). Elle met en jeu de très faibles interactions électrostatiques de type dipôles-dipôles, liaison hydrogène et Van der Waals. Elle est rapide, et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées ni de la surface de l'adsorbant. Elle se produit en cas d'une adsorption en multicouches et la valeur de l'énergie mise en jeu est inférieure à 40 kJ/mol, avec une possibilité de désorption qui peut être totale (**Tan and Hameed, 2010**).

I.4.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus dans lequel lors du phénomène de l'adsorption il y'a formation de liaison chimique entre les deux corps (**Ketcha et al., 2012**). Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques et l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol. La chimisorption est complète lorsque tous les sites actifs présents à la surface ont établi une liaison avec toutes les molécules d'adsorbat. Ces interactions sont spécifiques, difficilement réversibles puis la vitesse d'adsorption est lente et la désorption, difficile

(Baccara et al., 2009). Les types d'adsorption et leurs propriétés spécifiques sont présentés au Tableau II (Kouotou et al., 2013).

Tableau II: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	physisorption	chimisorption
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre soluté et solide	Physique type Van Der Waals	Chimique type covalent plus caractère ionique
Energie	Faible	Plus élevée
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption en mono couche
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure 7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Kouotou, 2013).

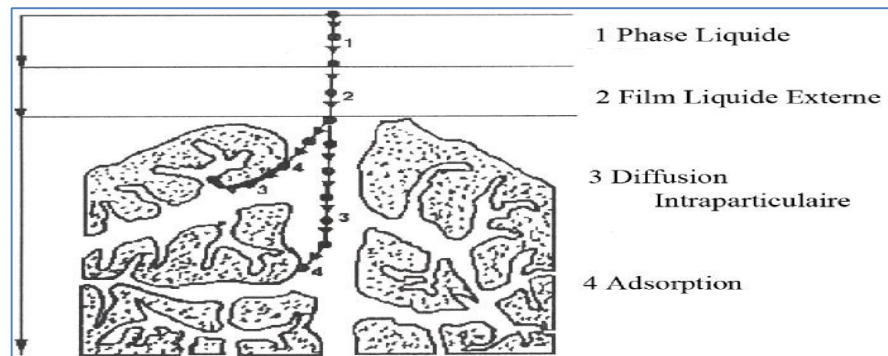


Figure 7: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- (1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- (2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

(3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

(4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.4. Paramètres influençant l'adsorption

Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption (**Gueye, 2015**). Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations (**Gueye, 2015**).

➤ **Le temps de contact**

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint (**Gueye, 2015**).

➤ **La surface spécifique**

Pour un matériau donné, la propriété « d'adsorbant » est fortement liée à sa surface spécifique. Seuls ceux qui sont dotés d'une grande surface spécifique peuvent être utilisés comme adsorbants (**Ngakou, 2019**).

La taille des particules

La diminution de la taille des particules d'un adsorbant induit une augmentation de la surface de contact avec les molécules de l'adsorbat, ceci entraîne une meilleure capacité d'adsorption tel est le cas des nanoparticules. Il existe plusieurs autres paramètres tels que la température, la porosité, la concentration du substrat et la masse de l'adsorbant (**Gueye, 2015**).

Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (**Ngakou, 2019**).

physisorption (**Ketcha et al., 2011**). Ce modèle est simple et est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- Chaque site d'adsorption peut fixer une seule entité ;
- Les entités adsorbées sont liées à la surface à des sites spécifiques et localisés ;
- L'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » La forme générale de l'équation de Langmuir (**Tagne et al., 2013**) est :

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (2)$$

Q_m est la quantité d'adsorbat qui peut être fixé, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption ; C_e la Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ; la constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est bonne (**Ketcha et al., 2012**). La fiabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots (3)$$

- Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible

Isotherme de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Ce modèle est également utilisé lorsque l'adsorbant a une surface d'adsorption hétérogène c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont énergétiquement différents. La forme empirique de l'équation de Freundlich est (**Nkwaju et al., 2015**) :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots (4)$$

Le logarithme népérien de cette équation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (5)$$

Avec, K_F la constante de Freundlich ; n le coefficient de Freundlich ; Q_e la Quantité adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g) ; C_e la Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

d'adsorption (mg/L) ; $1/n$ le facteur d'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet d'avoir n et K_F .

➤ **Isotherme de Temkin**

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption est due aux interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, ce modèle est une application de l'adsorption de Gibbs où la surface est considérée comme énergiquement homogène. L'équation de cette isotherme est donnée par (Deepak et al., 2016) :

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots \dots \dots (6)$$

$B = RT / b_T$ est une constante liée à l'énergie d'adsorption ; R est la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol) ; T est la température (K) ; b_T est le potentiel d'adsorption (J/mol) ; K_T constante de la liaison à l'équilibre (L/mg).

➤ **Isotherme de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R)**

Les isothermes de Langmuir et Freundlich se sont avérées insuffisantes pour expliquer les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorption. L'isotherme D-K-R est le plus souvent utilisée pour décrire les isothermes d'adsorption dans des systèmes mono soluté (Aditya et al., 2018). La forme linéaire de cette isotherme est :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - k \varepsilon^2 \dots \dots \dots (7)$$

Avec le potentiel de Polanyi $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$, K est obtenue à partir de la pente du tracé de $\ln Q_e = f(\varepsilon^2)$, et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue à partir de la valeur de K en employant l'équation suivante (Fatma et al., 2017) :

$$E = (2K)^{-1/2} \dots \dots \dots (8)$$

Avec : R la constante des gaz parfaits (J/K/mol) ; T la Température absolue (K) ; K la Constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{K} / \text{J}^2$) ; Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ; Q_m : Quantité d'adsorption maximale dans les micropores (mg/g).

➤ **Isotherme de Sips (Langmuir et Freundlich)**

Le modèle d'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Sips (1948), a proposé une équation similaire dans sa forme à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite finie lorsque la pression est suffisamment élevée. Cette isotherme peut être modélisée à l'aide d'une équation non linéaire (9) et d'une équation linéaire (10) (Benjelloun et al., 2021) :

$$e = \frac{Ks(Ce)^{\beta s}}{1+as(Ce)^{\beta s}} \dots \dots \dots (9)$$

$$\beta s \ln(Ce) = -\ln\left(\frac{Ks}{Qe}\right) + \ln(as) \dots \dots \dots (10)$$

Où :

as: constante du modèle isotherme de Sips (L/mg)

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L)

Ks : constante du modèle isotherme des lamelles (L/g)

Qe : quantité d'adsorbant dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ; βs : exposant du modèle d'isotherme de Sips;

➤ **Isotherme de Ridlich-Peterson**

Le modèle de Ridlich-Peterson est un modèle d'hybride combinant à la fois les éléments des équations des isothermes de Freundlich et de Langmuir (Ngakou, 2019). C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration (Foo and Hameed, 2010). Il intègre trois paramètres dans une équation empirique, pour représenter l'équilibre d'adsorption. Il peut aussi bien être appliqué à des systèmes homogènes qu'hétérogènes (Behbahani and Behbahani, 2014). L'isotherme de Ridlich-Peterson est donnée par la relation :

$$Q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1+B_{RP} C_e^{\beta}} \dots \dots \dots (11)$$

Avec C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ; Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; β : paramètre de l'hétérogénéité ; A_{RP} et B_{RP} sont les constantes du modèle de Ridlich-peterson.

I.4.8. Modèle cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles pour étudier la cinétique d'adsorption en solution. Ceux que nous avons testés dans notre étude sont les suivants :

Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Suggéré par Lagergren en 1898, pour l'adsorption dans les systèmes solides est de la forme (Lida et al., 2016) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (12)$$

En intégrant l'équation (12) et en appliquant les conditions aux limites : $Q_t = 0$ à $t = 0$ et

$Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \dots \dots \dots (13)$$

Avec Q_e : Quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ; t: temps de contact (min) ; K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Dans le cas où le temps d'équilibre est rapidement atteint (**Saranya et al., 2017**), on utilise l'expression:

$$-\frac{dC_t}{dt} = K_1 C_t \dots \dots \dots (14)$$

En intégrant l'équation (14) et en appliquant les conditions aux limites : $C_t = 0$ à $t = 0$ et $C_t = C_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\ln C_t = -K_1 t + \ln C_0 \dots \dots \dots (15)$$

Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites de faibles énergies (**Essomba et al., 2014**). Elle est donnée par la relation :

$$-\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (16)$$

En intégrant l'équation (16) et en appliquant les conditions aux limites : $Q_t = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots \dots \dots (17)$$

Avec K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

➤ **Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant– adsorbant (**Bennani et al., 2010**). Ce modèle est décrit par l'équation :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \dots \dots \dots (18)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich : dans les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, $Q_t = 0$ à $t = 0$ et

$Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (19)$$

Avec α : vitesse initiale d'adsorption (mg/g/min)

β : Constante d'adsorption (g/mg).

➤ **Modèle de diffusion intra particulaire**

Le modèle de diffusion intra particulaire est proposé par Weber et Morris (**Ferradji et al., 2008**). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Il est représenté par l'équation suivante :

$$R = K_{id} \cdot t^{\alpha} \dots\dots\dots (20)$$

La forme linéaire est donnée par :

$$\ln(R) = \ln(K_{id}) + \alpha \ln(t) \dots\dots\dots (21)$$

Avec R : est le pourcentage d'adsorbat adsorbé ; K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra particule (mg/g/min^2) ; α : est un gradient dont la valeur dépend du mécanisme d'adsorption.

I.5. GENERALITES SUR LE BLEU DE MÉTHYLÈNE (BM)

Le BM est un colorant cationique hétérocyclique aromatique avec une formule moléculaire $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (**Sahu et al., 2020**). Son nom chimique, selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), est le [3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium Chlorure]. Il apparaît comme solide, inodore sous forme de poudre vert foncé qui formera une solution bleue une fois dissout dans l'eau (**Makeswari et al., 2020**). Sa solubilité dans l'eau est de 43,60 g/L à 25 °C (**Khan et al., 2022**) et il forme ainsi une solution stable avec l'eau à température ambiante (**Makeswari et al., 2020**). Il a été synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro. Le BM est l'un des polluants courants dans les eaux usées colorées selon sa structure (Figure 8) (**Auta and Hameed, 2014**).

Tableau III: Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

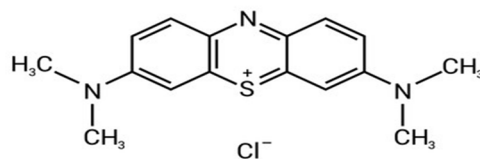


Figure 8: Structure chimique du BM

Les propriétés du BM sont représentées dans le Tableau IV (Bengaid et al., 2021).

Tableau IV: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Dénomination	Bleu de Méthylène ou tétraméthylthionine chlorure, Basic bleu 9 (C.I.52015)
Appellation chimique	3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium Chlorure
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (g/mol)	319,85
Apparence	Solide
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	43,60
Point de fusion (°C)	100-110
pH	5,90
Pka	3,80
λ_{max} (nm)	666

I.5.1. Utilisations du bleu de méthylène

Le BM est largement utilisé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique et comme colorant dans l'industrie textile. La production et l'utilisation du BM en tant que colorant pour papier, colorant pour microscope, intermédiaire chimique, agent médical et colorant cosmétique peuvent entraîner son rejet dans l'environnement par le biais de divers flux de déchets (Ndi, 2014).

I.5.2. Toxicité du bleu de méthylène

Le BM est nocif en cas d'ingestion, d'inhalation ou de contact avec la peau. Il provoque une grave irritation des yeux et présente des risques de cancer, de toxicité pour la reproduction et le développement, de neurotoxicité et de toxicité aiguë (Khan et al., 2022). Les industries textiles sont les sources majeures de la production du BM. Selon la littérature, la dose sans effet nocif

observé (NOAEL) pour le BM chez le rat était de 25 mg/kg (**Bharti et al., 2019**), et chez l'être humain était de 7 mg/kg (**Fatima, 2013**). Cependant, à une légère augmentation de ces doses ainsi citées, le BM peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau (**Khan et al., 2022**). L'accumulation du BM dans les systèmes d'eau est un danger pour tout être vivant. Il inhibe également la diffusion de la lumière solaire dans l'eau, réduisant ainsi le processus de photosynthèse des plantes aquatiques, d'où la nécessité d'éliminer le bleu de méthylène des effluents avant son rejet dans l'environnement aquatique (**Ndi, 2014**).



**CHAPITRE II : MATERIEL
ET METHODES
EXPERIMENTALES**

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente l'origine des matériels utilisés au cours des travaux de recherches, les protocoles expérimentaux tels que la technique de dosage du BM par spectrophotométrie du visible, mécanisme de dégradation photocatalytique du BM ainsi que les techniques de caractérisation des charbons actifs, de ZnO et de composite ZnO/CA.

II.1. MATERIEL ET REACTIFS CHIMIQUES

II.1.1. Matériel

Les appareils, verreries et autres matériels utilisés au cours des manipulations sont résumés au Tableau V:

Tableau V: Matériel utilisé

Matériel	Marque
Pipettes graduées (50, 25, 20, 10 et 5 mL)	Herka
Fioles jaugées (2000, 1000, 500, 250, 100, 50 mL et 25 mL)	Simax et Pyrex
Béchers en verre de 250 et 200 mL	Pyrex
Erlenmeyers de 250 mL	S Pyrex
pH-mètre	Mettler Toledo
Papier filtre	Whatman N°1
Pissette	-
Agitateurs magnétiques, barreaux aimantés	Kika Labortechnir
Multipurpose flask shaker TT12F	Techmel and Techmel USA
Etuve de 110 °C	Blue Pard
Balance digitale de précision 0,001 g	Golden-Mettler USA
Séringue	Pyrex
Une éprouvette graduée (100 et 10 mL)	-
Burette graduée de 50 mL et potence	S Pyrex
Un four électronique programmable	Carbolite Gero
Tamis de 0,75 µm	-
Spectrophotomètre UV-Visible S23A	Techmel and Techmel USA

II.1.2. Réactifs chimiques et adsorbants utilisés

Tous les produits chimiques utilisés ainsi que leurs propriétés physiques sont présentées dans le Tableau VI:

Tableau VI: Produits chimiques utilisés

Noms	Formules chimiques	Aspect	Pureté	Source
Sodium thiosulfate	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Solide blanc	98 %	Fluka
Iode	I_2	Cristaux noir	pur	Merck
Potassium iodure	KI	Cristaux blanc	99,95 %	/
Amidon	/	Couleur blanche	pure	Merck
Méthyle Orange	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	Poudre orangée	pur	
Phénolphtaléine	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Liquide incolore	pur	
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$	Poudre vert foncé	82 %	Kem light
Acide phosphorique	H_3PO_4	Liquide incolore	85 %	Fluka
Zinc nitrate hexahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cristaux blanc	98 %	GPR
Méthanol	CH_3OH	Liquide incolore	30 %	-
Hydrogène chlorure	HCl	Liquide incolore	37 %	Fluka
Sodium hydroxyde	NaOH	Cristaux blanc	pur	Pro labo
Sodium chlorure	NaCl	Cristaux blanc	99,50 %	Analar
Potassium	KHCO_3	Poudre blanche	pure	Pro labo
Hydrogénocarbonate				
Sodium carbonate	Na_2CO_3	Poudre blanche	pure	Labosi

II.2. METHODES EXPERIMENTALES

II.2.1. Choix de biomasse

Les coques d'arachide (*arachis hypogaea*) utilisées ont été ramassées dans la région Ouest Cameroun. Ces dernières qui sont une source non-négligeable de déchets agricoles sont constituées de matières lignocellulosiques et constituent un excellent précurseur pour la production des charbons actifs. Après avoir été lavées à l'eau du robinet, puis rincées à l'eau distillée et séchées au soleil, ces coques ont été broyées et tamisées (Tamis AFNOR) à différentes tailles : 1600, 800, 630 et 75 μm .

II.2.2. Analyses immédiates

Elle consiste à déterminer le taux d'humidité, de cendre, de matières volatiles et de carbone fixe. Pour ce faire, l'analyse immédiate est effectuée avec la taille de biomasse de 75 µm.

➤ Taux d'humidité

C'est la quantité d'eau adsorbée par le matériau à la température ambiante. Ce taux est déterminé par le séchage du matériel dans une étuve. A cet effet, un creuset en porcelaine a été porté à l'étuve à 110 °C pendant 2 h puis refroidit dans un dessiccateur. La masse (m) du creuset est pesée. Une masse de 2 g de biomasse (75 µm) est introduite et la masse m_1 est notée puis ils sont placés (creuset + biomasse) à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures afin d'évaporer toute trace d'eau (Maazou et al., 2017). Après refroidissement, la masse m_2 est pesée. Le taux d'humidité est donné par l'équation (25) :

$$(TH\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \dots \dots \dots (22)$$

➤ Matières volatiles (perte au feu)

Le taux de matières volatiles représente le pourcentage de composés carbonés présent dans un charbon actif pouvant se volatiliser sous l'effet de la température (Ekpete et al., 2011). Les matières volatiles ont été obtenues en mettant 1g de biomasse dans un creuset m_3 (masse avant carbonisation) et placé au four à 900 °C pendant 7 min et la masse m_4 (masse après carbonisation) a été notée après refroidissement du creuset (Ndi et al., 2014). L'équation (26) donne le taux de matières volatiles de la biomasse.

$$(MV\%) = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \dots \dots \dots (23)$$

➤ Taux de cendres

Le taux de cendres d'un charbon actif est le pourcentage de matière qui reste quand toute la matière carbonée a été calcinée (Kouadio et al., 2019). Cette cendre est formée des composés inorganiques provenant du matériau de départ ou des agents activant utilisés. Il est déterminé en introduisant 0,10 g de biomasse dans un creuset et la masse m_5 est pesée. L'ensemble est porté au four à 650 °C pendant 3 h puis la masse m_6 a été notée après refroidissement. Le taux de cendres est déterminé selon l'équation (27) :

$$(TC\%) = \frac{m_6}{m_5} \times 100 \dots \dots \dots (24)$$

➤ Le taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe est la fraction de carbone présent dans l'échantillon qui ne s'évapore pas sous l'effet de la température (Pongener et al., 2015). La relation (28) donne taux de carbone fixe :

$$CF\% = 100 - (TH\% + TC\% + MV\%) \dots \dots \dots (25)$$

➤ **Taux de conversion**

Les valeurs du rendement de la préparation du charbon actif sont déterminées par application de la formule :

$$R = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \dots \dots \dots (26)$$

II.2.3. Préparation du charbon actif (CA)

Les coques d'arachides (Car) utilisées dans le cadre de ce travail ont été récupérées dans la région Ouest Cameroun (BAGANTE), à la suite d'une récolte des graines. Cette zone est reconnue productrice d'arachide. Ces coques d'arachides ont été transportées au Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. La caractérisation à l'état naturel consiste à laver à l'eau courante puis à l'eau distillée, ensuite séché au soleil pendant au moins 72 h et à les séparer des impuretés (cailloux, feuilles, etc.). Après broyage, tamisage (taille supérieure à 1,6 mm), 20 g de coques d'arachides ont été prélevées puis imprégnées avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 85 %) au ratio [2:1]. Une fois séché à l'étuve, le matériau subit une carbonisation à la température de 600 °C, 1 h et 10 °C/min de vitesse de chauffe. Après carbonisation, le charbon obtenu est refroidi et lavé puis rincé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage de pH compris entre 6 et 7 puis séché à nouveau à l'étuve à 110 °C durant 24 h. Enfin, le charbon est broyé à l'aide d'un mortier puis tamisé pour homogénéiser la taille des particules. Le protocole expérimental est donné par la Figure 9.

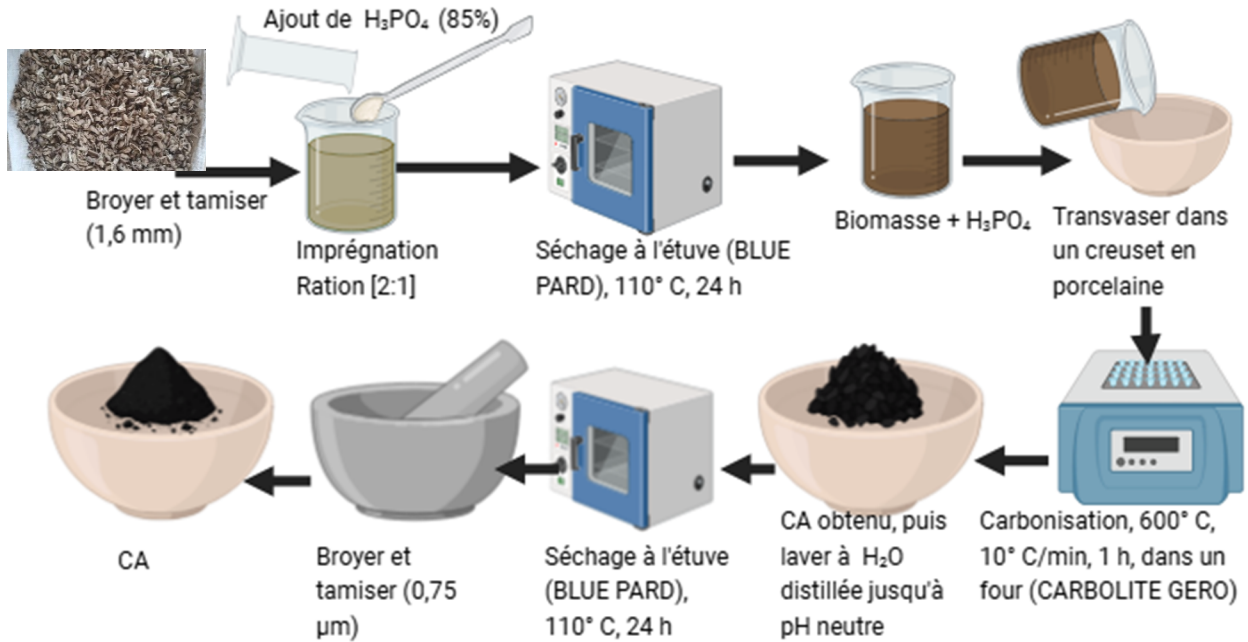
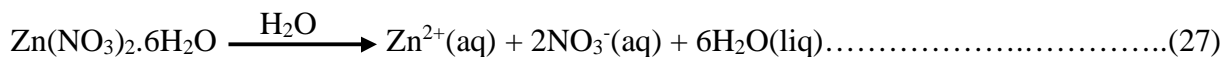


Figure 9: Protocole de préparation du charbon actif issu des coques d’arachides

II.2.4. Synthèse du zinc (II) oxyde (ZnO)

Le ZnO a été synthétisé par précipitation en utilisant du zinc nitrate hexahydraté et de NaOH comme précurseurs (Abbadi, 2024 ; Hamid et al., 2015). Dans ce travail, les cristaux de Zinc nitrate hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et la solution (1 M) de NaOH ont été préparées dans un volume 50 mL de l’eau distillée, respectivement. La solution de NaOH a été lentement ajoutée à une solution de zinc nitrate hexahydraté à température ambiante sous une agitation vigoureuse pendant 2 h. La solution obtenue est séchée dans une étuve à 110 °C pendant 24 h puis calcinée à 600 °C pendant 2 h sous vitesse du chauffage de 10 °C/min. Après l’étape de calcination, nous avons obtenu une poudre blanche correspondant au matériau de Zinc (II) Oxyde (Figure 10). Les équations des réactions en solution conduisant à la formation de Zinc (II) Oxyde sont les suivantes (Belalia, 2022) :

1- Dissolution de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans l’eau



2- Réaction de précipitation lors de l’ajout de NaOH



3- Calcination de $Zn(OH)_2$

600°C, 2h

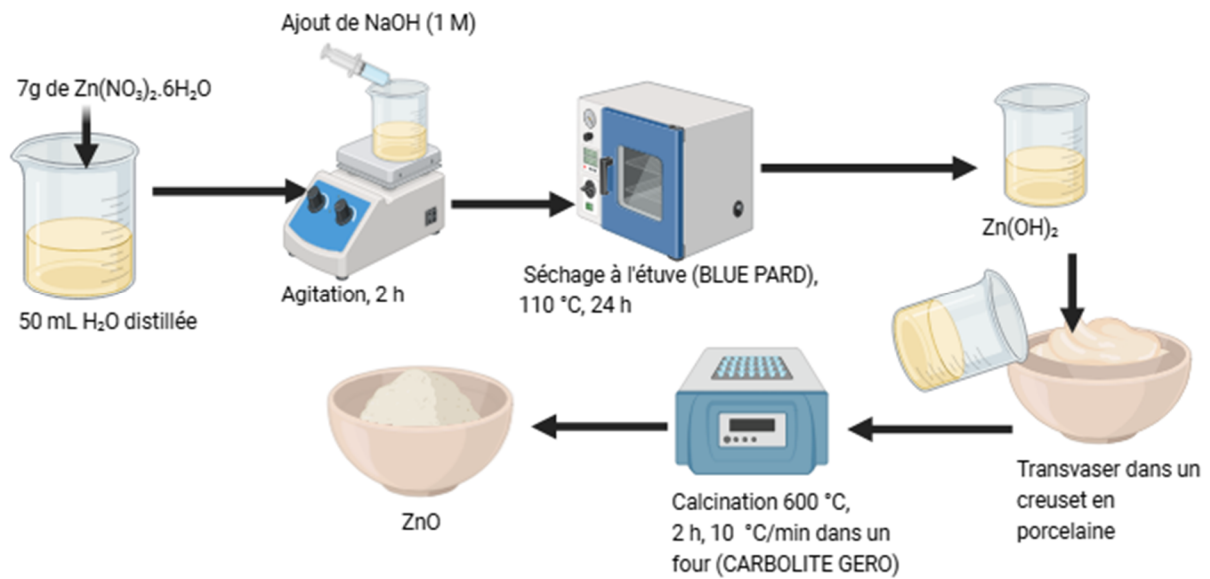
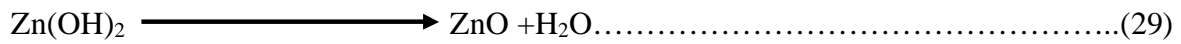


Figure 10: Synthèse de matériau ZnO par précipitation

II.2.5. Synthèse du composite ZnO/CA

Le composite binaire ZnO/charbon actif a été obtenu en dissolvant une masse du charbon actif dans 10 mL de méthanol CH_3OH sous agitation magnétique puis ajouter 1 g du gel de Zn(OH)_2 préparé. Ensuite agité en continu pendant 2 h, puis séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Celui-ci a été calciné au four à 600 °C, à une vitesse de chauffe 10 °C/min, pendant 2 h. Le composite a été désigné par ZnO/xCA, où « x » désigne la proportion en charbon actif utilisé dans la préparation du composite (Sobana and Swaminathan, 2007). La Figure 11 montre le protocole expérimental.

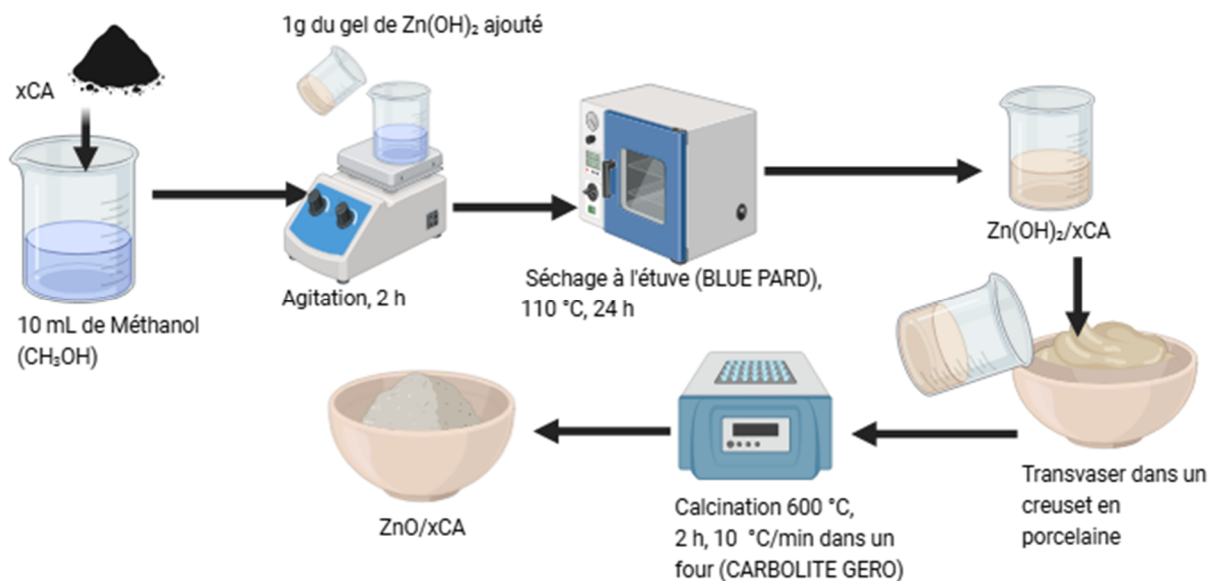


Figure 11: Protocole de synthèse du composite zinc (II) oxyde charbon actif (ZnO/CA)

II.3. MODE DE PREPARATION DES SOLUTIONS

II.3.1. Préparation des solutions (mère et filles) du BM

La solution mère de 1000 mg/L a été préparée en dissolvant 2,44 g du BM de masse molaire 319,85 g/mol dans une fiole jaugée de 2000 mL. La solution obtenue a été complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agitée pendant une heure pour assurer une bonne homogénéité. Les solutions filles de concentrations 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, et 10 mg/L utilisées au cours de cette étude ont été préparées par dilutions successives de la solution mère.

II.3.2. Méthode de dosage du bleu de méthylène

La concentration du Bleu de méthylène en solution aqueuse a été déterminée par spectrophotométrie (utilisant la loi de Lambert- Beer) à la longueur d'onde de 666 nm obtenu après un balayage.

➤ Principe de dosage par spectrophotométrie :

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie est adsorbée par le(s) soluté(s) en solution. L'intensité I de la lumière est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance (A) de la solution de la manière suivante :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots\dots\dots (30)$$

La relation de Beer-Lambert décrit qu'à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance à laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \xi_\lambda l C \dots\dots\dots (31)$$

Où C (mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante, A_λ est l'absorbance ou la densité optique pour une longueur λ ; l (en cm) est la longueur du trajet optique et ξ_λ (en mol/L/cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbant en solution.

II.3.3. Droite d'étalonnage du bleu de méthylène

Nous avons préparé une solution mère de concentration 1000 mg/L, en pesant 2,44 g de poudre de BM que nous avons introduite dans une fiole jaugée de 2 000 mL puis l'on a dissous en ajoutant de l'eau distillée ; ensuite nous avons complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéisé la solution pendant près de 1 h. Les solutions filles de concentrations 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/L ont été obtenues par dilutions successives de la solution mère dans des fioles jaugées de 100 mL. Nous avons par la suite dosé les solutions filles obtenu par

spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre S-23A de marque TECHMEL-TECHMEL USA No S23A13195 (220 V, 50 Hz, 40 W). En solution aqueuse, le BM absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max}=666$ nm). Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du BM à des concentrations connues ont été réalisées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau B1 en Annexe et visibles sur la Figure 12 :

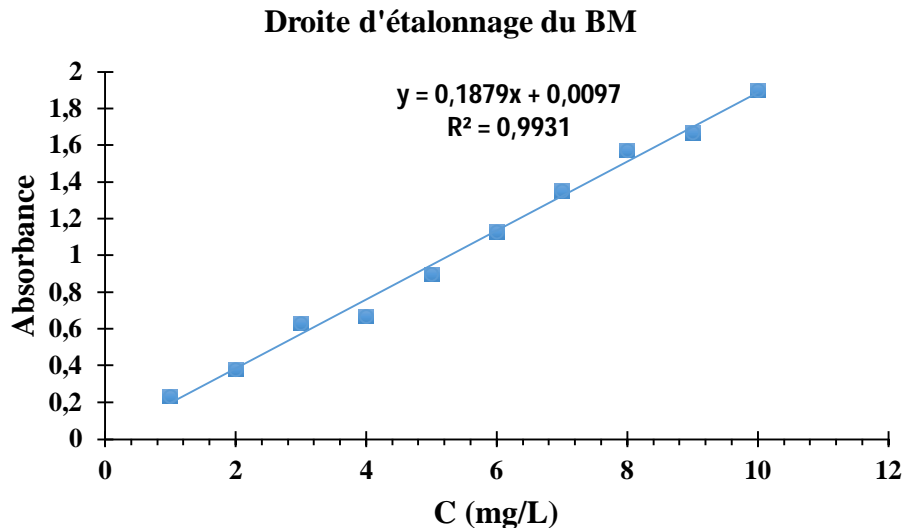


Figure 12:Tracé de la droite d'étalonnage du bleu de méthylène

La courbe ci-dessus (Figure 12) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration.

II.4. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Les matériaux préparés ont été caractérisés par diverses techniques telles que la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, la diffraction aux rayons X, l'indice diiode, l'indice de bleu de méthylène, le pH du point de charge nulle, le dosage Boehm.

II.4.1. Indice diiode (ID)

L'indice diiode est un paramètre fondamental utilisé pour caractériser la performance des matériaux adsorbants. Il donne des informations sur la microporosité (< 2 nm) sur la microstructure et la surface interne des charbons actifs et est défini comme étant le nombre de milligrammes diiode adsorbé par 1 g de charbon actif. L'adsorption de diiode est déterminée en faisant un dosage volumétrique de la solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium penta hydraté de concentration 0,005 N. 30 mL de la solution de diiode (I_2) de concentration 0,02 N ont été mises en contact avec 0,10 g de charbon actif et le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 h puis filtré. 5 mL de ce filtrat est dosé par la

solution de $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré. Le calcul d'indice d'iode s'est fait en appliquant la formule :

$$\text{ID} = \left(\frac{P_0 - P_e}{m_{CA}} \right) \times V \dots\dots\dots (32)$$

Où

P_0 : est la concentration pondérale de la solution de diiode (I_2) expérimenté en (mg/L),

P_e : est la concentration pondérale de diiode (I_2) à l'équilibre expérimenté en (mg/L),

m_{CA} : est la masse de charbon actif en (g),

V : le volume de la solution de thiosulfate de sodium penta hydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à l'équivalence en (mL).

II.4.2. Indice de bleu de méthylène (IBM)

L'indice de bleu de méthylène est le nombre de milligramme de bleu de méthylène adsorbé par 1 g de charbon actif. Elle donne une indication sur l'état d'ouverture des mésopores c'est-à-dire qu'elle donne une information sur la mésoporosité avec 1 g de CA le mélange a été agité pendant 3 h puis filtré. L'indice de bleu de méthylène a été déterminé par le dosage calorimétrique du filtrant obtenu en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 666 nm.

L'indice de bleu de méthylène est donné par la formule suivante :

$$\text{IBM} = \left(\frac{P_0 - P_e}{m_{CA}} \right) \times V \dots\dots\dots (33)$$

Où

P_0 , P_e , sont les concentrations pondérales initiales et finales respectives de bleu de méthylène, V est le volume de la solution et m_{CA} , la masse de charbon actif.

II.4.3. Dosage par la méthode de Boehm du CA

La méthode de Boehm est la plus populaire des méthodes d'analyses chimiques classique pour déterminer le type et la quantité de groupes fonctionnels oxygénés à la surface de charbons actifs. Elle est basée sur la neutralisation sélective des fonctions avec une série de bases de force croissante. Pour la détermination des fonctions de surface acides (carboxylique, Lactonique, phénolique), un volume de 40 mL de chaque solution de concentration 0,10 M, de KHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl ont été introduits dans les différents réacteurs et mis en contact avec 0,10 g d'échantillon de charbon actif. Le dosage de la base en excès a été effectué par une solution de HCl .

Pour la détermination des fonctions de surface basique, 0,10 g de charbon actif a été mis en contact avec 40 mL d'une solution de concentration 0,10 M d'acide chlorhydrique (HCl). Après 72 heures d'agitation, les solutions sont filtrées puis dosées par le HCl (0,10 M) en présence d'un indicateur coloré qui était la phénolphtaléine (pp) sauf la solution de sodium carbonate (Na_2CO_3) où deux indicateurs colorés qui ont été utilisés (phénolphtaléine et méthyl orange). Le dosage de la solution de NaOH (0,10 M) en présence de la phénolphtaléine par HCl (0,10 M) permet de neutraliser les fonctions basiques. Le nombre des fonctions acides sont calculées en considérant que :

- NaOH neutralise les fonctions carboxyliques, lactoniques et phénoliques ;
- Na_2CO_3 neutralise les fonctions carboxyliques et lactoniques ;
- KHCO_3 neutralise les fonctions carboxyliques.

La différence entre les fonctions dosées avec Na_2CO_3 et avec KHCO_3 est supposée des fonctions Lactoniques puis la différence entre les fonctions dosées avec NaOH et celles dosées avec Na_2CO_3 , des fonctions phénoliques.

II.4.4. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PCN})

La détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PCN}) d'un matériau adsorbant revêt une importance capitale, car il révèle le pH auquel la charge nette de surface est neutre. Ce paramètre joue un rôle crucial dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsqu'il y a implication de forces électrostatiques dans les mécanismes. Pour le déterminer, on place préalablement 0,10 g d'adsorbant séché et 40 mL d'une solution de NaCl (0,10 mol/L) dans différents erlenmeyers. Ensuite, on ajuste le pH des solutions de 2 à 11 (pH_i) à l'aide d'un pH-mètre, en utilisant des solutions de NaOH et de HCl à 0,10 mol/L, puis on les agite pendant 72 heures à température ambiante. Après agitation, on filtre les solutions et mesure le pH des filtrats (pH_f). La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) est tracée en fonction du pH_i . Le pH_{PCN} est déterminé en identifiant le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses. C'est le point auquel la charge nette de la surface du matériau est nulle (**Ramya et al., 2018**).

Nous avons utilisé la méthode décrite par (**Faria et al., 2004**) pour déterminer le pH_{PCN} de nos matériaux.

II.4.5. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier est une analyse très importante pour l'étude des groupements fonctionnels à la surface d'un matériau. Elle est basée sur l'absorption

de l'énergie des photons (UV) pour l'excitation des vibrations moléculaires. La partie du spectre la plus riche de vue expérimentales est celle de l'infrarouge moyen dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 2,50 et 25 μm .

II.4.6. Diffraction des rayons X

La DRX renseigne sur la présence des phases cristallines dans le matériau, sa structure cristalline ou amorphe et indirectement renseigne sur la taille des particules grâce à l'équation de Debye-Scherrer (39). Un rayon de radiation $\text{Cu}\alpha$ avec une longueur d'onde d'excitation (λ) de 1,54 Å a été utilisée comme source d'énergie et utilisant l'anticathode. Un filtre à nickel de 0,02 mm d'épaisseur a été placé à l'intérieur du diffractomètre afin de filtrer les rayons optiques diffractés provenant du tungstène. Le diffractogramme obtenu permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques du matériau ; une fois ce domaine repéré, un balayage long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (34)$$

Où

D: la taille moyenne des particules en nm ; K: un facteur géométrique, égal à 0,90 ; λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X ;

La position des pics de diffraction formant la courbe dépend de la distance interréticulaire entre les plans cristallins du matériau (d_{hkl}), de l'angle d'incidence du faisceau de rayon X (Θ), ainsi que de la longueur d'onde des rayons X utilisés (λ). Cette interaction est régie par la loi de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\Theta) \dots \dots \dots (35)$$

II.5. EXPERIENCES DE PHOTOCATALYSE

Dans ce travail, l'expérience de la dégradation du BM s'est effectué dans un photoreacteur, afin d'évaluer la capacité photocatalytique des différents matériaux notamment le ZnO, et les composites ZnO/1%CA, ZnO/5%CA, une masse fixe 0,10 g, a été mélangée avec 100 mL d'une solution du BM de concentration 10 mg/L. Le mélange a été au préalable agité dans l'obscurité pendant 30 min pour établir l'équilibre d'adsorption. À l'aide d'une seringue l'échantillon était tiré de la solution en agitant et filtré avec un filtre de seringue à membrane 0,45 μm afin de déterminer la concentration initiale C_0 pour l'activité photocatalytique. Les expériences de photocatalyse ont été effectuées pendant une durée de 180 min dans une enceinte entièrement isolée dans l'obscurité pour garantir que les flacons étaient complètement irradiés par la lumière

UV (Figure 13). Les échantillons étaient retirés dans un intervalle de 10 min après adsorption préalable de 30 min dans l'obscurité, filtré puis dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de marque Techmel and Techmel USA à la longueur d'onde maximale du BM ($\lambda = 666 \text{ nm}$) afin de déterminer la concentration résiduelle à un temps t donné, noté C_t . Le pourcentage de dégradation a été déterminé par la formule suivante:

$$\%D = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (36)$$

Où C_0 (mg/L) et C_t (mg/L) sont des concentrations initiales et à l'équilibre du BM.

La concentration C_t à l'équilibre a été déterminée à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage du BM : $y = ax + b$

$$C_t = x = \frac{y - b}{a} \dots \dots \dots (37)$$

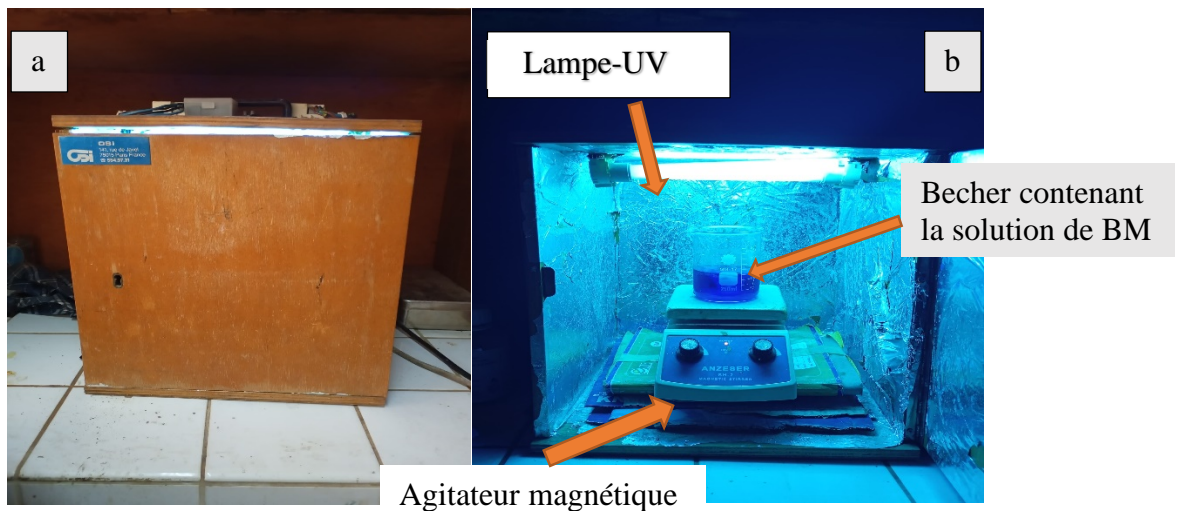


Figure 13: a) Photoreacteur, b) Dispositif interne

II.6. ETUDE D'INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION

L'adsorption a été faite dans un système discontinu ou 0,02 g de charbon actif a été introduit dans un réacteur avec une solution de 20 mL du BM. Le système sera ensuite placé sous agitation magnétique pendant un intervalle de temps connu. Il sera filtré et le filtrant sera analysé à l'aide d'un spectromètre UV/Visible à une longueur d'onde de 666 nm.

II.6.1. Influence du pH

Nous avons 8 réacteurs contenant chacun 20 mL de la solution du BM de concentration 100 mg/L de pH respectifs allant de 5 à 12, puis nous avons introduit 0,02 g de matériau absorbant dans chaque réacteur contenant 20 mL de solution. Les mélanges ont été portés sous agitation

pendant 30 min afin de filtrer et doser au spectrophotomètre UV-Visible. Le pH optimum a été déterminé sur la courbe tracée de

$$Q_t = f(pH) \dots \dots \dots (38)$$

II.6.2. Influence du temps

Nous avons introduit 0,02 g de CA dans douze (12) réacteurs contenant chacun 20 mL de solution de bleu de méthylène de concentration 100 mg/g. Les agitations ont été faites par des agitateurs multipostes pendant 60 min et chaque 5 min, un réacteur est retiré du poste et ainsi de suite jusqu'au dernier. Les différents mélanges ont été ensuite filtrés et chaque filtrat a été dosé par spectrophotométrie UV-Visible. Enfin, les concentrations résiduelles et les quantités adsorbées ont été déterminées. Le temps d'équilibre a été lu sur la courbe :

$$Q_t = f(t) \dots \dots \dots (39)$$

II.6.3. Influence de la masse

Dans six réacteurs contenant chacun 20 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 100 mg/L et dont le pH a été ajusté au pH optimum. Nous avons introduit des masses respectives de 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 et 0,06 g de CA dans chaque réacteur. Après agitation au temps d'équilibre (20 min) et filtration des mélanges. Les filtrats ont été dosés au spectrophotomètre UV-Visible pour la détermination de la masse d'adsorbant à laquelle l'adsorption est maximale, afin de tracer la courbe :

$$Q_t = f(m) \dots \dots \dots (40)$$

II.6.4. Influence de la concentration

Nous avons introduit une masse de 0,20 g de matériaux adsorbants CA dans chacun de six réacteurs contenant de solutions bleu de méthylène de volume 20 mL chacune et de concentrations respectives ; 50 mg/L; 60 mg/L ; 70 mg/L ; 80 mg/L ; 90 mg/L et 100 mg/L, ajustées au pH optimum. L'agitation de chaque mélange a été faite au temps d'équilibre (20 min). Après filtration, les filtrats ont été dosés par le spectrophotomètre UV Visible. La valeur de la concentration où l'adsorption est favorable, a été lue sur cette courbe, afin de tracer la courbe :

$$Q_t = f(C) \dots \dots \dots (41)$$



CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus à l'issue de la préparation et de l'application des matériaux utilisés ; l'interprétation des isothermes et cinétiques d'adsorption en modes batch, la dégradation photocatalytique ainsi que les différents paramètres et la discussion des différents résultats.

III.1. CARACTERISATION DES MATERIAUX

III.1.1. Analyses immédiates des coques d'arachide (*arachis hypogaea*)

L'analyse immédiate fournit un aperçu sur le taux d'humidité, de matière volatile, de cendre et de carbone fixe. Les résultats des analyses immédiates effectuées sont résumés dans le Tableau VII.

Tableau VII: Résultats d'analyses immédiates

Analyses immédiates	Valeurs (%)
Taux d'humidité	6,58
Taux de cendres	5
Taux de matières volatiles	81,30
Taux de carbone fixe	7,12

Les résultats d'analyses immédiates du tableau VII nous montrent un taux d'humidité faible (6,58 %), taux de cendre (5 %). La faible teneur en cendre est une indication d'un matériau carboné de qualité, ce qui rend les charbons actifs potentiellement adaptés à l'élimination des polluants organiques d'une phase aqueuse en raison de leur nature hydrophobe (**Diana et al., 2011**). Cette valeur du taux de cendre 5 % est inférieure à celle (6,66 % et 7,33 %) obtenue par (**Mamane et al., 2016**), avec du charbon actif issue des coques de *Balanite Eagyptiaca* et de *Zizyphus Mauritiana*. Les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxyde métalliques. D'après (**Diarra et al, 2019**) plus le taux de cendre est bas meilleur est le charbon actif. La valeur de la perte au feu ou matières volatiles obtenue sur notre échantillon est très élevée (81,30 %). De telle valeur constitue un bon indicateur pour l'obtention du CA de haut degré de graphitisation, haut pouvoir calorifique et haute quantité de groupes fonctionnels (**Ekpete et al., 2011**). De ce qui précède, nous pouvons noter que les coques d'arachides sont de bonne biomasse pour l'obtention du CA de qualité et de bon rendement.

III.1.2. Indice d'iode et indice de bleu de méthylène du charbon actif (CA)

L'indice diiode (ID) a été utilisé comme critère pour l'évaluation de la microporosité du charbon actif tandis que l'indice de bleu de méthylène (IBM) permet d'évaluer le caractère méso poreux du charbon actif (**Kouotou, 2014**).

Le charbon actif a été préparé aux conditions suivantes : ratio d'imprégnation à l'acide phosphorique [2:1], température de carbonisation 600 °C et temps 1 h. La quantité de l'indice diiode obtenu est de 1224,97 mg/g et celle de l'indice de bleu de méthylène est de 89,93 mg/g. Ce qui implique une microporosité et une mésoporosité développée du charbon actif.

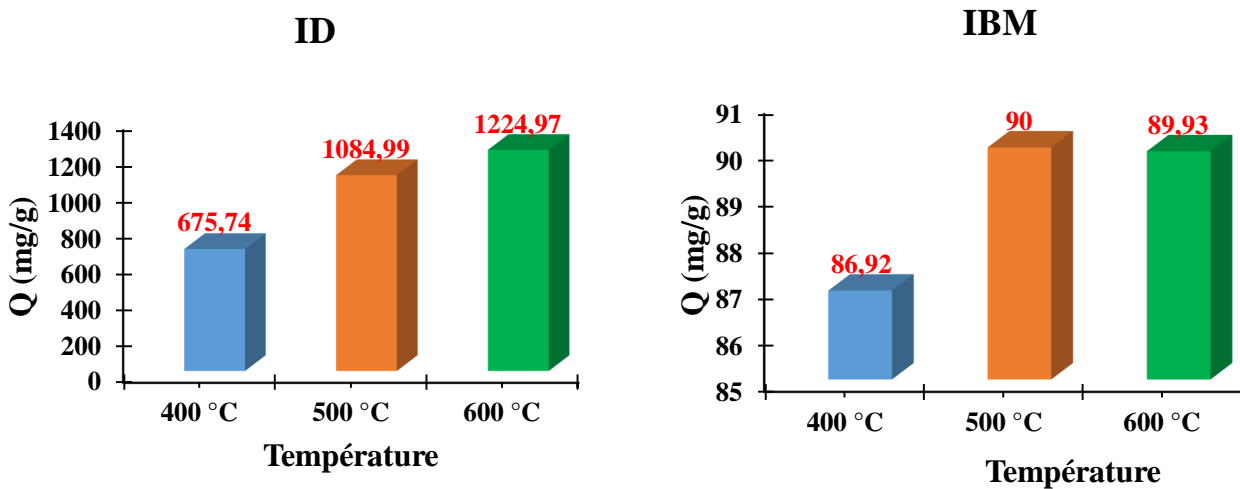


Figure 14: Indice diiode (ID) et indice de bleu de méthylène (IBM)

Les résultats obtenus sur la Figure 14 nous montrent que la quantité adsorbée de l'iode à 600 °C (1224,97 mg/g) est supérieur à celles obtenues à 500 et 400 °C respectivement. Ceci serait expliqué par le faite que l'augmentation de la temperature favoriserait le développement des micropores à la surface de notre matériau (**Gueye, 2015**). De même la quantité adsorbée du BM favoriserait le développement des mésopores avec la température. Ce résultat observé nous permet de dire que l'activation à l'acide phosphorique crée des pores importants dans la structure du matériau carboné, ensuite, l'augmentation de la température aurait pour effet la création de nouveaux pores et l'élargissement des volumes de pores existants. Par conséquent la surface spécifique devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température. D'où nous avons retenus notre matériau optimal à 600°C.

III.1.3. Groupes fonctionnels à la surface du charbon actif

Les quantités des groupements fonctionnels du CA ont été déterminées par dosage Boehm et les données obtenues sont consignées dans le tableau B2 en Annexe et représentées sur la Figure 15.

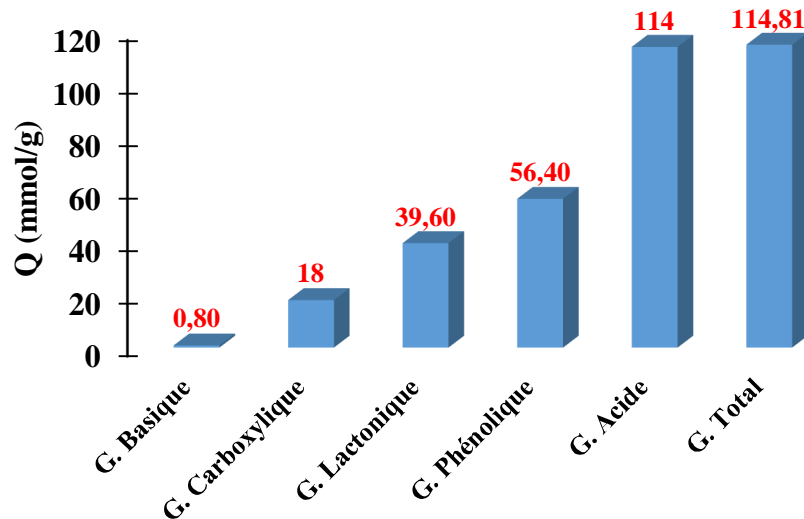


Figure 15: Fonctions chimiques à la surface du CA

La Figure 15 nous montre que le charbon présente des fonctions de surfaces mixtes : acide et basique. Cependant, la présence de groupes acides et basiques sur le charbon actif suggère la possibilité d'adsorber aussi bien des adsorbats anioniques que cationiques (**Bamba et al., 2009**). Les groupements fonctionnels à la surface du charbon actif pourraient trouver leur origine dans les processus d'activation. On constate que la surface du CA est majoritairement constituée de groupements acides avec une quantité de 114 mmol/g tandis que la quantité de groupement basique est de 0,80 mmol/g ceci due à l'utilisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4) lors du processus d'activation qui favorise donc la création de grande quantité de groupements fonctionnels acides à la surface du CA.

Les groupements fonctionnels à la surface du charbon pourraient également, provenir des liaisons entre l'oxygène et les différents atomes présents dans le matériau précurseur : hydrogène, chlore, soufre, azote, etc (**Mamane et al., 2016**).

III.1.4. pH du point de charge nulle des matériaux synthétisés

La Figure 16 présente les résultats obtenus pour les matériaux de CA, ZnO et ZnO/1%CA permettant la détermination du pH_{PCN} :

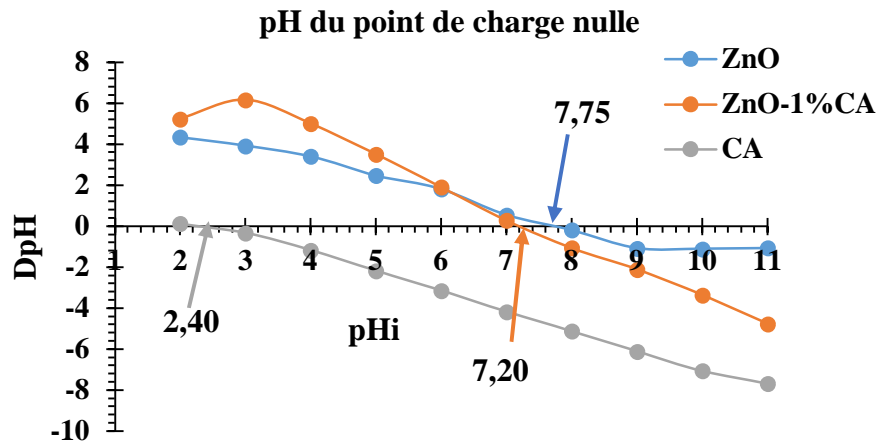


Figure 16: pH du point de charge nulle des différents matériaux synthétisés

Le pH_{PCN} est une propriété liée à l'état d'ionisation du matériau en fonction du pH de la solution. Lorsque le pH de la solution a la même valeur que le pH_{PCN} , le matériau est neutre car les charges de surface sont équilibrées. Si le pH est inférieur au pH_{PCN} , la surface du matériau a une charge globale positive, comme le montrent la réaction ci-dessous :



Cependant, à un pH supérieur à pH_{PCN} le matériau possède une charge globale de surface négative :



Les données recueillies pour la détermination du pH_{PCN} des échantillons synthétisés sont présentées dans le Tableau VIII. Le pH du point de charge nulle du CA est de 2,40, ce qui signifie que les groupements acides sont prédominant à la surface du CA. Ceci en raison de l'activation à l'acide (H_3PO_4). Étant donné que le BM est un polluant cationique à un pH (6,77) supérieur à celui du PCN, il pourra avoir une attraction électrostatique entre l'adsorbant chargé négativement et l'adsorbât chargé positivement (Abbad, 2024).

Le matériau ZnO présente une valeur du pH_{PCN} de 7,75 pour cette étude, ce qui est en accord avec les valeurs du pH_{PCN} généralement rencontrées dans la littérature qui sont voisines de 7,50. En outre, l'association des particules de ZnO avec le CA induit une légère diminution du pH_{PCN} par rapport au matériau ZnO seul ($pH_{PCN} = 7,75$) (Leticia et al., 2008). Ceci montre effectivement que l'interaction pourrait se produire entre la surface du carbone et le ZnO d'où la méthode de synthèse utilisée donne naissance à un matériau possédant à la fois les propriétés des deux matériaux. En effet, l'ajout du CA entraîne une diminution du pH_{PCN} de 7,75 à 7,20.

De plus, ceci est probablement dû au fait que le CA a un caractère acide car il est préparé par l'activation à l'acide (H_3PO_4) alors sa présence au sein du matériau entraîne donc une baisse du pH_{PCN} . Par conséquent, le pH de la solution pour la dégradation photocatalytique du BM devrait être élevé. Étant donné que le BM est un polluant cationique ($pH\ 6,77 < pH_{PCN}\ 7,20\ \text{et}\ 7,75$) alors que la surface du ZnO et ZnO/1%CA serait chargée positivement, dans ce cas il pourra avoir une répulsion électrostatique entre adsorbant/adsorbât. L'on peut conclure que l'élimination accrue du BM serait à pH basique ($pH > PCN$).

Tableau VIII: Valeurs du pH_{PCN} de quelques matériaux synthétisés

Matériaux	pH_{PCN}
CA	2,40
ZnO	7,75
ZnO/1%CA	7,20

III.1.5. Spectres Infra-Rouge à Transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge a été utilisée pour mettre en évidence la présence des liaisons chimiques à la surface des matériaux (Car, CA, ZnO, ZnO/1%CA).

➤ Spectres IRTF des coques d'arachides et du charbon actif

Le spectre IRTF des coques d'arachides et du charbon actif activé à l'acide phosphorique est représenté par la Figure 17.

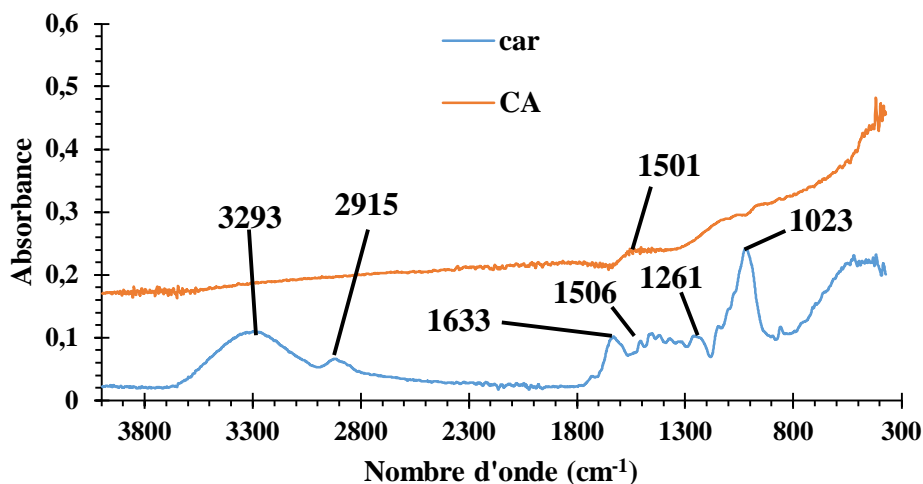


Figure 17: Spectre IRTF des coques d'arachides et du charbon actif

Nous constatons sur la Figure 17 que le spectre des coques d'arachide (Car) a plus de bande d'absorption que celui du charbon actif (CA) car la coque d'arachide est un matériau brut qui contient plusieurs groupes fonctionnels. Les bandes d'adsorption et les groupements fonctionnels sont regroupés dans le Tableau IX.

Tableau IX: Bandes d'absorption et groupements fonctionnels des Car et CA

Echantillons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupes fonctionnels
Car	3293	O-H des phénols ou des alcools
	2915	C-H des alcanes dans la cellulose
	1633	C=O des acides carboxyliques dans l'hémicellulose
	1506-1372	C=C des aromatiques
	1261-1023	C-O des groupes aryles dans la lignine
CA	1501	C=C des aromatiques

La Figure 17 nous montre que le spectre IRTF des coques d'arachides (Car) est différent de celui du charbon actif activé à l'acide phosphorique (CA). Nous remarquons que sur le spectre des Car on a plus de bande d'absorption ce qui signifie qu'il y'a beaucoup de groupements fonctionnels de surfaces dont certains disparaissent sur le spectre du CA. La modification du précurseur avec l'agent activant (H₃PO₄) et la carbonisation ont permis l'élimination des groupes fonctionnels à 3293 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison O-H des phénols ou des alcools, et à 2915 cm⁻¹ attribué à l'étirement de la liaison C-H des alcanes dans la cellulose (Shanshan *et al.*, 2013). La bande d'absorption à 1633 cm⁻¹ est attribuée à la liaison C=O des acides carboxyliques dans l'hémicellulose, la bande située entre 1506-1372 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation C = C des groupes aromatiques (Wu *et al.*, 2020). La bande à 1261 cm⁻¹ correspond à l'étirement de la liaison C-O des alcools, des phénols, des esters ou des éthers (Saka, 2012). Ces différents groupes fonctionnels disparus sont des fonctions de la cellulose et l'hémicellulose qui pourraient être convertis en matières volatiles (taux 81,30%). Selon Gueye, lors de ses travaux de thèse sur le charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour le traitement de l'eau a démontré que la lignine est la principale source de charbon tandis que la cellulose et l'hémicellulose contribuent davantage à la production de matières volatiles (Gueye, 2015). La bande à 1731 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C = O des

cétones, aldéhydes, lactones ou groupes carboxyles. La bande à 1501 cm^{-1} correspond à la vibration de la double liaison C=C des cycles aromatiques (Ajala *et al.*, 2018).

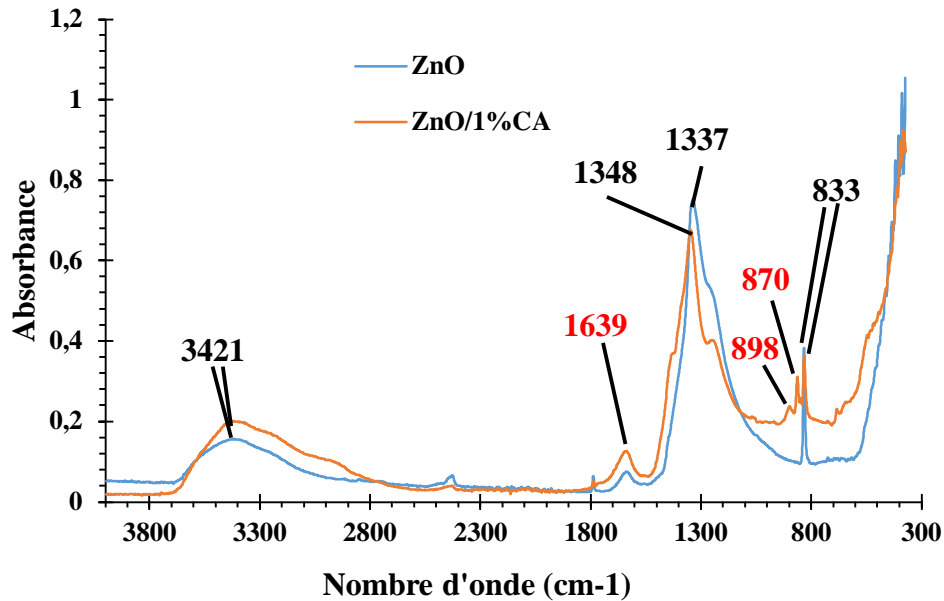


Figure 18: Spectre IR des différents matériaux (ZnO et ZnO/1%CA)

Les analyses de IRTF ont été effectuées pour l'identification des groupes fonctionnels. La Figure 18 nous présente les spectres IRTF de ZnO et ZnO/1%CA dans la gamme de nombre d'ondes de $300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Les bandes d'absorption et les groupements fonctionnels sont regroupés dans le Tableau X.

Tableau X: Bande d'absorption et groupements fonctionnels de matériaux ZnO et ZnO/1%CA

Échantillons	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupes fonctionnels
ZnO	3421	Vibration d'étirement de OH
	1337	Vibration de la liaison N-O
	833	Vibration d'étirement de Zn-O
ZnO/1%CA	3421	Vibration d'étirement de OH
	1639	C=O
	1348	Vibration de la liaison N-O
	898-833	Dédoublement de pic : liaison Zn-O-C

La Figure 18 nous montre que dans le spectre IRTF de ZnO, une large bande a été observée autour de 3421 cm^{-1} traduisant la vibration d'élongation de la liaison O-H de l'eau (H_2O) adsorbée à la surface du catalyseur (Bodke *et al.*, 2018). La bande autour de 1337 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration de la liaison N-O (Rizwan *et al.*, 2009). La bande autour de 833

cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O du catalyseur (Sajid et al., 2024). Dans le spectre IRTF du ZnO/1%CA, nous observons une large bande et plus intense par rapport à celle de ZnO autour de 3421 cm^{-1} indiquant la vibration de la liaison O-H de H_2O . Cette intensité de bande pourrait être due au renforcement de la liaison chimique du CA dans le composite. La bande observée autour de 1639 cm^{-1} est attribuée à la liaison C=O indiquant ainsi la présence de carbone dans le matériau composite lors de réarrangement de la structure du matériau après calcination du composite (Ramya et al., 2018). Ensuite, la bande observée autour de 1348 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration de la liaison N-O (Rizwan et al., 2009). Enfin, la bande observée autour de $898\text{-}833 \text{ cm}^{-1}$ marquant le dédoublement de la bande qui indique la liaison Zn-O-C confirmant ainsi la présence de carbone dans le matériau catalyseur ZnO. Les nouvelles apparitions de bande de 1639 , 898 et 870 cm^{-1} montrent la nouvelle liaison chimique dans le matériau, ce qui prouve effectivement que le matériau obtenu est un composite ZnO/CA (Cruz et al., 2018), ce qui n'est pas le cas dans un matériau hybride ZnO/@CA (Muthirulan et al., 2013).

III.1.6. Diffraction des Rayons X des matériaux synthésés

La structure et les phases cristallines des matériaux ont été déterminées par l'étude des diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons-X sur les matériaux photocatalyseurs ZnO et ZnO/1%CA. Cette analyse a permis de montrer l'influence de chaque étape de synthèse sur la morphologie et la cristallisation des matériaux. La Figure 19 montre les résultats des diffractogrammes obtenus pour les différents matériaux :

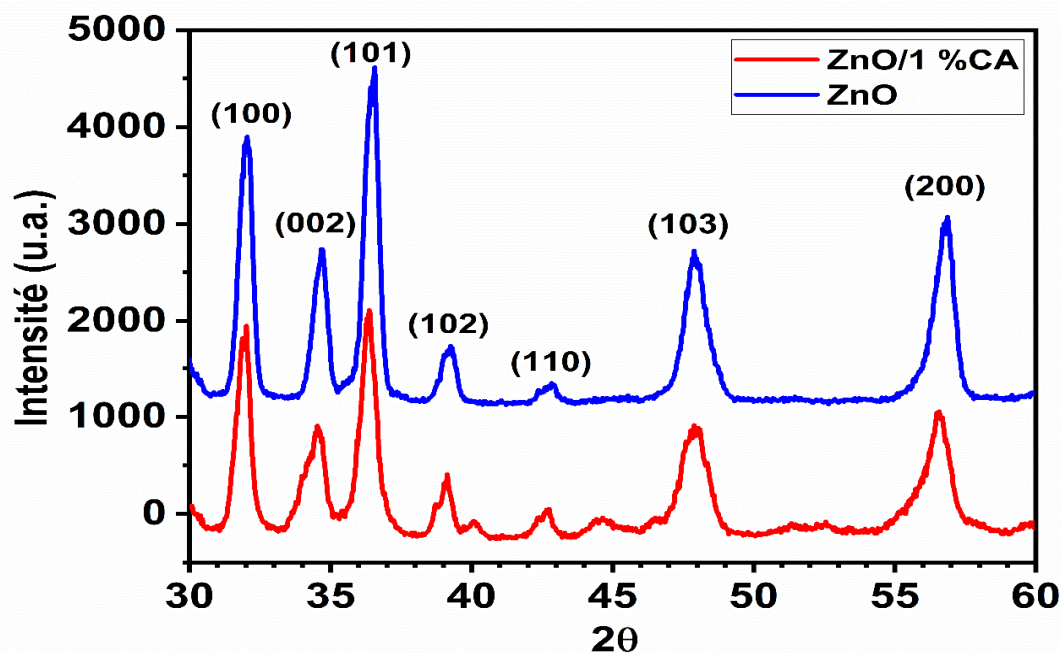


Figure 19: Diffractogrammes de ZnO et de ZnO/1%CA superposé.

La Figure 19 représente les diffractogrammes de ZnO et de ZnO/1%CA. Les pics de ZnO à $2\theta = 31,77^\circ; 34,42^\circ; 36,25^\circ; 39,15^\circ; 42,55^\circ; 48,05^\circ; 56,60^\circ$; sont attribués aux plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) représentent les phases cristallines (forme wurtzite) du ZnO conformément à la fiche JCPDS N° 361451 représentée par le Tableau D en Annexe. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Boutra, sur contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants, qui confirme que le ZnO a une forme wurtzite la plus stable (**Boutra, 2019 ; Mohamed et al., 2019**).

Les intensités plus élevées et une largeur spectrale plus étroite des pics de ZnO, affirment que les produits obtenus ont une bonne cristallinité (**Sushan et al., 2024 ; Rizwan et al., 2009**).

Le diffractogramme de DRX relatif au ZnO/1%CA a montré des pics de diffractogramme de faible intensité qui pourrait être dû à un réarrangement structural dans le composé. Ceci étant dit que le charbon actif du fait de sa structure amorphe vient légèrement influencer sur la cristallinité du matériau d'où la diminution de l'intensité des pics cristallins du ZnO dans le composite sans toutes fois modifier la structure intrinsèque de ce dernier (**Rizwan et al., 2009**). Ce qui est en accord avec les résultats du spectre IRTF (Figure 18). Il est également à noter qu'aucun autre pic d'impureté, tel que Zn, ZnO₂ et ZnCO₃ ; n'a été observé dans les deux matériaux, suggérant que la composition du matériau ci-dessus était uniquement de ZnO et de ZnO/1%CA. Ce résultat s'aligne sur les recherches référencées, (**Abdullah and Abdullah, 2024 ; Hakima, 2017**).

III.3. ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES COMPOSITES BINAIRES ZnO/1%CA et ZnO/5%CA SOUS IRRADIATION UV

Les performances photocatalytiques des différents catalyseurs ont été évaluées par dégradation du BM en solution aqueuse sous rayonnement UV-A (60 W/m^2 , $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$) en mettant 100 mg de catalyseur ($C = 1 \text{ g/L}$) dans 100 mL d'une solution du BM ($C = 10 \text{ mg/L}$). Les concentrations en BM ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à $\lambda_{\text{max}} = 666 \text{ nm}$. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés par filtration. La figure 26 (a et b) présentent les cinétiques de dégradations (C/C_0) en fonction du temps d'irradiation et le pourcentage de dégradation photocatalytiques (ZnO, ZnO/1%CA et ZnO/5%CA). ZnO a été utilisé comme catalyseur de référence par rapport aux composites ZnO/1%CA et ZnO/5%CA. L'équilibre d'adsorption a été réalisé pour chaque matériau dans l'obscurité pendant 30 minutes, ensuite la solution était irradiée durant 180 min. Les solutions du BM ont également été irradiées sans photocatalyseur pendant 180 min afin d'évaluer la réaction de photolyse du BM. Les données dans le Tableau C1 en Annexe.

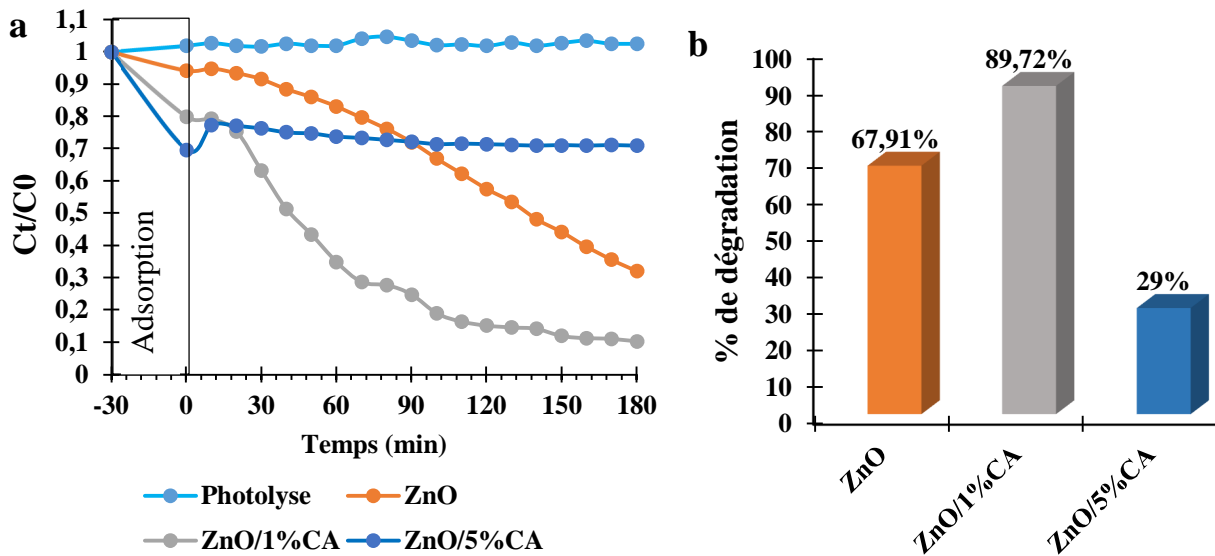


Figure 20: (a) Photolyse et photocatalyse du BM par des matériaux (ZnO, ZnO/1%CA, ZnO/5%CA), (b) Pourcentage de dégradation du BM, (pH constant ; m=100 mg ; 10 mg/L de concentration).

La Figure 20a montre qu'aucune réaction de photolyse ne s'est produite du fait de la non absorption des radiations émises par la lampe. La dégradation du BM dépend alors dans ce cas uniquement de la performance photocatalytique du matériau. L'efficacité photocatalytique du composite ZnO/1%CA peut s'expliquer de différentes manières.

Premièrement, la taille des particules du ZnO au sein du composite (à 1% de charbon actif) était inférieure à celle du ZnO pur (résultats de la DRX). La diminution de la taille des particules peut raccourcir le temps nécessaire aux paires électron/trou pour atteindre la surface de l'échantillon, ce qui réduit efficacement les charges de recombinaison et augmente le taux de réduction ou d'oxydation, améliorant ainsi les performances photocatalytiques globales du matériau composite (Vinayagam et al., 2018).

Deuxièmement, il est bien connu que la réaction photocatalytique est une réaction de surface. Ainsi, une grande surface est généralement bénéfique pour les réactions photocatalytiques car elle peut fournir plus de sites d'adsorption et de centres de réaction photocatalytiques (He et al., 2010).

Troisièmement, ZnO combiné au CA pourrait conserver efficacement sa structure mésoporeuse, ce qui favorise la bonne diffusion des molécules organiques dans sa structure, et se traduit par une activité photocatalytique élevée. De plus, il a été rapporté que les molécules

organiques ont une adsorption plus facile à la surface du ZnO en présence du CA (**Sobana et al., 2007**).

Par contre, la faible dégradation du BM par le matériau ZnO/5%CA peut s'expliquer par le fait que l'augmentation en pourcentage du CA favoriserait les propriétés d'adsorption au détriment des propriétés photocatalytiques (**Vinayagam et al., 2018**). Parmi les ratios préparés, ZnO/1%CA présente l'activité photocatalytique la plus élevée, ainsi sera le matériau de choix pour la suite de ce travail.

III.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du bleu de méthylène.

Afin de trouver les paramètres optimums de la dégradation photocatalytique du polluant étudié en présence d'une suspension du ZnO et de ZnO/1%CA, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du BM. Ces paramètres sont : la masse en photocatalyseur, la concentration initiale en polluant et le pH de la solution.

➤ Influence de la masse de matériaux photocatalyseurs

Comme dans tout procédé catalytique, il est nécessaire de connaître la masse optimale en photocatalyseur afin d'avoir une efficacité optimum. Pour cela, nous avons fait varier la masse en photocatalyseur ZnO et ZnO/1%CA de 0,10 g; 0,30 g et 0,50 g, pour une concentration initiale en polluant de 10 mg/L à pH libre. Les résultats sont représentés par la Figure 21.

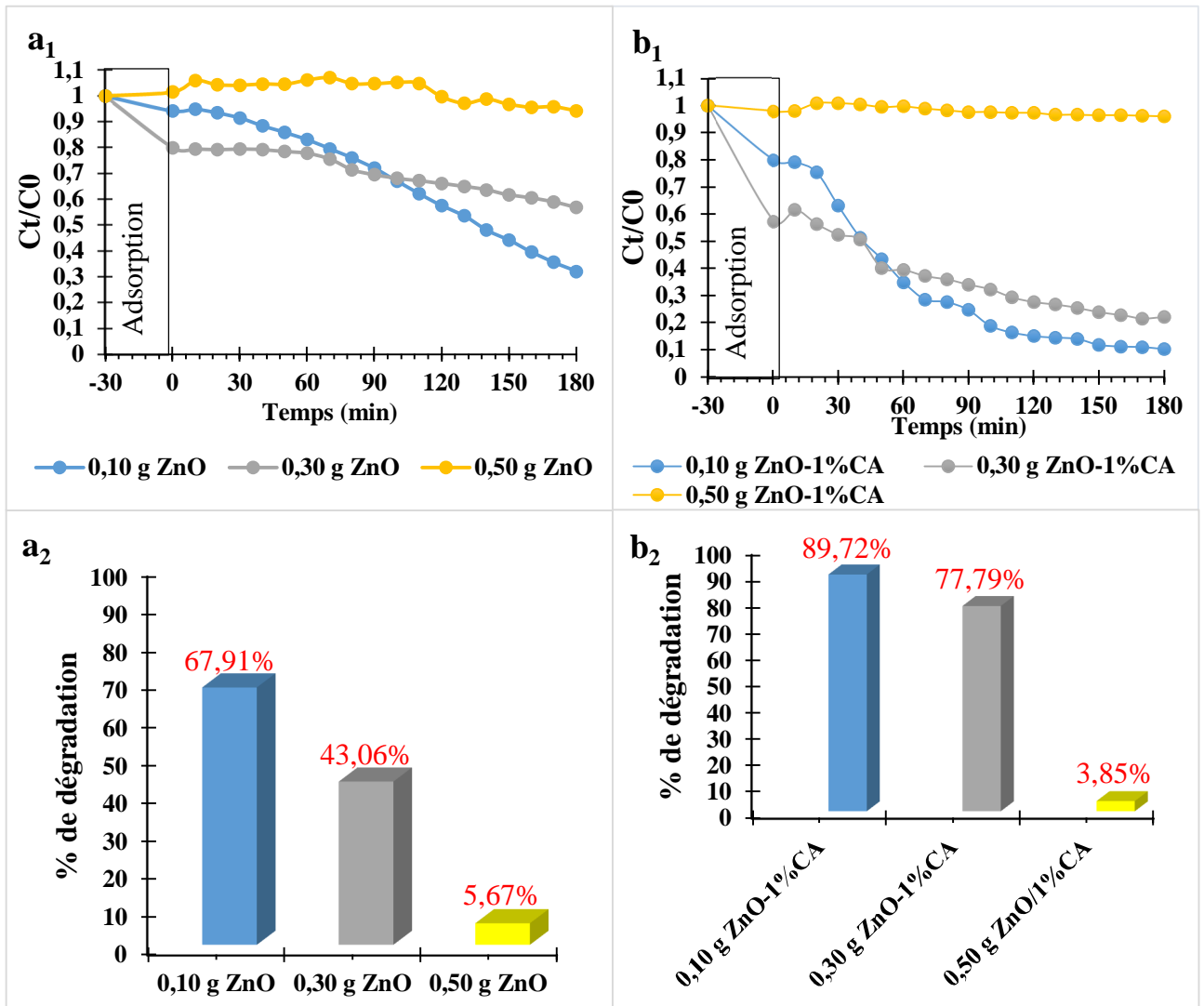


Figure 21: (a1) Variation de la masse du ZnO ; (b1) Variation de la masse de ZnO/1%CA ; (a2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1%CA.

Les résultats illustrés sur la Figure 21, montrent que l'efficacité de dégradation est influencée par l'augmentation de la masse des matériaux photocatalyseurs (ZnO et ZnO/1%CA). L'augmentation des masses provoquent la réduction de l'efficacité de dégradation. Cette réduction serait causée par l'effet d'écran résultant de l'opacité de la solution suite à la forte concentration en masse des matériaux dans la solution aqueuse. Ainsi cette situation inhibe la pénétration du rayonnement dans la solution à traiter qui est essentiel à la réaction photocatalytique (Suhila et al., 2020 ; Kian et al., 2016).

Pour ce faire, 0,10 g de matériaux (ZnO et ZnO/1%CA) est la masse optimale pour dégrader significativement le BM, d'où le choix est porté pour la suite de l'étude.

➤ **Influence de la concentration du BM (pH constant, masse constante)**

L'influence de la concentration initiale du colorant BM sur l'efficacité de la dégradation a été étudié en faisant varier la concentration du BM à 5, 10 et 15 mg/L tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats sont représentés par la Figure 22.

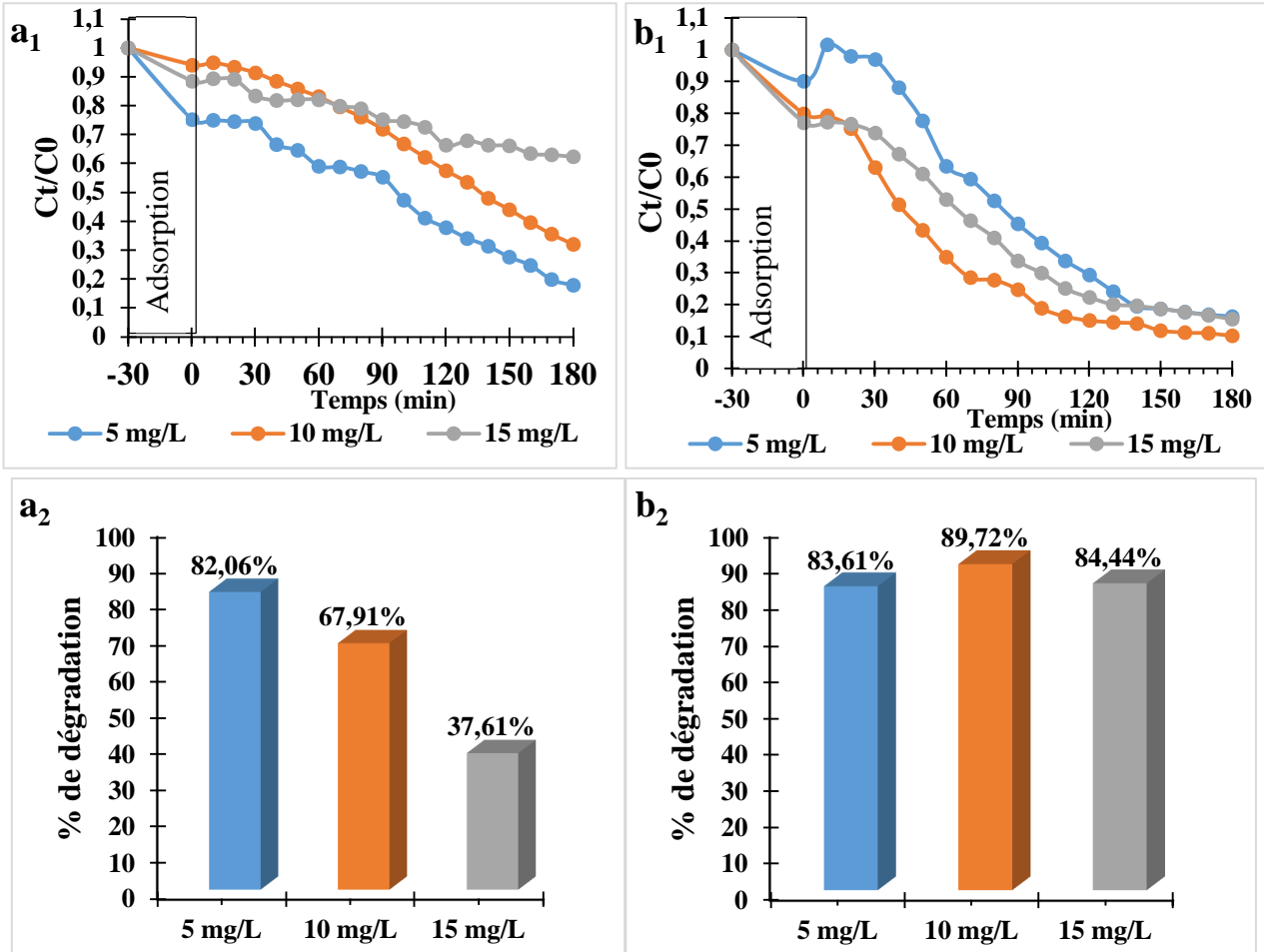


Figure 22: (a1) Variation de la concentration du BM pour ZnO ; (b1) Variation de la concentration du BM pour ZnO/1%CA; (a2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1%CA, (pH libre, m = 0,10 g).

Les résultats obtenus sur la Figure 22 nous montrent que, le pourcentage de dégradation du BM diminue avec l'augmentation de sa concentration pour le catalyseur ZnO suivant la décroissance 5 mg/L (82.06%) > 10 mg/L (67.91) > 15 mg/L (37.61%) respectivement après 180 min d'irradiation. Ceci pourrait être dû à : (i) la diminution de la concentration des radicaux libres provoquée par l'occupation importante de la surface du catalyseur par les molécules des polluants, et (ii) l'apparition de l'effet écran, réduisant la pénétration du rayonnement nécessaire à la photo-activation du catalyseur. Cela explique pourquoi le processus photocatalytique est généralement plus approprié pour les faibles concentrations (Abadi, 2024 ; Mohammad et

al., 2024 ; **Simon et al.**, 2008). Dans ce cas, le meilleur taux de dégradation de 82,06% est obtenu pour la concentration de 5 mg/L par ZnO pour une durée d'irradiation de 180 min. Ce résultat est en accord avec les travaux de (**Boutra, 2019**). On peut donc conclure que plus la concentration initiale en polluant est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber les radiations photogénérées est faible.

Par ailleurs, le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration pour le matériau composite (ZnO/1%CA). Pour la même durée de traitement, 83,61, 89,72 et 84,44 % d'élimination sont obtenus respectivement pour les concentrations de 5, 10 et 15 mg/L. Ceci peut être expliqué par : l'ajout de 1% du CA fait considérablement croître la capacité catalytique du ZnO ; ensuite permet d'une part la réduction de sa bande gap qui accélère le transfert des porteurs de charge ce qui favorise la production rapide des radicaux libres qui dégradent le BM en plus petites molécules et d'autre part améliore la dispersion du photocatalyseur dans la suspension en prévenant le phénomène d'agglomération (**Akhiruddin et al.**, 2021). Il est possible que l'élimination totale nécessite un temps plus long.

L'efficacité plus élevée de ZnO/1%CA est due à son effet synergique. On peut conclure que l'utilisation du ZnO/1%CA s'avère plus efficace pour la dégradation du BM.

➤ **Influence du pH de la solution du BM**

Le pH joue un rôle essentiel dans les caractéristiques des colorants et les mécanismes réactionnels de la dégradation photocatalytique des colorants. Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique du BM en présence de matériaux ZnO et ZnO/1%CA, nous avons choisi trois solutions de pH 3, 6 et 9. Ces valeurs sont ajustées par addition de l'acide chlorhydrique (HCl 0,10 M) et de sodium hydroxyde (NaOH 0,10 M) tout en gardant la concentration (10 mg/L) du polluant et la température du milieu. Les résultats sont représentés par la Figure 23

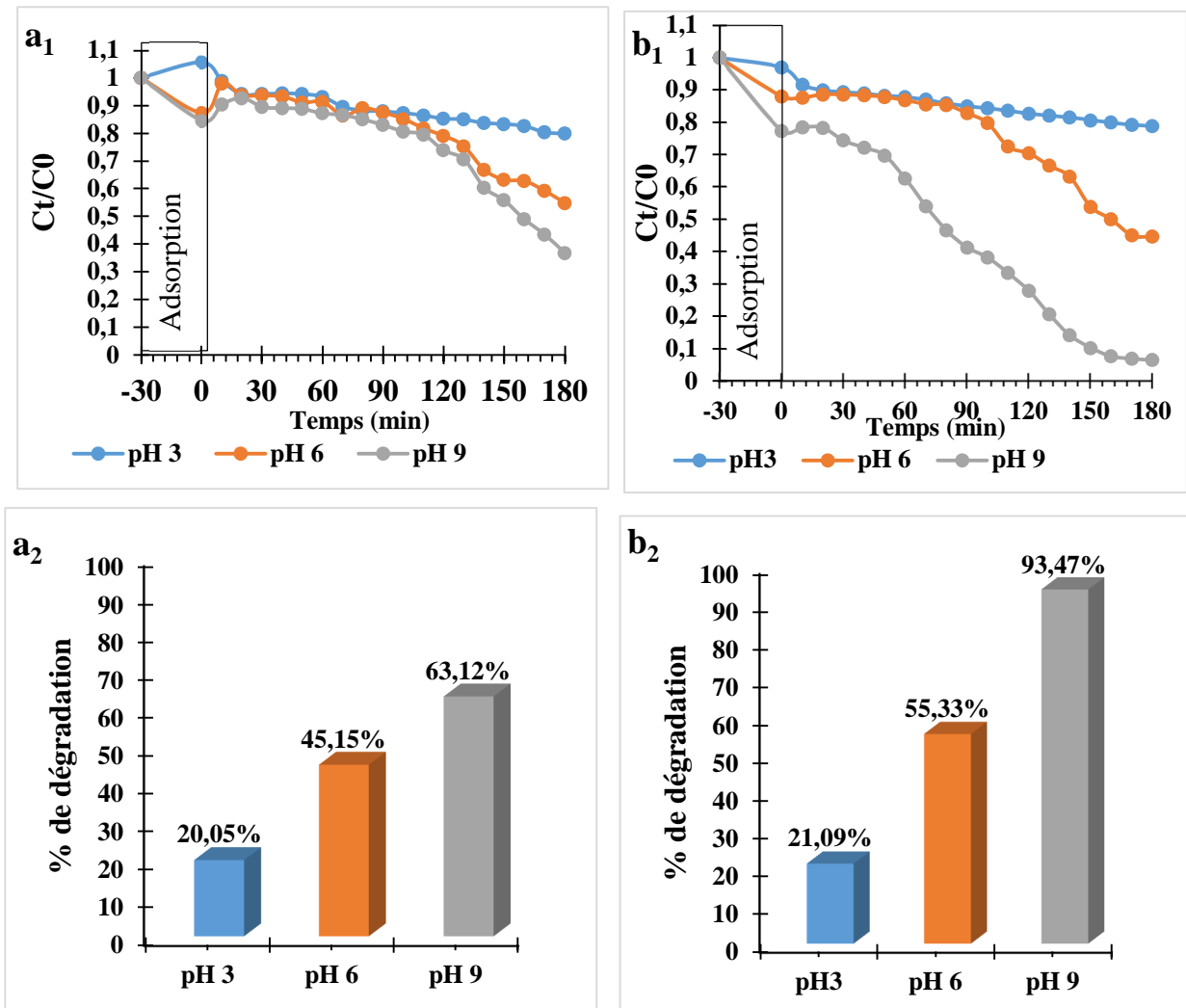


Figure 23: (a1) variation du pH pour ZnO, (b1) Variation du pH pour ZnO/1%CA, (a2) pourcentage de dégradation du BM pour ZnO et (b2) Pourcentage de dégradation du BM pour ZnO/1%CA, ($m=0,10$ g ; 10 mg/L de concentration).

Les résultats obtenus montrent clairement que la dégradation photocatalytique du BM est bien dépendante du pH. Le pourcentage de dégradation du polluant augmente avec le pH, ce qui est en accord avec les résultats de caractérisation du pH_{PCN} obtenu ci haut (Figure 16) (pH_{PCN} (ZnO)= 7,75 et pH_{PCN} (ZnO/1%CA) = 7,20), lors que le pH est supérieur au pH_{PCN} alors la surface du matériau est chargée négativement (voir équation 43). Ceci s'explique par le fait qu'à pH 9 la surface du catalyseur est basique ce qui facilite le contact avec le BM chargé positivement d'où l'adsorption suivi de la dégradation (Suhila et al., 2020 ; Sobana et al., 2007). Par contre, faible pourcentage de dégradation est obtenu à pH 3, ce qui peut s'expliquer par du fait que $pH < pH_{PCN}$, la surface du matériau est chargée positivement, par conséquent les interaction répulsives colorant/matériau seraient probables. Il a été rapporté

que certains photocatalyseurs tels que le ZnO peuvent se dissoudre à un pH plus bas, ce qui diminue la dégradation du MB (Mauro et al., 2017). Dans ce cas, l'on peut conclure que la photodégradation du MB pourrait être adaptée au pH basique.

III.2. ETUDE D'ADSORPTION EN MODE BATCH AVEC CHARBON ACTIF

III.2.1. Influence du pH

Le pH de la solution initiale est un facteur d'impact important pour le processus d'adsorption. Étant donné que l'ion hydrogène et l'ion hydroxyle sont adsorbés assez facilement, l'adsorption d'autres ions peut donc être affectée par le pH de la solution. Il était nécessaire de discuter de l'effet du pH sur l'adsorption du BM. Dans ce travail le pH a été varié entre 5 et 12 en utilisant 100 mg/L de concentration initiale du BM et une masse de 0,02 g du charbon actif. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau B3 en Annexe et représentés par la Figure 24.

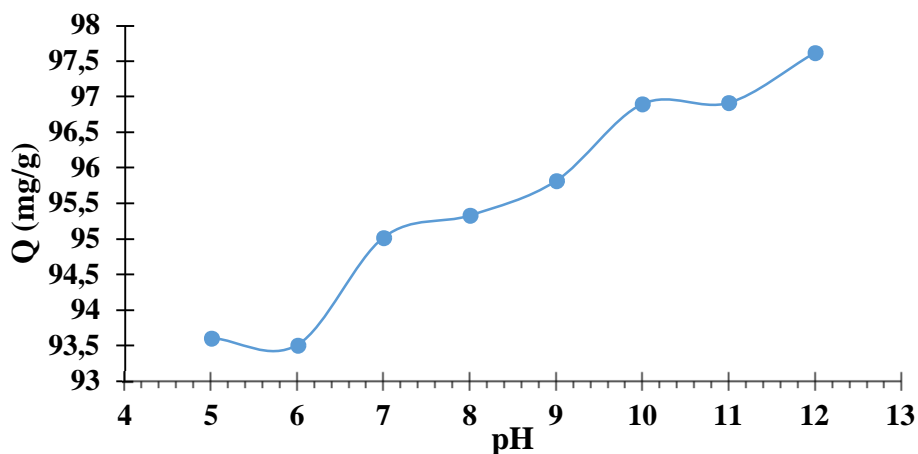


Figure 24: Quantité du BM adsorbée en fonction du pH

La Figure 24 montre l'évolution de la capacité d'élimination du BM en fonction de la variation du pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Le meilleur rendement est obtenu à partir d'un pH 12 notamment pour le CA ce qui est en parfait accord avec les résultats du pH_{PCN} . Étant donné que le BM est un polluant cationique à un pH (6,77) supérieur à celui du pH_{PCN} du CA (2,40) qui montre que la surface du CA est chargée négativement, il pourra avoir une attraction électrostatique entre l'adsorbant chargé négativement et l'adsorbât chargé positivement (Han et al., 2011).

III.2.2. Influence du temps de contact

L'adsorption du BM d'une solution aqueuse de concentration initiale 100 mg/L réalisée sur 0,02 g de CA; et pour des temps d'agitation croissants, nous avons obtenu les résultats suivants consignés dans le Tableau B4 en Annexe et représenté par la Figure 25.

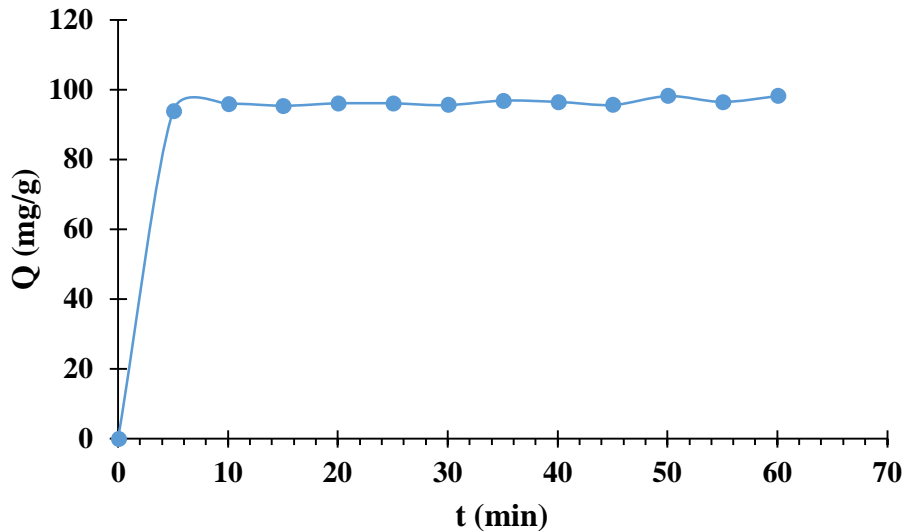


Figure 25: L'influence du temps de contact sur l'adsorption du BM

De cette figure, il ressort que l'adsorption du BM par le CA est rapide pendant les cinq premières minutes pour vite atteindre l'équilibre à 10 min avec quantité maximale adsorbée qui est de 96,14 mg/g pour le CA. La vitesse d'adsorption de la première phase peut s'expliquer par le fait qu'au début du phénomène, il y a un grand nombre de sites d'adsorption vacants disponibles à la surface du matériau et donc facilement accessibles au début du processus ; ceci pourrait aussi être attribué au gradient de concentration élevé de l'adsorbat au sein de la solution (**Robati, 2013**). Une fois que les molécules du BM se fixent sur les sites d'adsorption, ils obstruent les pores, ce qui conduit à ralentissement de la vitesse d'adsorption, d'où l'établissement de l'équilibre. En plus de cela, il s'établit une répulsion électrostatique entre les molécules du BM et la surface de l'adsorbant (**Mall et al., 2006**). L'adsorption est rapide parce que les molécules du BM sont adsorbées à la surface extérieure du CA pour la plupart comme l'ont démontré les travaux de (**Yao et al., 2014**). Ce résultat est en accord avec ceux référencés dans la littérature (**Lounici and Laredj, 2017 ; Zing et al., 2016**).

III.2.3. Influence de la masse du CA

Nous avons évalué l'influence de la masse d'adsorbant en faisant varier cette dernière de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 et 0,06 g pour CA, dans les mêmes conditions ci-dessus. Les valeurs des quantités adsorbées sont données par le Tableau B5 en Annexe et représentées par la Figure 26.

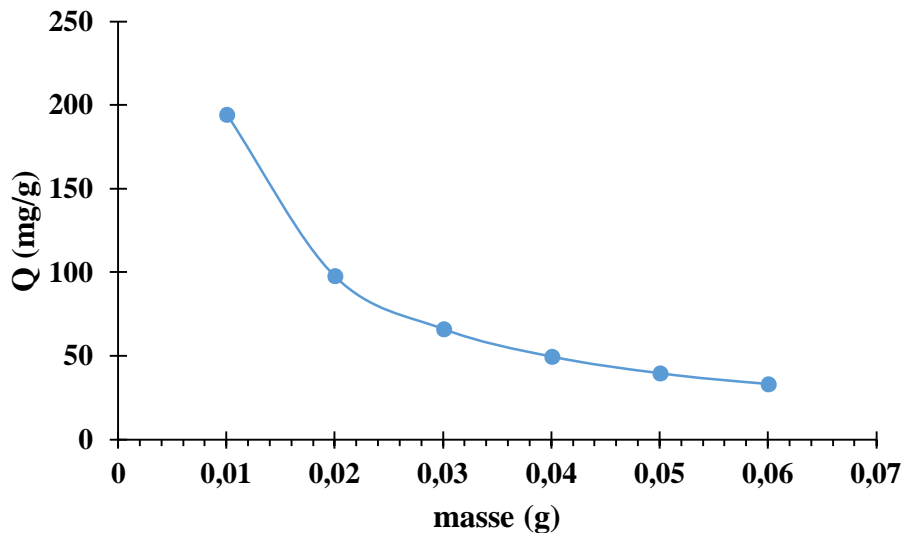


Figure 26: L'influence de la masse du CA sur l'adsorption du BM

La figure 26 montre que la quantité adsorbée du BM diminue avec l'augmentation de la masse du CA. On observe également que la masse optimale pour la rétention du BM est de 0.01 g. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la masse des matériaux entraîne une croissance des interactions électrostatiques entre les particules de l'adsorbant qui conduit à la désorption des molécules du polluant des sites étroits de l'adsorbant, entraînant ainsi une agglomération ou encore chevauchement des particules de l'adsorbant (formation des agrégats) (Gueye, 2015) ; il y a donc diminution de la surface de contact (par le fait que des sites actifs du matériau deviennent masqués) et augmentation du chemin de diffusion des molécules du BM vis-à-vis des sites actifs. Il est aussi à noter qu'à concentration en BM constant, l'augmentation de la masse en adsorbant entraîne une importante quantité de sites vacants lorsque l'équilibre est atteint (Zhao et al., 2013). Ce résultat s'aligne aux travaux de (Abega, 2019). Gueye, affirme que, l'accroissement de la masse d'adsorbant entraîne celle de la surface de contact, et donc du nombre de sites d'adsorption provoquant ainsi l'augmentation de la rétention des molécules du BM (Gueye, 2015).

III.2.4. Influence de la concentration du BM

L'étude de l'influence de la concentration initiale d'adsorbats a été faite en variant la concentration de 50 mg/L à 100 mg/L, pendant un temps d'équilibre de 20 minutes, avec une masse de 0,02 g de CA, au pH optimal de 12. Les résultats ont été consignés dans le Tableau B6 en Annexe et représentés par la Figure 27.

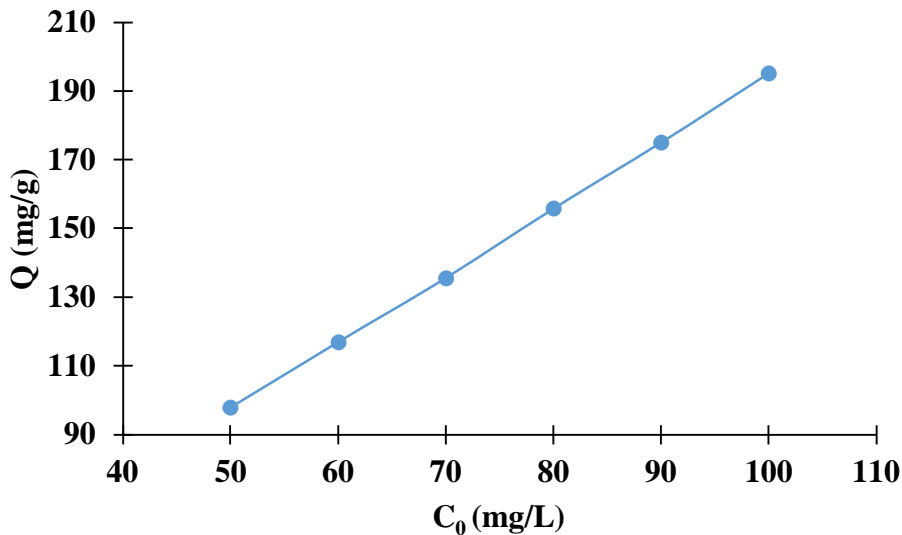


Figure 27: L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM

L'étude de l'influence du BM à différentes concentrations initiales montre que la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant croît avec l'augmentation de la concentration initiale en BM de 97,91 à 195,23 mg/g respectivement pour le CA. Ce phénomène est attribué au fait que l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat induit une augmentation de la force motrice (connu sous le nom de « driving force » en anglais) à cause du gradient de concentration élevée qui permet de vaincre la résistance du transfert de masse des molécules de BM de la solution à la surface du matériau (Kouoh et al., 2015). L'augmentation de concentration initiale en adsorbat fait également accroître le nombre de collision entre les particules des adsorbants et les molécules de BM, et donc, facilite la diffusion de l'adsorbat dans les pores du matériau. Ce résultat est en accord avec les travaux de thèse de (Abega, 2019).

III.2.5. Etude de la modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude du système (adsorbant-adsorbat) à l'équilibre, à différentes concentrations initiales en BM et à température ambiante donne les valeurs des constantes obtenues à partir des modèles d'isothermes d'adsorption en mode batch consignées dans le Tableau XI et représentées par la Figure 28.

Tableau XI: Constantes de Langmuir, Freundlich, D-K-R, Redlich-Peterson, Sips et Temkin

Modèles	Paramètres	CA
Langmuir	R²	0,95
	K _L (L/mg)	0,17
	Q _m (mg/g)	584,38
	R _L	0,16
	χ ²	8,37
	RMSE	16,07
Freundlich	R²	0,95
	K _F (L/mg)	88,54
	1/n	0,75
	χ ²	7,73
	RMSE	15,63
D-K-R	R²	0,78
	K _{ad} (mol ² .J ²)	0,00086
	Q (mg/g)	336,58
	E (KJ/mol)	24,05
	χ ²	9,17
Redlich-Peterson	R²	0,98
	α	67,80
	β	0,08
	g	0
	χ ²	13,39
	RMSE	19,94
Sips	R²	0,99
	K _s	0,00015
	Q (mg/g)	574158,35
	n	0,75
	χ ²	7,72
Temkin	R²	0,78
	A _T (L/g)	2,56
	B _T (kJ/mol)	26,76
	χ ²	9,31
	RMSE	19,05

Les résultats présentés dans le Tableau XI, montrent que le modèle de Sips est le mieux adapté pour décrire le processus d'adsorption du BM sur CA, au regard de son coefficient de corrélation élevé respectivement de 0,99. Ainsi, avec une valeur de l'exposant d'hétérogénéité égale à 0,75 différent de l'unité nous montre que le processus d'adsorption peut se faire sur surface hétérogène.

Le modèle de Langmuir dont la valeur du facteur de séparation R_L est comprise entre 0 et 1 montre que l'adsorption du BM est favorable sur CA (Kouotou et al., 2013). En outre, la valeur de la constante de Langmuir très faible $K_L=0,17 \text{ L.mg}^{-1}$ indique une affinité assez faible de la molécule du colorant BM vis-à-vis de la surface du CA (Abéga et al.,2015 ; Lekene et al.,2015).

La valeur de la constante $0 < 1/n < 1$ du modèle de Freundlich, montre que l'adsorption est favorable et s'effectue sur la surface hétérogène (kwaju et al 2015 ; Ketcha et al., 2009).

Les modèles de Dubinin-Kaganer-Radushkevich et de Temkin quant à eux, expliquent la nature des interactions entre adsorbant et adsorbé en donnant l'information énergétique sur le processus d'adsorption. Le modèle de D-K R dont l'énergie moyenne d'adsorption E vaut 24,05 kJ/mol ($< 40 \text{ KJ/mol}$) montre que nous sommes en présence d'un phénomène de physisorption.

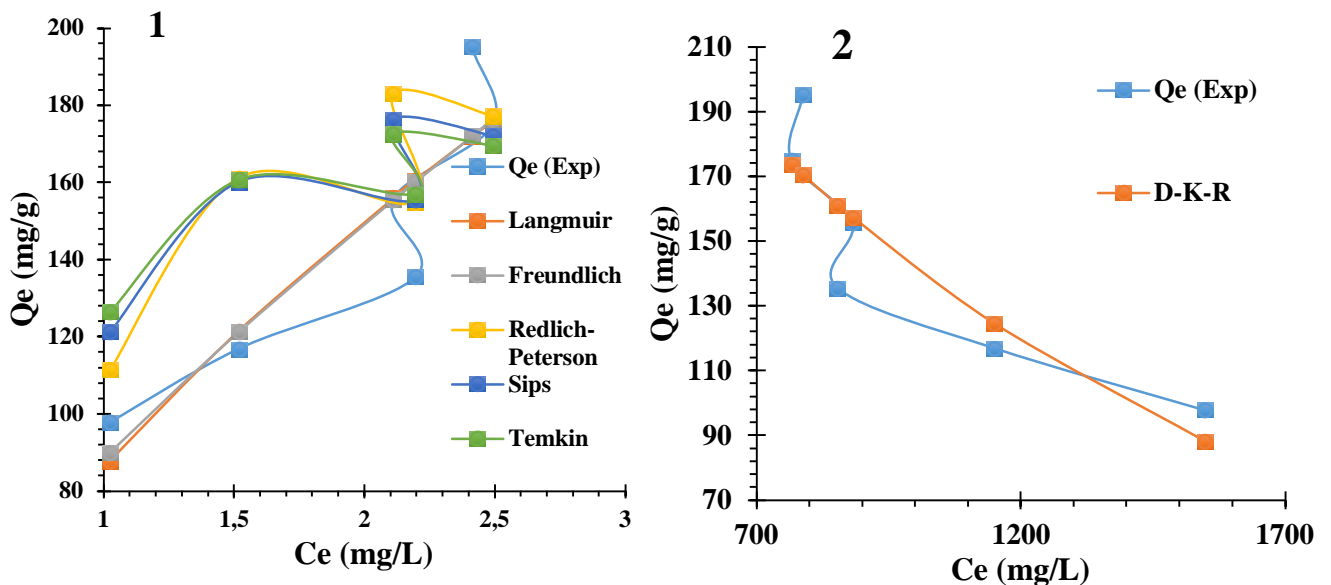


Figure 28: Tracé des modèles d'isothermes d'adsorption.

III.2.6. Etude de la cinétique d'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique qui implique le transfert de masse d'un soluté (adsorbé) de la phase fluide (liquide pour ce qui nous concerne) à la surface d'un adsorbant (solide). L'étude cinétique de l'adsorption décrit la vitesse avec laquelle la phase soluté est

retenue à la surface des adsorbants, le temps nécessaire au processus pour atteindre l'équilibre et prédire également l'état limite du processus d'adsorption. Dans l'optique d'identifier le mécanisme d'adsorption du Bleu de méthylène sur le CA, les modèles cinétiques suivants ont été appliqués: le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra particulaire. Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans le Tableau XII et représentés sur la Figure 29.

Tableau XII: Modèles cinétiques d'adsorption

Modèle cinétiques	Paramètres	CA
Pseudo premier ordre	R²	0,99
	K ₁	0,73
	Q _m (mg/g)	96,52
	χ ²	0,09
	RMSE	0,92
Pseudo second ordre	R²	0,99
	K ₂	0,06
	Q _m (mg/g)	97,16
	χ ²	0,07
	RMSE	0,79
Elovich	R²	0,99
	a (mg /g/min)	4,21.10 ²⁷
	β (g/min)	0,69
	χ ²	0,06
	RMSE	0,76
Diffusion Intra particulaire	R²	0,83
	K _{id}	8,24
	C	47,45
	χ ²	28,48
	RMSE	20,09

Les résultats obtenus dans le Tableau XII, montrent que les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et d'Elovich décrivent mieux la cinétique et donc le processus d'adsorption, ceci au regard de leurs coefficients de corrélation très proche de l'unité (Ignace *et al.*, 2020).

Bien que ces modèles soient adaptés pour la description de la cinétique d'adsorption, les observations plus poussées des valeurs de, RMSE et χ^2 permettent de dire que la cinétique d'adsorption suit le modèle d'Elovich.

Le modèle de pseudo second ordre comparé au pseudo premier ordre traduit l'existence des interactions fortes entre la surface de matériau et l'adsorbat, indiquant ainsi une chimisorption.

La valeur du coefficient de corrélation du modèle de diffusion intra-particulaire étant inférieure à celle du modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et elovich, implique que la diffusion n'est pas l'étape limitante dans le mécanisme d'adsorption du BM sur le CA.

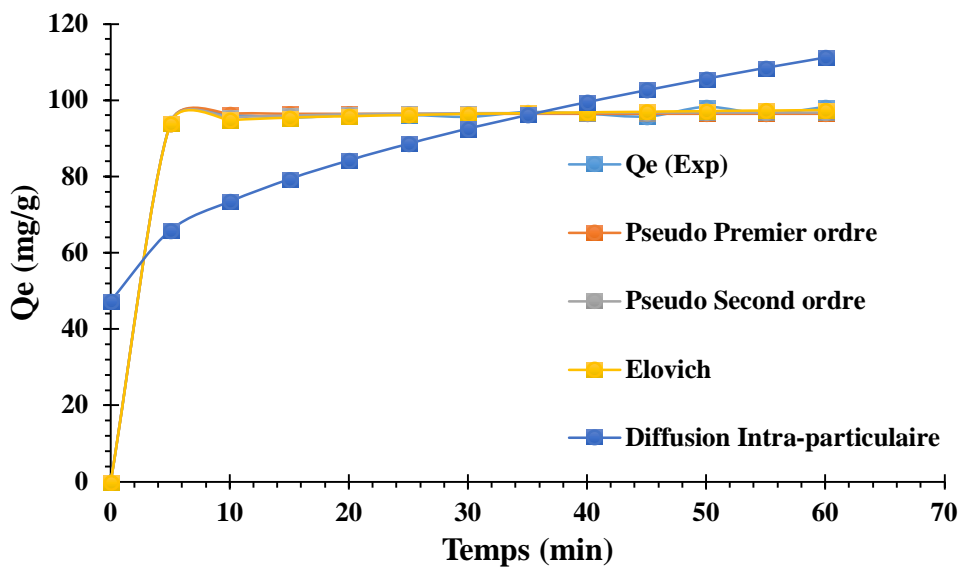
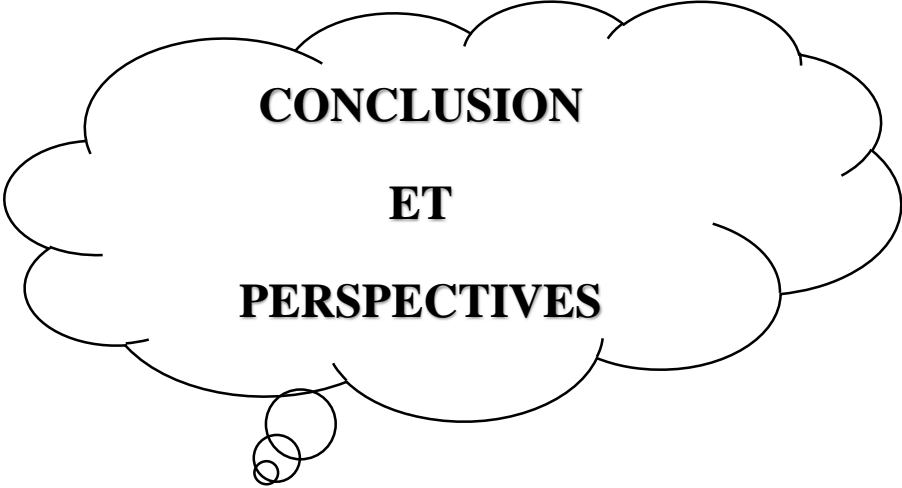


Figure 29: Tracé des modèles traduisant la cinétique d'adsorption du charbon actif



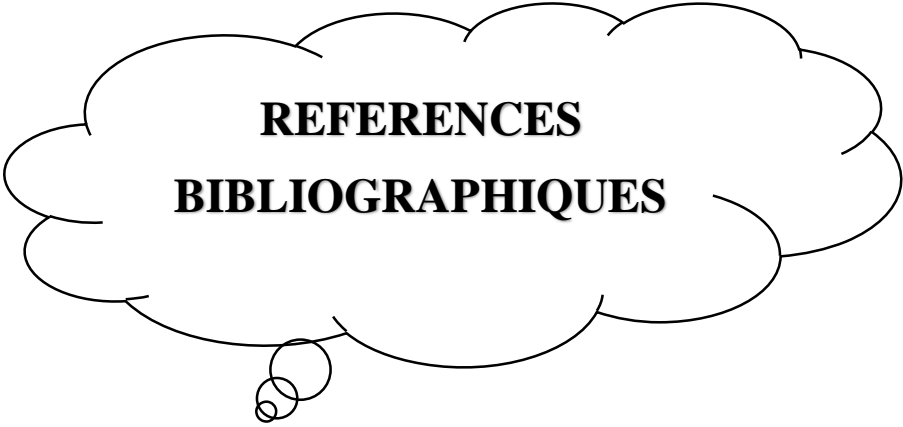
CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le présent travail avait pour objectif d'améliorer l'efficacité du ZnO en ajoutant le charbon actif obtenu à base des coques d'arachides (*arachis hypogaea*) à sa surface pour une meilleure dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en solution aqueuse. Deux composites (ZnO/1%CA, ZnO/5%CA) ont été synthétisés pour l'amélioration de propriétés photocatalytiques du ZnO. Les matériaux ont été caractérisés par indice diiode (ID), indice de bleu de méthylène (IBM), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformé de Fourier (IRTF), et la Diffraction des Rayons-X (DRX). Les résultats de IRTF ont montré les bandes de vibration caractéristique du ZnO et la DRX donne les pics caractéristiques de la phase cristalline (type wurtzite) du ZnO. La dégradation du BM par photocatalyse en utilisant ZnO, ZnO/1%CA et ZnO/5%CA a été étudiée pendant 180 min. Les résultats obtenus ont montré que la photolyse du BM sous l'irradiation UV, en absence du ZnO, de ZnO/1%CA et de ZnO/5%CA ne donne aucune diminution de la quantité initialement introduite dans le réacteur. La dégradation photocatalytique en présence simultanée du ZnO, de ZnO/1%CA, et de ZnO/5%CA, donne une disparition de 67,91%, 89,72% et 29% respectivement au bout de 180 min temps d'irradiation. Le composite ZnO/5%CA présentant 29% de dégradation photocatalytique du BM est dû à l'augmentation en pourcentage du CA qui vient obstruer les sites actifs du ZnO et formerait des agrégats qui empêcheraient la dispersion du composite dans la suspension par conséquent la diminution des propriétés photocatalytiques. Le composite ZnO/1%CA présente 89,72% de dégradation photocatalytique du BM après 180 min de temps d'irradiation, d'où le choix porté dans ce travail. Les paramètres optimums de la dégradation du BM ont été obtenus à : masse 0,10 g ; concentration 10 mg/L ; pH 9. Les résultats ont montré que l'apport de 1% du CA au ZnO permet d'améliorer davantage l'activité photocatalytique du ZnO. Il a été expliqué par l'adsorption du BM sur le charbon actif et le transfert de masse ultérieur sur ZnO photo actif. Nous pouvons dire que les résultats obtenus peuvent être qualifiés d'importants, d'encourageants et d'originaux ; notamment parce qu'ils mettent l'accent sur un travail de pointe pour la dégradation du BM par des catalyseurs et la valorisation des déchets agricoles pour la préservation de l'environnement.

Nous envisageons, dans nos travaux futurs d'explorer les points suivants :

- ✓ Faire des caractérisations plus poussées de nos matériaux photocatalyseurs tels que : BET, ATG, MEB et Réflectance diffuse UV-Vis.
- ✓ L'exploitation du rayonnement solaire est très attrayante particulièrement dans un pays comme le Tchad où le potentiel solaire est très important pour réduire les coûts associés au traitement des eaux usées.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbadi M, (2024)**, Synthèse et caractérisation de solutions solides ZnO/CeO₂ et CeO₂/La₂O₃/ZnO pour la minéralisation photocatalytique du diclofénac de sodium en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg-France, 137p.
- Abega A, Ndi J, Ngomo H, Kouotou D, Nkwaju R, Numbonui G and Ketcha J, (2015)**, The Performance of Activated Carbon Based Cola Nuts Shells for the Removal of Co(II) ions and Ni(II) ions from Aqueous Solution. *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*, 2(7), 2348 – 7968.
- Abega V, (2019)**, Synthèse et caractérisation des nanotubes de carbone (NTCs) et des nanomatériaux hybrides NTCs/Titane dioxyde (TiO₂) et NTCs/TiO₂/Cuivre: application à l'adsorption et à la photocatalyse du méthyl orange. Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé 1-Cameroun, 184p.
- Abdullah S, Rahmahwati A and Ainuddin N, (2024)**, Effects of Various Calcination Times and Temperatures on Zinc Oxide as Gas Sensing for Volatile Organic Compound. *Research Progress in Mechanical and Manufacturing Engineering*, 5 (1), 250-258.
- Aditya R, Ponnusamy S, Emmanuel D, Revellame D, Gang E and Zappi S, (2018)**, Adsorption properties and mechanism barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 193, 1-13.
- Agbozu E and Emoruwa O., (2014)**, Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk. *African Journal of Environment Science Technology*, 8 (4), 239–246.
- Ahmed I and Jhung S, (2015)**, Remarkable improvement in adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with CuCl/activated carbon, prepared under ambient condition. *Chemical Engineering Journal*, 279, 327-334.
- Ajala L and Ali E, (2018)**, Preparation and Characterization of Groundnut Shell-Based Activated Charcoal. *Journal of Applied Science and Environmental Management*, 24 (12) 2146.
- Ajah N, Chime C, Udeozo I, Chukwudi E and Agboeze E, (2023)**, Preparation of zinc oxide/activated carbon nano composite from agro wastes (Mango Seed) for adsorption of heavy metals. *International Journal of Chemical Science*, 7(1), 22-28.
- Akyol A, Yatmaz C and Bayramoglu M, (2004)**, Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1), 19-24.

Alhassane D, Siné D, Ahmed S and Cellou K, (2022), Production et caractérisation d'un charbon à base de coques d'arachide suivie d'un test de dépollution d'eaux usées avec le charbon actif en poudre, *CAP. Afrique Science*, 21(5) 57-70.

Alkaykh S, Mbarek A and Ali-Shattle E, (2020), Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. *Heliyon*, 6(4), e03663.

Alioune D, (2017), Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiales sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. Thèse de doctorat, Université Cheikh Antadiop de Dakar- Sénégal, 87p.

Alkaykh S, Mbarek A and Ali-Shattle E, (2020), Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. *Heliyon*, 6(4), e03663.

Ammari Y, Elatmani K, Qourzal S, Bakas I, Ejakouk E and Ait-Ichou Y, (2016), Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse (Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO₂), in aqueous suspension). *Journal of Materials Environment Science*, 7 (2), 671-678.

Ankoro N, (2014), Removal of Indigo Carmine Dye (ic) by Batch Adsorption method onto dried cola nut shells and its active carbon from aqueous medium. Master thesis, University of Yaoundé I-Cameroon, 71p.

Arumugam M and Choi Y, (2020), Effect of Operational Parameters on the Degradation of Methylene Blue Using Visible Light Active BiVO₄ Photocatalyst. *Bull. Korean Chemistry Society*, 41, 304–309.

Auta M and Hameed H, (2014), Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 237, 352-361.

Ayadi D, Belhakem M, Belayachi H, Benderdouche N and Bestani B, (2020), Photocatalytic degradation of pentachlorophenol by activated carbon-supported ZnO. *Desalination and water treatment*, 175, 99-107.

Azzouz L, Belaloui D and Bouchemal N, (2022), Valorisation des cônes du pin pignon pinus pineal, par la synthèse du charbon actif, étude de caractérisation. *Revue Agrobiologia*, 12(1), 3000-3008.

Baccara R, Bouzida J, Fekib M and Montiel A, (2009), Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1522-1529.

Balogoun K, Bawa L, Osseni S and Aina M, (2015), Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coques de noix de coco. *International Journal Biology and Chemistry Science*, 9(1), 563-580.

Bamba D, Dongui B, Trokourey A, Zoro E, Atheba P, Didier R and Weber V, (2009) Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *Journal Social Ouest-African Chemisry*, 28, 41-52.

Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A and Ait-Ichou Y, (2008), Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *Journal of Environmental Science*, 20, 1268-1272.

Baxter J and Schmuttenmaer C, (2006), Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 25229–25239.

Behbahani T and Behbahani Z, (2014). A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum & Coal*, 56(5), 459- 466.

Belalia S, (2022), Synthèse d'un nanomatériau et son application dans le traitement d'un polluant organique en phase liquide. Mémoire de master, Université Ibn Khaldoun-Algérie, 65p.

Benjelloun M, Miyah Y, Akdemir G, Zerrouq F and Lairini S, (2021), Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103031.

Bennani K, Mounir B, Hachkar M, Bakasse M and Yaacoubi A, (2010), Élimination du Colorant Basique « Bleu de Méthylène » en Solution Aqueuse par L'argile de Safi, *Revue des Sciences de l'Eau*, 23(4), 375-388.

Bharti V, Vikrant K, Goswami M, Tiwari H, Sonwani K, Lee J, Tsang W, Kim H, Saeed M, Kumar S, Rai N, Giri S and Singh S, (2019), Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental Research*, 171, 356-364.

Bodke R, Purushotham Y and Dole N, (2018), Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. *Cerâmica*, 64, 91- 96.

- Boutra B, (2019)**, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluant en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene-Algérie, 108p.
- Brochen S, (2012)**, Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Thèse de doctorat, Université de Grenoble- France, 259p.
- Cardenas C, (2021)**, Analyse et modelisation du comportement des caissons d'épuration de l'air équipant les engins de chantier pour la protection des opérateurs contre les gaz et vapeurs. Thèse de doctorat, Université de Lorraine-France, 209p.
- Chaibbessou N, (2022)**, Synthèse d'un copolymère à base de thiophène et d'un dérivé du benzaldéhyde et son dopage par l'oxyde de zinc (ZnO). Université Ibn Khaldoun – Tiaret-Algérie, 54p.
- Chin O, Law N and Abdul M, (2018)**, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- Chong M, Lei S, Jin B, Saint C and Chow C, (2009)**, Optimization of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 67, 355–363.
- Choquehuanca A, Ruiz-Montoya G and Gómez A, (2021)**, Discoloration of methylene blue at neutral pH by heterogeneous photo-Fenton-like reactions using crystalline and amorphous iron oxides. *Open Chemistry*, 19(1), 1009-1020.
- Chowdhury R and Bhattacharyya G, (2015)**, Ni/Ti layered double hydroxide: Synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue. *Dalton Trans*, 44, 6809–6824.
- Chowdhury Z, Zain M, Rashid K, Rafique F, Khalid K, (2013)**, Breakthrough Curve Analysis for Column Dynamics Sorption of Mn(II) Ions from Wastewater by Using Mangostana Garcinia Peel-Based Granular-Activated Carbon. *Journal of Chemistry*, 1-8.
- Contreras M, Tovar D, Vallejo W and Chaves C, (2019)**, Bio-Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. *Water*, 11, 282.
- Crini G and Lichtfouse E, (2019)**, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145-155.
- Crini G, Antoine J and Bardot P, (2008)**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. *Presses universitaires de France-Comté*, 283-285.

- Cruz F, Gómez M, Solis L, Rimaycuna J, Solis L, Cruz J, Rathnayake B and Keiski L, (2018)**, Composites of ZnO nanoparticles and biomass based activated carbon : Adsorption, photocatalytic and antibacterial capacities. *Water Science and Technology*, (2), 492-508.
- Dantio B, (2024)**, Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites TiO₂ /SiO₂ et TiO₂ /SiO₂ / (Ag ou Cu) : application à la Minéralisation Photocatalytique du Diclofénac de sodium en solution aqueuse. Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé 1-Cameroun, 132p.
- Deepak P, Arush S and Mahmood S, (2016)**, Removal of Congo red dye from aqueous system using phoenix dactylifera seeds. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 359-357.
- Diana Z, Danielle C, Guilherme D, Agnes S, Igarashi L and Rogério M, (2011)**, Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. *Journal of Food Engineering*, 104, 284–292.
- Diarra M, Tra D, Aboua N and Meite L, 2019**, Adsorption of the Yellow 11 textile dye on activated carbon from the peanuts shells. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26, 1280-1292.
- Din I, Khalid R, Najeeb J and Hussain Z, (2021)**, Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126567.
- Dzinun H, Ichikawa Y, Mitsuhiro H and Zhang Q, (2019)**, Efficient Immobilised TiO₂ in Polyvinylidene fluoride (PVDF) Membrane for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Journal of Membrane Science and Research, Online First*, 6(2), 188-195.
- Ekpete A and Horsfall M, (2011)**, Preparation and Characterization of Activated Carbon Derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia Occidentalis* Hook F). *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(3), 10-17.
- El Hamidi A, Meziane K, El Hichou A, Jannane T, Liba A, El Haskouri J, Amorós P, and Almaggoussi A, (2018)**, Refractive index controlled by film morphology and free carrier density in undoped ZnO through sol-pH variation. *Optik*, 158, 1139–1146.
- Elena T, Giuseppe S, Bogdan Co, Vasile P and Simona C, (2022)**, ZnO/CQDs Nanocomposites for Visible Light Photodegradation of Organic Pollutants. *Catalysts*, 12, 952.
- Elsayed M, Ashraf E, Rashad M, Abdelbasir S and El-Shamy A, (2023)**, Fabrication, Characterization, and Monitoring of the Propagation of Nanocrystalline ZnO thin Film on its Substrate using Electrodeposition Technique. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66 (2), 33-43.

Essomba S, Ndi J, Belibi D, Tagne M and Ketcha J, (2014), Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite. *Pure and Applied Chemical Sciences*, 2(1), 11-30.

Faria C, Orfao M and Pereira R, (2004), Adsorption of anionic and Cationic dyes on activated Carbons With different surface Chemistry. *Water Research*, 38, 2043-2052.

Fatima S, (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de Magister en chimie, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen-Algérie, 77p.

Fatma B, Mohamed K, Fatma K, Rhoudha E and Semia C, (2017), Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms. *International journal of biological macromolecules*, 105, 56-65.

Ferradji A, Acheheb H, Malek A and Hadjad N, (2008), Isothermes d'adsorption à 25°C et 45°C des pommes chargées de solutés et séchées. *Revue des Energies Renouvelables*, 11(4), 553-544.

Fong W, Afam A and Chung W, (2020), Synthesis of Ag/Fe/CACA for colour and COD removal from methylene blue dye wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(7), 3485-3494.

Foo Y and Hameed H, (2010), Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.

Fujishima A and Honda K, (1972), Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–38.

Gamra Z and Ahmed M, (2016), Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 160, 134–141.

García C, Mora M, Esquivel D, Foster E, Rodero A, Sanchidrián C and Salguero J, (2017), Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, 180, 239-246.

Guergueb M, Nasri S, Brahmi J, Loiseau F, Molton F, Roisnel T, Guerineau V, Turowska-Tyrk I, Aouadi K and Nasri H, (2020), Effect of the coordination of π -acceptor 4-cyanopyridine ligand on the structural and electronic properties of meso-tetra (*para*-methoxy) and meso-tetra (*para*-chlorophenyl) porphyrin cobalt (II) coordination compounds. Application in the catalytic degradation of methylene blue dye. *Research Science Advances*, 10(12), 6900-6918.

Gueye M, (2015), Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de Doctorat, 2IE, Ouagadougou, Burkina Faso, 229p.

Gulden D, (2024), Genotoxic and cytotoxic effects of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) synthesized by hydrothermal method on lentils (*Lens culinaris Medik*). *Cytologia* 89 (4), 285-295.

Halimi H and Ayad M, (2018), Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Benyahia Jijel- Algérie, 73p.

Hamid G, Ferdos M, Hossein P and Behrad R, (2015), Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. *Oriental journal of chemistry*, 31(2), 1219-1221.

Han X, Wang W and Ma X, (2011), Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 1-8.

He C, Tian B and Zhang J, (2010), Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 382–389.

Ignace A, Jacques F, Nikita T, Esta I and Taofiki A, (2020), Adsorption of Atrazine from Aqueous Solution onto Peanut Shell Activated Carbon: Kinetics and Isotherms Studies. *American Journal of Applied Chemistry*, 8(3), 82-88.

Jawad H and Najim T, (2018), Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. IOP Conference Series. *Materials Science and Engineering*, 454, 012023.

Kania N, (2010), Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat, Université D'Artois, Pas-de-Calais- France, 148p.

Karen G, (2024), Designing Organic and Hybrid Surfaces and Devices with Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) *Advanced Materials*, 36, 1-30.

Ketcha J, Ngomo H, Tcheka C, Abdoul N, Djoyo H and Kouotou D, (2009), Batch Equilibrium Adsorption of Cyanides from Aqueous Solution onto Copper and Nickel-Impregnated Powder Activated Carbon and Clay. *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 53-57.

Ketcha J, Anagho G and Nsami N, (2011), Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Lead (II) Ions from Aqueous Solution onto Two Cameroon Clays: Kaolinite and Smectite. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(11), 290- 297.

Ketcha J, Dongmo S and Dinka'a N, (2012), Kinetic and thermodynamic Studies of the Adsorption of Ni (II) ions from Aqueous solutions by Smectite Clay from Sagba-Cameroun. *International Journal of Current Research*, 4(5), 162-167.

Khan I, Saeed K, Ali N, Khan I, Zhang B and Sadiq M, (2020), Heterogeneous photodegradation of industrial dyes : An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104364.

Khan I, Saeed K, Zekker I, Zhang B, Hendi H, Ahmad A, Ahmad S, Zada N, Ahmad H, Shah A, Shah T and Khan I, (2022), Review on Methylene Blue : Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242.

Khan I, Akhtar N, Ashraf N, Najeeb J, Munir H, Awan I, Tahir B and Kabli R, (2020), Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Dalbergia sissoo extract for photocatalytic activity and antibacterial efficacy. *Applied Nanoscience*, 10(7), 2351-2364.

Kian L, Chin W, Koh S and Joon C, (2016), Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water research*, 88, 428-448.

Kouadio A, KRA O, Atheba P, Drogui P and Trokourey A, (2017), Degré d'activation, surface spécifique et fonctions de surfaces de charbons actifs d'Acacia auriculaeformis et d'Acacia mangium, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 20 (2), 568-574.

Kouadio L, Diarra M, Tra D, Akesse V, Soro D, Aboua N, Meite L, Kone M, Dembele A and Traore S, (2019), Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du dharbon actif issu de la coque d'Arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 26 (4), 1280- 1292.

Kouoh A, Tagne M, Lekene R, Belibi D, Ndi J, Kouotou D, Ghogomu J, Anagho S and Ketcha J, (2015), Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution onto modified natural and synthetic iron oxide. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, 4, 277-287.

Kouotou D, Manga N, Baçaoui A, Yaacoubi A and Mbadcam K, (2013), Optimization of Activated Carbons Prepared by H₃PO₄ and Steam Activation of Oil Palm Shells. *Journal of Chemistry*, 2013(1), 654343.

Kouotou D, (2014) Optimisation des conditions de préparation des charbons actifs à base des déchets de coques de noix de palme par la méthode des plans d'expériences : application à l'élimination des polluants des eaux. Thèse de Doctorat/Ph.D, Université de Yaoundé I-Cameroun, 195p.

Kosswattaarachchi M and Cook R, (2018), Repurposing the Industrial Dye Methylene Blue as an Active Component for Redox Flow Batteries. *Chemistry ElectroChemistry.*, 5, 3437–3442.

Králík M, (2014), Adsorption, Chemisorption, and Catalysis. *Chemical Papers*, 68 (12), 1625–1638.

Lau Y, Wong S, Teng T, Morad N, Rafatullah M and Ong A, (2015), Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *Research Advances*, 5(43), 34206-34215.

Lekene B, Kouoh A, Ndi J, Kouotou D, Belibi D and Ketcha J, (2015), Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of phenol and methylene blue onto cola nut shell based activated carbon. *International journal of current research*, 7, 1-9.

Leticia F, José B and Conchi O, (2008), Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Institut National del Carbon*, 33080.

Lida R, Mohamad E, Amin R, Mehdi M and Amir H, (2016), Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen functionalized nano-clay composite adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 832-841.

Li H, Liu L, Cui J, Cui J, Wang F and Zhang F, (2020), High-efficiency adsorption and regeneration of methylene blue and aniline onto activated carbon from waste edible fungus residue and its possible mechanism. *Research Advances*, 10(24), 14262-14273.

Liu L, He D, Pan F, Huang R, Lin H and Zhang X, (2020), Comparative study on treatment of methylene blue dye wastewater by different internal electrolysis systems and COD removal kinetics, thermodynamics and mechanism. *Chemosphere*, 238, 124671.

Liu X, Zhou R, Wang M, Zhang Q, Ji T, Chen Y and Yu C, (2019), Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, 37(3-4), 312-332.

Lounici L and Laredj O, (2017), Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique. Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement, Université d'Alger-Algérie, 89p.

Maazou B, Hima I, Alma M, Adamou Z and Natatou I, (2017), Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites Aegyptiaca*. *International Journal of Biological Chemical Science*, 11(6), 3050-3065.

Madani A, (2014), Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Algérie, 75p.

Makeswari M and Saraswathi P, (2020), Photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi-metal oxide composite. *SN Applied Science*, 2, 336.

Mall D, Srivastava C and Agarwal C, (2006), Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210-223.

Mamane O, Adamou Z, Ibrahim D and Ibrahim N, (2016), Préparation et caractérisation de charbon actif à base de coques de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. *Journal of Social Ouest-African Chemistry*, 41, 59-67.

Mansouria S and Mostefa D, (2022), Etude de l'élimination des contaminants récalcitrants solubles dans l'eau. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem-Algérie, 94p.

Maryam S, Shohreh A, Touhami M, Mathapelo S and Malik M, (2023), Simultaneous Cr (VI) Reduction and Dexamethasone Phosphate Oxidation with Organo-metallic Sludge Formation Under UV Irradiation : Kinetics, Degradation Pathways, and Mechanism. *Arabian Journal for science and Engineering*, 49, 9413-9424.

Mauro A, Cantarella M, Nicotra G, Pellegrino G, Gulino A, Brundo M, Privitera V and Impellizzeri G., (2017), Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications. *Science*, 7, 40895.

Meng A, Zhu B, Zhong B, Zhang L and Cheng B, (2017), Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity. *Applied Surface Science*, 422, 518–527.

Mohamed M, Mohamed A, Mohamed K, Eman N and Nouf H, (2019), Zinc oxide incorporated carbon nanotubes or graphene oxide nanohybrids for enhanced sonophotocatalytic degradation of methylene blue dye. *Applied Surface Science*, 487, 539–549.

Mohammed B, Youssef M, Gulsun A, Farid Z and Sanae L, (2021), Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103031.

Mohammad A, Ibrahim M and Isam Y, (2024), Photodegradation of Methylene Blue Using a UV/H₂O₂ Irradiation System. *Water*, 16, 453.

Mohammed A, Khaleefa H and Basheer M, (2022), Photolysis of methylene blue dye using an advanced oxidation process (ultraviolet light and hydrogen peroxide). *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 25(1), 59-67.

Mutamim A, Noor Z, Hassan A and Olsson G, (2012), Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: A performance review. *Desalination*, 305, 1-11.

Muthirulan P, Meenakshisundararam M and Kannan N, (2013), Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. *Journal of Advanced Research*, 4(6), 479-484.

Mwabi N, Yassa Y and Ntakarutimana V, (2024), Chemical Analysis of Activated Carbon from Bull and Cow Horns Pyrolysis to Be Used as Antidotes. *Open Journal of Applied Sciences*, 14(08), 2133-2143.

Naidji S and Benseid Z, (2020), Traitement d'une eau polluée par adsorption. Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila-Algérie, 58p.

Najiha H, Syahida S, Muhammad Z and Wan I, (2021), A Review on Thermal Evaporation Method to Synthesis Zinc Oxide as Photocatalytic Material. *Nano Hybrids and Composites*, 31, 55-63.

Nakata K, Ochiai T, Murakami T and Fujishima A, (2012), Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84,103–111.

Naresh Y, Anand K and Saroj D, (2020), A Study on removal of Methylene Blue dye by photo catalysis integrated with nanofiltration using statistical and experimental approaches. *Environmental Technology*, 42(19), 2968-2981.

Ndi J, Ketcha J, Anagho G, Ghogomu N and Belibi P, (2014), Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated Cola Nut Shells and its ability to adsorb organics. *International Journal of Advanced Chemical Technology*, 3(1), 1-13.

Ndi J, (2014), Textural properties and adsorption characteristics of activated carbon prepared from cola (c. acuminata) nut shells: Application for the elimination of methylene blue from aqueous solution. Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé I- Cameroun, 150p.

Neda M, Mahboubeh T, Esmail R and Mohammad G, (2014), Nano sized ZnO composites: Preparation, characterization and application as photocatalysts for degradation of AB92 azo dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21, 167-179.

Ngakou C, (2019), Optimisation de la préparation des charbons actifs par la méthodologie des surfaces de réponse : Application à l'adsorption de la phénacétine en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Dschang-Cameroun, 136p.

Nguyen V, Bui N, Nguyen N and Dinh K, (2020), Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using ZnO/Longan Seed Activated Carbon Under Visible-Light Region. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-14.

Ni M, Leung H, Leung C and Sumathy K, (2007), A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.

Nkwaju R, Ndi J, Belibi P, Kouotou D, Abega V, Tcheompi B and Ketcha M, (2015), Adsorption of Manganese (II) Ions from Aqueous Solutions onto Granular Activated Carbon (GAC) and Modified Activated Carbon (MAC). *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*, 2, 23-30.

Ochuma I, Fishwick R, Wood J and Winterbottom J, (2007), Optimization of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent down flow contactor photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 259–268.

Ong B and Mohammad W, (2017), A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable Sustainable Energy Review*, 81, 536-551.

Pongener C, Kibami D, Rao S, Goswamee L and Sinha D, (2015). Synthesis and characterization of activated carbon from the biowaste of the plant Manihot Esculenta. *Chemical Science Transactions*, 4(1), 59-68.

Ramya V, Murugan D and Lajapathirai C, (2018), Activated carbon (prepared from secondary sludge biomass) supported semiconductor zinc oxide nanocomposite photocatalyst for reduction of Cr (VI) under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 18, 30508-6.

Reza Z, Azmi Z, Hossein A, Majid D, Khorsand Z and Drummen C, (2012), Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation. *Journal of Alloys and Compounds*, 516, 41-48.

Riyadh M, Quraish A, Kassim M, Rawaa A, Roaa J, Noor A and Alwan J, (2015), Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Sol-Gel Route and Their Characterization. *Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (1), 1-6.

Rizwan W, Young K and Hyung S, (2009), Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures. *Materials Transactions*, 50(8), 2092-2097.

Robati D, (2013), Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of nanostructure in Chemistry*, 3, 55.

Sahu S, Pahi S, Sahu K, Sahu K and Patel K, (2020), Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Environment Science Pollution Research*, 27, 22579–22592.

Saka C, (2012), «BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.

Saranya M, Srinivasan L, Gopal R, Gomathi T, Sudha N and Sukumaran A, (2017), Adsorption studies of lead (II) from aqueous solution onto nanochitosan/polyurethane/polypropylene glycol/ ternary blends. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1436-1448.

Shanshan H, Chad A, Haoran W and Xinnan W, (2013), Chemical and Mechanical Properties studies of Chinese Linen Flax and Its Composites. *Polymer Composites*, 21, 275-285.

Simon J, Dauby B and Nonet S, (2008), Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique Des ISILF*, 22, 18–20.

Sobana N and Swaminathan M, (2007), Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(8), 727-734.

Suhila A, Aïcha M and Elbashir E, (2020), Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. *Heliyon*, 6, e03663.

Sun L, Hu D, Zhang Z and Deng X, (2019), Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *International Journal of Environmental. Research Public Health*, 16, 4773.

Sushan W, Motee S and Kamal S, (2024), Remarkable photocatalytic performance of zinc oxide nanoparticles prepared through green synthetic method by using Citrus limon dry peel extract. *Scientific World*, 17(17), 123-131.

Tan A, Morad N and Ooi Q, (2016), Phytoremediation of Methylene Blue and Methyl Orange Using *Eichhornia crassipes*. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7(10), 724-728.

Tagne M, Ndi J and Ketcha J, (2013), Adsorption of Copper (II) Ions from Aqueous Solution onto Synthetic Goethite and Two Naturally Available Red Soils from Yaoundé-Cameroun. *British Biotechnology Journal*, 2, 221-235.

Tan W and Hameed B, (2010), Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Desorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from oil Palm Empty Fruit Bunch. *Journal of Applied Sciences*, 10(21), 2565-2571.

Tchakala I, Bawa L, Djaneye G, Doni K and Nambo P, (2012), Optimisation du Procédé de Préparation des Charbons Actifs par Voie Chimique (H_3PO_4) à partir des Tourteaux de Karité et des Tourteaux de Coton. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(1), 461-478.

Tir M, Mostefa N and Nedjhioui M, (2015), Optimizing decolorization of methylene blue dye by electrocoagulation using Taguchi approach. *Desalination and Water Treatment*, 55(10), 2705-2710.

Tsumura T, Kojitani N, Umemura H, Toyoda M and Inagaki M, (2002), Composites between photoactive anatase-type TiO_2 and adsorptive carbon. *Applied Surface Science*, 196(1-4), 429-436.

Varsha S., Deepak G and Yogesh C., (2013), Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International* 39, 9803–9808.

Vinayagam M, Ramachandran S, Ramya V and Sivasamy A, (2018), Photocatalytic degradation of orange G dye using ZnO/biomass activated carbon nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3726-3734.

Yahiaoui N, (2012), Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 74p.

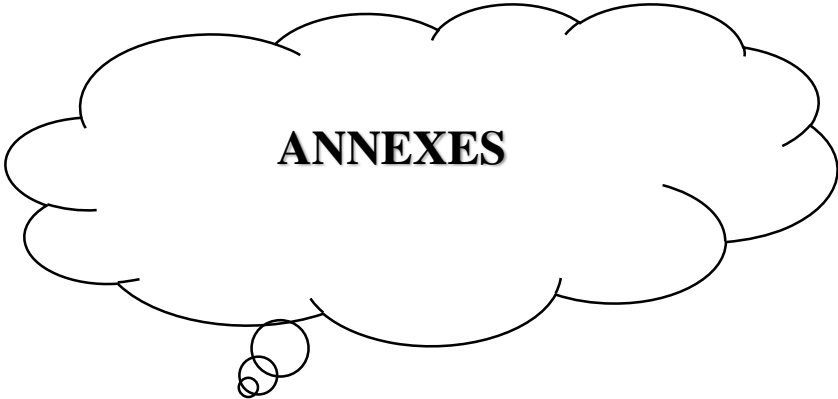
Yao S, Li H, Liu J, Tan X, Yu J and Peng Z, (2014), Removal and adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using carbon nanotubes and their composites, *Journal of Nanomaterials*, 84-84.

Zhao D, Zhang W, Chen C and Wang X, (2013), Adsorption of Methyl Orange Dye Onto Multiwalled Carbon Nanotubes, Procedia. *Environmental Sciences*, 18, 890-895.

Zhong F, Wang P, He Y, Chen C, Li H, Yu H and Chen J, (2019), Preparation of stable and superior flux GO/LDH/PDA-based nanofiltration membranes through electrostatic self-assembly for dye purification. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(7), 1644-1655.

Zhou S, Du Z, Li X, Zhang Y, He Y and Zhang Y, (2019), Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: Kinetics and transformation products. *Research Social Open Science*, 6, 190351.

Zing B, Belibi P, Ankoro O, Kouotou D, Ndi J and Ketcha J, (2016), Batch Adsorption of Ammonium Ions from Synthetic Wastewater using Local Cameroonian Clay and ZnCl₂ Activated Carbon. *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, 3(2), 2394-3661.



ANNEXES

Annexes A

A.1 Préparation des solutions filles (P_F)

On prépare par dilution, une série de solutions filles de concentration variant de 1 à 10 mg/L à partir de la solution-mère (P_o)

On a $P_o \times V_p = P_f \cdot V_f$ d'où $V_p = P_f \cdot V_f / P_o$.

Pipeter V_p (mL) de P_o solution-mère et l'introduire dans une fiole. Compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A.2 Préparation des solutions d'acide chlorhydrique (HCl)

Pour ajuster le pH de ces solutions à des valeurs plus élevées, on utilise des solutions d'acide chlorhydrique HCl 0,1 M.

Soit V₀, le volume d'acide chlorhydrique de pourcentage massique W à prélever pour préparer un volume V_s de solution de concentration molaire C, V₀ est donné par la relation :

$$V_0 = V_s \cdot C_s \cdot M / d_{\text{eau}} \cdot W$$

Où

M est la masse molaire de l'acide chlorhydrique (36.50 g/mol);

d la densité de la solution mère (d=1,19);

W le pourcentage massique en HCl de cette solution mère (37%)

V_s, le volume de la solution à préparer (mL) avec et
peau la masse volumique de l'eau (1000 g/L).

A.3 Préparation de la solution du sodium hydroxyde (NaOH)

Les solutions de NaOH de concentration 0,10 mol/L ont été préparées par dissolution d'une masse de NaOH dans 500 mL d'eau distillée. La masse prélevée a été donnée par la relation:

$$m = V_s \cdot C_s \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Où

C_s est la concentration molaire de NaOH en mol/L,

V_s est le volume de la solution à préparer (500 mL),

M_{NaOH}: la masse molaire du sodium hydroxyde (40 g/mol).

A.4 Méthode de régression linéaire

Elle a été appliquée aux résultats expérimentaux pour trouver la pente **a** et l'ordonnée à l'origine **b** de la droite d'équation $y = ax + b$. On utilise la méthode des moindres carrés.

Pour n observations d'un couple (x, y) , nous avons :

Pour une approximation par une droite d'équation $y = a + bx$, on a :

$$S_{XX} = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n$$

$$S_{XY} = \sum xy - (\sum xy)/n$$

$$S_{YY} = \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n \quad \text{où } n \text{ est le nombre d'essai.}$$

$$\text{Avec } \mathbf{a} = Y_{\text{moy}} - bX_{\text{moy}}, \quad \mathbf{b} = \frac{S_{XY}}{S_{XX}}$$

Coefficient de corrélation linéaire est :

$$\mathbf{R} = \frac{S_{XY}}{\sqrt{S_{XX}\sqrt{S_{YY}}}}$$

$\sum x_i, \sum x_i^2, \sum y_i, \sum y_i^2, \sum x_i y_i, X_{\text{moy}}, Y_{\text{moy}}$ sont calculés à partir des résultats expérimentaux.

X : Moyenne des abscisses

Y : Moyenne des ordonnées

R : Coefficient de corrélation linéaire.

Annexe B

Tableau B.1 : Absorbance en fonction de la concentration du BM

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs	0,21	0,32	0,60	0,73	0,90	1,12	1,31	1,62	1,71	1,91

B.2 : Dosage Boehm

Groupements	GB	GC	GL	Gph	GA	GT
CA	0,80	18	39,60	56,40	114	114,81

B3 : Données numériques de l'Influence du pH sur l'adsorption du BM

pH	Q (mg/g)
5	93,61
6	93,52
7	95,01
8	95,33
9	95,82
10	96,90
11	96,91
12	97,62

B4 : Données numériques de l'influence du temps sur l'adsorption du BM

Temps	Q (mg/g)
5	93,91
10	96,14
15	95,43
20	96,15
25	96,17
30	95,71
35	96,90
40	96,51
45	95,70
50	98,32
55	96,51
60	98,33

B5 : Données numériques de l'influence de la masse du CA sur l'adsorption du BM

Masse	Q (mg/g)
0,01	194,42
0,02	97,82
0,03	66,31
0,04	49,81
0,05	39,85
0,06	33,21

B6 : Données numériques de l'influence de la concentration du BM

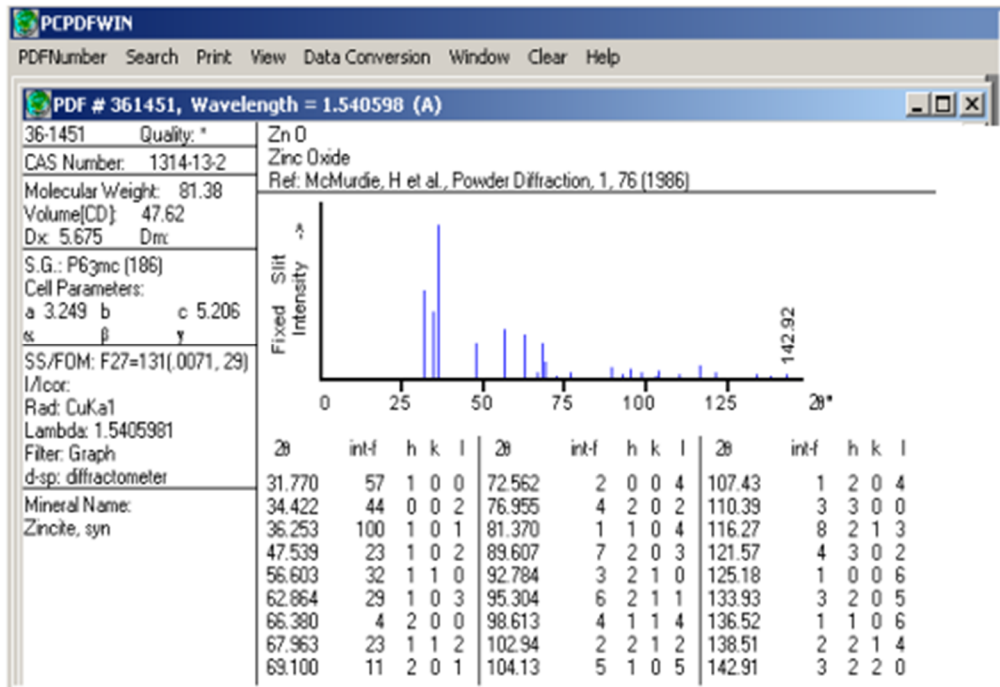
Concentration (mg/L)	Q (mg/g)
50	97,91
60	116,90
70	135,62
80	155,77
90	175,11
100	195,23

Annexe C : données des résultats de dégradation du BM

C1 : Données numériques de Photolyse et photocatalyse du BM

Temps	Photolyse	ZnO	ZnO/1%CA	ZnO/5%CA
-30	-9,63	1,7.10 ⁰⁹	-2,3	3,21.10 ⁰⁹
0	-11,71	5,80	69,40	-1,93
10	-12,72	5,23	59,83	-1,34
20	-11,76	6,51	58,23	-0,53
30	-11,45	8,52	58,90	0,32
40	-12,42	11,53	63,71	1,61
50	-11,80	14,15	67,33	3,12
60	-11,81	16,84	76,22	3,91
70	-14,21	20,44	73,72	5,55
80	-14,75	23,82	76,52	6,33
90	-13,43	28,05	79,90	7,90
100	-11,82	33,14	80,62	9,84
110	-12,11	37,82	83,25	10,91
120	-11,76	42,45	84,55	12,81
130	-12,85	46,54	85,16	14,13
140	-11,88	51,91	85,57	16,15
150	-12,74	55,85	87,81	18,24
160	-13,41	60,47	88,43	20,25
170	-12,43	64,42	88,63	21,16
180	-12,72	67,91	89,75	22,72

Annexe D : Fiche JCPDS du ZnO



Annexe E : Appareils utilisés

Annexe E1 : Four



Annexe E2 : Etuve



Annexe E3 : Agitateur multiposte



E4 : Indice d'iode sur agitation



E5 : Indice de bleu de méthylène

