



Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق

رقم : / ج. م. ك. ع. ت. / 2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

Valorisation d'un matériau argileux comme Support de photocatalyseur dans l'élimination de polluant organique

Présenté par :

FEGHOUL Fatima Zohra

MEGHAINIA Asmae

Soutenu le 26/06/2022 devant le jury composé de :

Président :	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENALIOUA Bahia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur	HENNI Lahouaria	Doctorante	Université de Mostaganem
Invité	ZIAT Sid Ahmed	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Dédicace

A mes chers parents, dont le soutien inconditionnel a été ma source de force tout au long de ce parcours académique. Votre amour, vos encouragements et votre foi en moi m'ont inspiré à donner le meilleur de moi-même.

A mes sœurs adorées, dont le soutien et la compréhension ont été un réconfort constant dans les moments de doute et de difficulté.

A mon frère, dont le soutien inestimable m'a donné la force d'aller de l'avant, je vous adresse ma plus profonde gratitude.

A mon fiancé, pour sa patience, son amour et son soutien infaillible pendant ces années d'études. Ta présence à mes côtés a rendu chaque défi surmontable et chaque victoire douce.

A ma seule amie FATIMA BENATTALAH, pour son soutien indéfectible, son encouragement et sa présence bienveillante tout au long de ce parcours. Ton amitié a illuminé chaque journée et enrichi chaque expérience.

A mon binôme, dont la collaboration et l'amitié ont été essentielles dans la réussite de ce projet. Ensemble, nous avons surmonté les obstacles et réalisé des réalisations dont nous pouvons être fiers.

A vous tous je dédie ce projet de fin d'études en reconnaissance de votre soutien, de votre amour et de votre inspiration. Vos encouragements ont été ma motivation et votre présence a rendu ce voyage mémorable. Merci pour tout.

FATIMA

Dédicace

A l'âme de mon père Meghainia Charef ; celui qui a tout sacrifié pour me voir réussir, J'espère que mon succès l'attendra au paradis et qu'il sera fier de moi, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mon frère, qui m'a toujours soutenu et aidé à réaliser ce travail, et sa famille

A mon binôme, pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet, je n'oublierai jamais nos moments agréables clôturés par cette réussite méritée.

A toutes mes copines : Zineb, Roumaissa, Dounia

En fin à tous ceux qui me sont chères

ASMAE

REMERCIEMENTS

On remercie tout d'abord **ALLAH**, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail. Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'un mémoire, a été réalisé au sein de laboratoire de recherche de valorisation des matériaux (LVM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie à l'université de Mostaganem sous la direction du Professeur **BENTOUAMI Abdelhadi**. Nous tenons à le remercier de nous avoir accepté de travailler au sein de ce laboratoire de recherche.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**, professeur au département de génie des procédés, pour avoir accepté de diriger notre projet de fin d'étude du début de l'entrée au laboratoire jusqu'au bout de la soutenance.

Nos grands remerciements à Madame **HENNI Lahouaria**, doctorante en Génie Chimique au département de génie des procédés sous la direction de professeur **BENTOUAMI Abdelhadi**, pour son aide précieuse et son assistance sur le plan expérimental tout au long de projet et pour sa participation à la correction de ce tapuscrit. Madame **HENNI Lahouaria** s'est distinguée de sa générosité, sa grande patience et disponibilité tout au long de la réalisation de ce projet de ce mémoire, malgré son travail de thèse en parallèle.

Nous tenons à exprimer nos sincères gratitude au président du jury, **MAROUF Réda** Professeur au sein de département de Génie des procédés, pour avoir accepté de présider ce jury et d'expertiser ce travail.

Un grand merci également à madame **BENALIOUA Bahia** Maître de Conférences « A » au département de Génie des procédés d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce modeste travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à Monsieur **ZIAT Sid Ahmed** qui nous a aidés par ses conseils techniques, scientifiques et son assistance dans la correction de ce tapuscrit.

Nous sommes reconnaissantes envers tous les membres du laboratoire de recherche en premier rang Madame **DAOUD Meriem**, Technicienne de Laboratoire au « LVM » les doctorants, **CHERIEF Mohamed**, **DJELTI Wafa**, **ELAKEB Kheira**, **LALLALY Hayet**, **BENMERZOUKKA Amina**, **BENAYADA Mohamed Yacine**, **BENZAIDI Orkia** et d'autres, pour leurs aides, leurs conseils et leurs assistances et surtout leurs sympathie et courtoisies.

Résumé

La photocatalyse, un procédé d'oxydation avancé, repose sur l'utilisation de semi-conducteurs et d'énergie photonique pour générer des espèces radicalaires capables de dégrader des composés organiques en substance anodines ou moins toxiques. Cependant, la faible surface spécifique de ces semi-conducteurs constitue un inconvénient majeur. Pour remédier à ce problème, certaines recherches associent des matériaux à haute surface spécifique pour soutenir les semi-conducteurs efficaces. Dans ce travail, nous proposons de valoriser d'un matériau argileux, la bentonite de Maghnia purifiée et modifiée pour supporter un semi-conducteur et appliquer le matériau obtenu à la photodégradation d'un antibiotique la Céfazoline. Deux supports argileux ont été sélectionnés, une bentonite modifiée par le titane et une autre par le fer. Les résultats de la photodégradation ont révélé que la bentonite modifiée par le titane est plus efficace que celle modifiée par le Fer.

Mot clés : Photocatalyse hétérogène, semi-conducteur, Bentonite de Maghnia, Céfazoline, Lumière visible ; Photodégradation.

Abstract

Photocatalysis, an advanced oxidation process, relies on the use of semiconductors and photonic energy to generate radical species capable of degrading organic compounds into harmless or less toxic substances. However, the low specific surface area of these semiconductors is a significant drawback. To address this issue, some research combines materials with high specific surface areas to support efficient semiconductors. In this work, we propose utilizing a clay material, purified and modified Bentonite from Maghnia, to support a semiconductor and apply the resulting material to the photodegradation of an antibiotic, Cefazolin. Two clay supports were selected: one Bentonite modified with titanium and another with iron. The photodegradation results showed that the Bentonite modified with titanium is more effective than the one modified with iron.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, semiconductor, Maghnia Bentonite, Cefazolin, visible light, photodegradation.

الملخص

تعتمد التحفيز الضوئي، كعملية أكسدة متقدمة، على استخدام أشباه الموصلات والطاقة الضوئية لتوليد أنواع جذرية قادرة على تحلل المركبات العضوية إلى مواد غير ضارة أو أقل سمية. ومع ذلك، فإن المساحة السطحية النوعية المنخفضة لهذه أشباه الموصلات تمثل عيباً كبيراً. لمعالجة هذه المشكلة، تجمع بعض الأبحاث بين المواد ذات المساحة السطحية النوعية العالية لدعم أشباه الموصلات الفعالة. في هذا العمل، نقترح استخدام مادة طينية، وهي البنتونيت من مغنية بعد تنقيتها وتعديلها لدعم شبه الموصل وتطبيق المادة الناتجة في التحلل الضوئي لمضاد حيوي هو السيفازولين. تم اختيار دعمتين طينيتين: بنتونيت معدل بالتيتانيوم وآخر بالحديد. أظهرت نتائج التحلل الضوئي أن البنتونيت المعدل بالتيتانيوم أكثر فعالية من ذلك المعدل بالحديد.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي غير المتجانس، شبه الموصل، بنتونيت مغنية، سيفازولين، الضوء المرئي، التحلل الضوئي.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I	9
Chapitre II	9
Chapitre III :	9
I-1 : Introduction	3
I-2 : Généralités sur la pollution des eaux.....	3
I-3 : Classification de la pollution	3
I-3-1 : La pollution physique.....	3
I-3-2 : La pollution microbiologique	4
I-3-3 : La pollution organique	4
I-3-4 : La pollution chimique.....	4
I-4 : Classification selon l'origine de la pollution.....	5
I-4-1 : La pollution domestique	5
I-4-2 : La pollution agricole.....	5
I-4-3 : La pollution industrielle	6
I-5 : Les substrats polluants.....	7
I-5-1 : Les substrats non-solubles.....	7
I-5-1-1 : Matières décantables ou flottantes.....	7
I-5-1-2 : Matières fines en suspension	7
I-5-1-3 : Matières colloïdales.....	7
I-5-2 : Les substrats solubles	8
I-5-2-1 : Matières biodégradables	8
I-5-2-2 : Matières non biodégradables.....	8
I-6 : Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux	8
I-6-1 : Procédés physiques.....	9
I-6-1-1 : Adsorption	9
I-6-1-2 : Les technologies membranaires	9
I-6-2 : Les procédés biologiques	10
I-6-2 : Les procédés chimique.....	10
II-1 : Introduction	12
II-2 : Les procédés d'oxydation avancée (POA)	12
II-2-1 : Principe	13

II-2-2 : Principaux types d'oxydation avancée.....	13
II-3 : La photo catalyse	14
II-4 : La photo catalyse hétérogène.....	15
II-4-1 : Le photocatalyseur.....	15
II-4-2 : Classification des Matériaux	15
II-4-2-1 : Les isolants.....	15
II-4-2-2 : Les conducteurs	16
II-4-2-3 : Les semi-conducteurs	16
II-4-3 : Les priorités des semi-conductrices photocatalytiques.....	16
II-4-4 : Le choix de photo catalyseur	18
II-4-5 : Le dioxyde de titane.....	19
II-5 : Principe et mécanisme de la photo catalyse hétérogène	20
II-5-1 : Principe	20
II-5-2 : Mécanisme réactionnel de l'espèce adsorbée	21
II-5-3 : Recombinaison des charges photo-induites.....	22
II-6 : Facteurs influençant le procédé de photo catalyse	22
II-6-1 : Paramètres intrinsèques.....	22
a) La structure cristalline et les propriétés optiques.....	22
b) La porosité et la surface spécifique.....	23
II-6-2 : Paramètres extrinsèques	23
L'oxygène dissous.....	23
Le pH de la solution	23
La température.....	24
La concentration en catalyseur	24
Effet de concentration de polluant	24
L'intensité du flux lumineux	24
II-7. Domaines d'application de la photo catalyse	25
II-7-1 : Traitement de l'air	25
II-7-2 : Traitement de l'eau.....	26
II-7-3 : Traitement autonettoyant et antibuée.....	26
II-8 : Les avantages de la photo catalyse	27
II-9 : Les inconvénients de la photo catalyse.....	27
III-1 : Introduction	28
III-2 : Matériels et Méthodes.....	29

III-2-1 : Photodégradation de Céfazoline	29
III-2-1-1 : Cinétique d'adsorption	29
III-2-1-2 : Isotherme d'adsorption	29
III-2-1-3 : Cinétique de photodégradation	30
• En absence du catalyseur : photolyse directe	30
• En présence du catalyseur.....	30
III-2-1-4 : Identification des espèces responsables de photodégradation	30
III-3 : Résultats et Discussions	30
III-3-1 : Cinétique d'adsorption	30
III-3-1-1 : Détermination du temps d'équilibre	30
III-3-1-2 : Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	31
III-3-2 : Isotherme d'adsorption	34
III-3-2-1 : Modélisation des Isothermes d'adsorption.....	34
III-3-3 : Etude de la Photodégradation	36
III-3-3-1 : Etude de l'effet de l'absence de matériau.....	36
III-3-3-2 : Etude de l'effet de la présence de matériau	37
III-3-3-3 : Modélisation de la cinétique de photodégradation	38
III-3-3-4 : Application du model Langmuir Hinshelwood de cinétique de photodégradation	39
III-3-3-4 : Identification des espèces responsable à la photodégradation.....	41

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

Figure I- 1: Cycle de la pollution urbaine.....	5
Figure I- 2: la pollution agricole	6
Figure I- 3: la pollution industrielle.....	7

Chapitre II

Figure II- 1: Technologies d'oxydation avancées pour le traitement de l'eau	13
Figure II- 2: Trois catégories de matériaux selon leurs configurations des bandes électriques.....	15
Figure II- 3: Schéma représentant la création de la paire électron-trou par photon	17
Figure II- 4: Structure cristallographique du rutile.....	19
Figure II- 5: Structure cristallographique de l'anatase.	19
Figure II- 6 : Principe de la photo catalyse hétérogène avec semi-conducteur.	20
Figure II- 7: Domaines d'applications de la photo catalyse	25

Chapitre III :

Figure III- 1: Cinétique d'adsorption de Céfazoline par (B-Fe-H) et (B-Ti-H)	31
Figure III- 2 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ((a) et (a')) à l'adsorption de Céfazoline par les deux (B-Fe-H et B-Ti-H).....	32
Figure III- 3 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre ((b) et (b')) à l'adsorption de Céfazoline par les deux (B-Fe-H et B-Ti-H).....	33
Figure III- 4 : Isotherme d'adsorption de Céfazoline par les deux photocatalyseurs	34
Figure III- 5 : Représentation des résultats d'isotherme d'adsorption de Céfazoline par les deux matériaux B-Fe-H et B-Ti-H selon les deux modèles de Freundlich (a) et de Langmuir (b)	36
Figure III- 6 : Cinétique de la photolyse du polluant Céfazoline (en absence de matériau).....	37
Figure III- 7 : Cinétique de la photodégradation de Céfazoline à différentes concentrations par (A) B-Fe-H et par (B) B-Ti-H.....	37
Figure III- 8: Modélisation de la cinétique de photodégradation de Céfazoline par les deux matériaux B-Ti-H et B-Fe-H	38

Figure III- 9 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodégradation de Céfazoline par B-Ti-H et B-Fe-H sous l'irradiation visible (pH initial= 6,4, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	40
Figure III- 10 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodégradation de Céfazoline par B-Ti-H et B-Fe-H sous l'irradiation visible (pH initial= 6,4, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	40
Figure III- 11 : Identification des espèces responsables de la photodégradation de Céfazoline à 10 mg/L par B-Ti-H avec un rapport solide/solution de 1 g/L	42

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux est un problème environnemental majeur qui affecte les écosystèmes aquatiques et les populations humaines à travers le monde. L'eau est une ressource essentielle pour les activités humaines, mais elle constitue également un habitat vital pour de nombreuses espèces animales et végétales. Cependant, la pollution de l'eau, qu'elle soit chimique, bactériologique ou thermique, peut toucher les eaux douces, saumâtres ou salées, ainsi que les eaux souterraines ou de surface.

De nombreuses sources contribuent à cette pollution, notamment les déversements accidentels des produits chimiques, les rejets domestiques, hospitaliers et industriels, ainsi que ceux provenant des pratiques pastorales, avicoles et agricoles. Les polluants peuvent atteindre les milieux aquatiques naturels via les cours d'eau, les canalisations, l'air et le sol. Une fois dans les eaux, ces polluants peuvent nuire à la santé humaine et animale, affecter la qualité de l'eau et perturber les écosystèmes.

Pour remédier à ces problèmes, il est essentiel de mettre en place des procédés efficaces pour éliminer les polluants des eaux. Les traitements conventionnels ont montré leur efficacité pour certains polluants, comme les traitements biologiques pour les polluants biodégradables et les traitements physicochimiques pour les matières en suspensions. La précipitation et l'adsorption de certains polluants sont également efficaces pour des concentrations élevées de polluants. Cependant, ces traitements sont limités pour des concentrations faibles et génèrent des déchets spéciaux à gérer.

De nouveaux procédés ont été développés pour compléter les traitements traditionnels. Parmi ceux-ci, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont particulièrement prometteurs pour les faibles concentrations de polluants. Le principe des POA repose sur la génération d'espèces radicalaires très réactifs et ayant des propriétés oxydantes. Certains oxydants comme l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peuvent être utilisés directement pour leur fort pouvoir oxydant ou indirectement pour générer des espèces radicalaires, comme le radical hydroxyle, afin de dégrader les polluants organiques et/ou de réduire certains polluants inorganiques. Ces agents oxydants peuvent être générés in situ dans l'effluent à traiter, ce qui permet une efficacité supérieure dans la dégradation des polluants.

Les POA peuvent être combinés avec d'autres procédés de traitement, tels que le traitement biologique, l'adsorption ou la filtration, pour améliorer leur efficacité. Ils sont

également très flexibles, car ils peuvent être adaptés à différents types de polluants et de milieux aquatiques. Cependant, l'inconvénient des POA peut être d'ordre cinétique, certains polluants organiques nécessitant une longue durée pour être entièrement minéralisés.

Parmi les POA, la photocatalyse repose sur l'utilisation des matériaux semi-conducteurs et l'énergie photoniques (UV ou visible) pour générer des espèces radicalaires sans avoir recours à d'autres produits chimiques comme agents oxydants. Les photocatalyseurs les plus connus sont le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), ces semi-conducteurs étant photoactifs uniquement sous UV. Cependant, d'autres semi-conducteurs photoactifs sous la lumière visible ont aussi montrés leur efficacité dans la dégradation de polluants organiques, tels que FeO , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Bi_2WO_6 , BiOI , BiOBr et d'autres.

La photocatalyse présente plusieurs avantages, tels que la simplicité et la rapidité du procédé, ainsi que la possibilité de traiter des polluants résistants à l'oxydation. Toutefois, la photocatalyse présente également des inconvénients, notamment la nécessité d'une source lumineuse, ce qui peut poser problème la nuit.

Les POA notamment la photocatalyse, sont utilisés principalement pour éliminer les polluants non-biodégradables. Parmi ces polluants figurent les colorants industriels ou de synthèse, les polluants phénoliques, les pesticides et les polluants pharmaceutiques (les médicaments). Les polluants pharmaceutiques, issus de la consommation humaine, de la production industrielle ou de la décharge de médicaments non utilisés, constituent un type spécifique de polluants aquatiques. Les antibiotiques, en particulier, sont préoccupants car leur présence dans les sources d'eau peut favoriser l'émergence de bactéries résistantes, compliquant ainsi le traitement des infections chez les humains et les animaux et compromettant l'efficacité des soins médicaux existants.

Dans ce travail, la photocatalyse a été adoptée pour éliminer un polluant pharmaceutique, la Céfazoline, en utilisant un matériau synthétisé dans le cadre d'un travail de thèse et une lampe à filament de tungstène de 500 watts comme source de lumière visible. L'efficacité de matériau a été comparée à celle d'un autre matériau de référence.

Ce manuscrit comporte deux chapitres décrivant une part théorique et un chapitre comportant les résultats expérimentaux.

CHAPITRE I : APPROCHES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA POLLUTION DES EAUX ET LEURS TRAITEMENTS

I-1 : Introduction

L'eau joue un rôle essentiel dans la régulation de tous les processus physiologiques des êtres vivants, y compris les animaux. Du fait de sa disponibilité quasiment gratuite et de sa remarquable capacité à dissoudre divers produits chimiques, elle est de plus en plus utilisée comme solvant dans divers secteurs industriels. Cette utilisation accrue conduit à la production de volumes considérables d'effluents liquides contenant une variété de contaminants chimiques et biologiques. Ces effluents liquides représentent la principale source de contamination des eaux naturelles de surface et souterraines, ainsi que de la pollution des différents écosystèmes aquatiques. En conséquence, la pollution des eaux et des écosystèmes peut revêtir des aspects physiques, chimiques et biologiques.

I-2 : Généralités sur la pollution des eaux

La pollution de l'eau se manifeste par une détérioration de sa qualité sous différentes formes physiques, chimiques et biologiques, principalement causée par les activités humaines telles que la pollution domestique, urbaine, industrielle et agricole. Cette dégradation affecte les conditions de vie des plantes et des animaux dans les écosystèmes naturels. Elle touche à la fois les eaux de surface, telles que les fleuves, les rivières, les lacs, les réservoirs et les mers, ainsi que les eaux souterraines [1].

I-3 : Classification de la pollution

La pollution de l'eau peut être classée en quatre catégories selon le type de polluant : la pollution physique, la pollution microbiologique, la pollution organique et la pollution chimique.

I-3-1 : La pollution physique

Ce type de pollution se produit lorsque le milieu est altéré dans sa structure physique par divers éléments tels que la température, la turbidité, la conductivité et les matières en suspension. Il englobe la pollution mécanique, qui concerne les effluents solides, ainsi que la

pollution thermique, causée par les eaux de refroidissement utilisées dans les centrales thermiques nucléaires [2].

I-3-2 : La pollution microbiologique

La pollution microbiologique trouve son origine principalement dans les eaux usées domestiques, les eaux de ruissellement, les installations d'élevage et les eaux usées des abattoirs. Ces sources peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [3].

I-3-3 : La pollution organique

Elle constitue la partie la plus significative de la pollution de l'eau, comprenant principalement des composés biodégradables. Ces substances se trouvent à la fois en suspension (sous forme de particules solides) et en solution dans l'eau. Elles sont considérées comme des polluants lorsqu'elles sont déversées en grandes quantités ou de manière répétée dans des espaces limités. Leur impact est évalué en fonction de la quantité d'oxygène nécessaire à leur dégradation. Les mesures de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅) et de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) permettent de quantifier la concentration de cette pollution organique [3].

Cette forme de pollution provient principalement du rejet d'eaux usées ou d'eaux chargées en déchets provenant des industries agroalimentaires. Ces matières sont dégradées par des bactéries qui, pour ce processus, consomment une quantité importante d'oxygène. Par conséquent, une surconsommation d'oxygène peut entraîner la mort de la vie aquatique. La pollution organique peut également inclure des molécules organiques non biodégradables ou difficiles à dégrader.

I-3-4 : La pollution chimique

Elle résulte de la présence de diverses substances telles que les acides, les substances radioactives, les sels indésirables tels que les nitrates, ainsi que des substances toxiques telles que les pesticides, les insecticides, les désherbants et les métaux lourds. Les pesticides sont des contaminants chimiques courants en raison de leur résistance à la dégradation biologique et de leur capacité à s'accumuler dans différents organes et tissus graisseux, entraînant ainsi une intoxication aiguë. Ces polluants se retrouvent dans les eaux de surface telles que les cours d'eau et les lacs, ainsi que dans les eaux souterraines [4, 5].

I-4 : Classification selon l'origine de la pollution

La pollution des eaux peut être classée en trois catégories selon son origine : la pollution domestique (urbaine), la pollution agricole et la pollution industrielle.

I-4-1 : La pollution domestique

La pollution domestique émane des zones urbaines peuplées, où les habitations humaines rejettent des eaux usées urbaines chargées en substances dissoutes et en suspension, communément appelées eaux usées ménagères. Les substances dissoutes les plus courantes sont les phosphates, qui déséquilibrent les écosystèmes en favorisant excessivement le développement de végétaux indésirables, entraînant ainsi un phénomène d'eutrophisation [6]. Les substances non dissoutes ou en suspension comprennent toutes les matières organiques, inorganiques et biologiques en suspension, notamment les matières fécales, qui favorisent la biodégradation des composés organiques biodégradables. Les infiltrations, principalement dues au ruissellement des eaux de pluie, transportent vers les nappes phréatiques tous les produits tombés ou jetés sur le sol, tels que les huiles de vidange, les acides de batteries, les métaux lourds (piles, échappements) et autres produits chimiques. Les déchets solides s'accroissent en quantité croissante, saturant de plus en plus les centres d'enfouissement. Certains déchets sont dangereux (piles, solvants, etc.) et ne sont pas toujours réutilisables par recyclage.

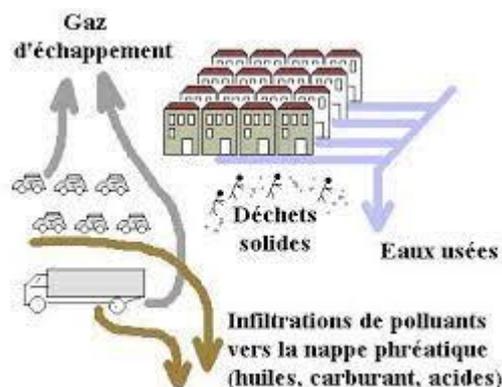


Figure I- 1: Cycle de la pollution urbaine

I-4-2 : La pollution agricole

Il s'agit des eaux contaminées par des substances utilisées dans le secteur agricole. Pour une agriculture efficace et intensive, les agriculteurs ont recours à divers produits d'origine industrielle tels que les engrais industriels, les pesticides, ainsi que des déchets d'élevage bovin, ovin ou avicole. Certains de ces produits présentent des dangers potentiels pour l'environnement, notamment pour la qualité des eaux. [7].

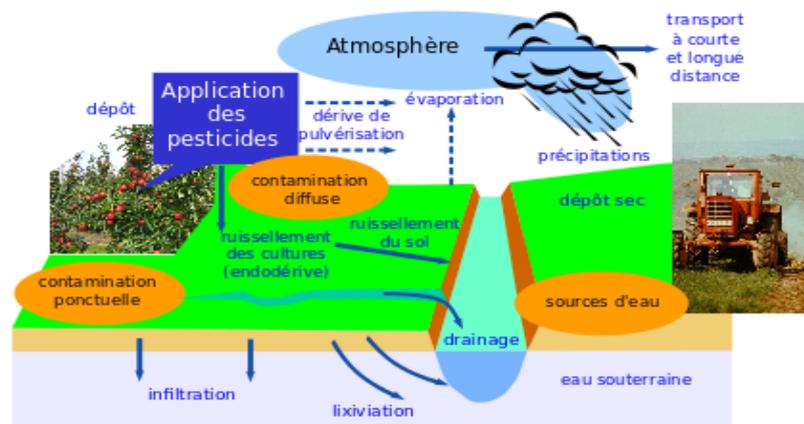


Figure I- 2: la pollution agricole

I-4-3 : La pollution industrielle

Si la pollution par les eaux domestiques reste relativement constante, les rejets industriels se caractérisent, au contraire, par leur grande diversité, en fonction de l'utilisation de l'eau dans le processus industriel. Selon le type d'activité industrielle, on observe une variété de pollutions telles que :

- Des matières organiques et des graisses (provenant des abattoirs, des industries agroalimentaires...).
- Des hydrocarbures (provenant des industries pétrolières, des transports).
- Des métaux (issus des traitements de surface, de la métallurgie).
- Des acides, des bases, ainsi que divers produits chimiques (issus des industries chimiques, des tanneries...).
- Des eaux chaudes (provenant des circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- Des matières radioactives (provenant des centrales nucléaires, du traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries traditionnellement reconnues pour leurs rejets particulièrement polluants dans l'eau, on trouve notamment les industries agroalimentaires, papetières, chimiques, de traitement de surface, ainsi que l'industrie du cuir, entre autres [8].



Figure I- 3: la pollution industrielle

I-5 : Les substrats polluants

Nécessairement, on peut classer les polluants en deux catégories principales en fonction de leurs caractéristiques et de leur capacité à se dégrader biologiquement :

I-5-1 : Les substrats non-solubles

I-5-1-1 : Matières décantables ou flottantes

Les polluants grossiers, tels que les galets et les graisses, font partie des substances qui nécessitent généralement des traitements préliminaires ou éventuellement un traitement initial [8]. Selon leur nature, différents procédés peuvent être utilisés, notamment la flottation ou la décantation. La flottation implique généralement l'ajout de produits chimiques pour faciliter l'agglomération des particules et leur remontée à la surface, tandis que la décantation repose sur la séparation des particules en suspension par gravité, où les particules les plus lourdes se déposent au fond du réservoir.

I-5-1-2 : Matières fines en suspension

Ces particules, visibles à l'œil nu et de taille généralement comprise entre 0,1 et 1 mm, contribuent à la turbidité de l'eau. Elles sont traitées à l'aide de méthodes telles que la sédimentation ou la centrifugation [9]. La sédimentation implique le processus naturel de déposition des particules solides en suspension sous l'effet de la gravité, tandis que la centrifugation utilise la force centrifuge pour accélérer ce processus de séparation des particules.

I-5-1-3 : Matières colloïdales

Les particules colloïdales, composées de particules mesurant entre 0,01 et 100 μm de diamètre dans l'eau, se situent à la limite entre les phases solides et solubles. Elles peuvent être éliminées par dégradation biologique ou par décantation associée à un processus de

coagulation [10]. La dégradation biologique implique l'action de micro-organismes qui décomposent ces particules en éléments plus simples. La coagulation consiste à agglomérer les particules en suspension pour former des floccs plus gros, facilitant ainsi leur élimination par décantation.

I-5-2 : Les substrats solubles

Les substrats solubles se distinguent par leur caractères d'être solvatés par l'eau et ils sont difficilement à éliminer surtout si ils sont d'origine organique non-biodégradables en faible concentration ou d'origine inorganiques composés spécialement de métaux lourds.

I-5-2-1 : Matières biodégradables

Inévitablement, les micro-organismes présents naturellement dans les cours d'eau ont la capacité de dégrader les substances présentes. Les bactéries, en particulier, peuvent facilement et directement assimiler certaines substances solubles [11]. Cependant, le processus de dégradation sera efficace pour les substrats composés d'un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles, des processus intermédiaires peuvent être nécessaires avant qu'ils ne soient naturellement assimilés. Ces processus peuvent inclure des étapes telles que la dégradation enzymatique, la fragmentation des particules solides en suspension et d'autres réactions biochimiques qui permettent aux micro-organismes de traiter efficacement les différents composants organiques présents dans l'eau.

I-5-2-2 : Matières non biodégradables

Ces polluants peuvent être des composés organiques tels que les pesticides, les hydrocarbures, les colorants, pharmaceutique, etc., ou des composés inorganiques, principalement les métaux lourds. Ils présentent une résistance ou une toxicité envers la faune et la flore aquatiques, ce qui rend souvent le traitement biologique inefficace [11-13]. Dans de tels cas, des méthodes de traitement physico-chimique plus avancées peuvent être nécessaires pour éliminer ces polluants de manière efficace. Ces méthodes peuvent inclure des procédés tels que la filtration membranaire, l'oxydation avancée, l'adsorption sur charbon actif, ou d'autres techniques spécifiques visant à neutraliser ou à éliminer les polluants persistants.

I-6 : Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux

On peut classer les techniques de traitement des eaux polluées en trois catégories principales :

1. Techniques physiques : Ces techniques comprennent des processus tels que l'adsorption, la filtration sur membrane, la décantation, la filtration sur lit de sable, etc. Elles visent à éliminer

les polluants en utilisant des forces physiques telles que la gravité, la taille des particules, ou les interactions électriques et chimiques.

2. Techniques biologiques : Ces techniques font appel à des micro-organismes, tels que des bactéries ou des algues, pour dégrader les polluants organiques présents dans l'eau. Les exemples incluent l'aération activée, les lagunes biologiques, les lits de macrophytes, etc.
3. Techniques physico-chimiques : Ces techniques combinent des processus physiques et chimiques pour éliminer les polluants de l'eau. La coagulation-floculation, l'oxydation avancée, l'adsorption sur charbon actif, et la précipitation chimique sont des exemples de techniques physico-chimiques utilisées pour traiter les eaux contaminées.

I-6-1 : Procédés physiques

I-6-1-1 : Adsorption

L'adsorption est un processus où des molécules ou des ions, qu'ils soient organiques ou inorganiques, sont transférés d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide. Ce phénomène est largement utilisé dans le traitement des eaux polluées pour éliminer les substances indésirables. Différents adsorbants sont utilisés à cet effet, notamment le charbon actif, les zéolithes, les argiles cationiques et anioniques.

L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs facteurs, notamment les propriétés de surface de l'adsorbant et les caractéristiques du polluant à éliminer. D'autres paramètres, tels que la température, le pH, etc., peuvent également influencer l'efficacité de ce processus [14]. En contrôlant ces paramètres, il est possible d'optimiser le processus d'adsorption pour une élimination maximale des polluants de l'eau.

I-6-1-2 : Les technologies membranaires

Effectivement, ces méthodes de traitement des eaux impliquent le passage d'un liquide contenant des polluants à travers des membranes pour séparer les différents composants (particules, molécules, ions) entre deux phases. Ce procédé combine plusieurs techniques telles que :

1. L'osmose inverse : Ce processus utilise une membrane semi-perméable pour séparer les ions, les molécules et les particules de taille supérieure à celle des molécules d'eau, permettant ainsi d'éliminer efficacement les polluants.
2. La microfiltration : Cette méthode utilise des membranes avec des pores de taille relativement grande pour filtrer les particules et les organismes microbiens de l'eau.

3. La nano-filtration et l'ultrafiltration : Ces techniques utilisent des membranes avec des pores de taille encore plus petite pour filtrer les particules et les molécules de taille plus petite que celles retenues par la microfiltration.

Cependant, le principal inconvénient de ces méthodes réside dans le risque de colmatage des membranes, ce qui peut réduire leur efficacité et nécessiter un entretien régulier pour maintenir leur performance optimale [15].

I-6-2 : Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont largement utilisés, en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines riches en matières organiques. Ces procédés reposent sur la dégradation des nutriments par des micro-organismes capables d'assimiler et de transformer les polluants en composés moins toxiques, ainsi qu'en dioxyde de carbone, en eau et en sels inorganiques [13]. Ces procédés peuvent différer en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) d'oxygène.

Le procédé le plus couramment utilisé et fiable est celui de la boue activée, où les micro-organismes sont en suspension dans le mélange eau-boue. Cependant, le rendement du traitement par voie biologique est souvent limité pour les effluents industriels en raison de fortes concentrations de polluants caractérisés par leur toxicité et leur faible biodégradabilité [16]. Dans de tels cas, des méthodes de traitement physico-chimique ou une combinaison de différentes techniques peuvent être nécessaires pour atteindre les normes de rejet réglementaires.

I-6-2 : Les procédés chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont largement utilisées dans plusieurs contextes, notamment :

1. Le traitement des composés organiques dangereux présents à faibles concentrations.
2. Le prétraitement avant les procédés biologiques pour réduire la charge polluante.
3. Le traitement des eaux usées contenant des constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
4. Le post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi les réactifs les plus couramment utilisés pour ce type de traitement, on trouve le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort largement utilisé pour traiter les polluants organiques et inorganiques. Cependant, pour des concentrations élevées en colorants, l'oxydation par H_2O_2 seule peut ne pas être suffisamment efficace. Dans certains cas, l'utilisation de l'hypochlorite de sodium a été proposée pour traiter

les colorants azoïques, bien que cela puisse conduire à la formation de sous-produits potentiellement toxiques tels que les trihalométhanes [17].

De nos jours, la dépollution des eaux usées est une préoccupation majeure, et les procédés d'oxydation avancés (AOP) sont de plus en plus utilisés pour traiter les polluants persistants. Les AOP, tels que la photocatalyse hétérogène, offrent une solution efficace pour la minéralisation des molécules organiques nocives pour l'homme et l'environnement, en favorisant leur transformation en produits non toxiques en milieu aqueux [18].

CHAPITRE II : LES *PROCEDES* D'OXYDATION AVANCEE ET LA PHOTO CATALYSE HETEROGENE

II-1 : Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont suscité un intérêt croissant dans la recherche depuis les années 1980. Initialement définis par Glaze et al. [19] comme des méthodes de traitement des eaux à température et pression ambiantes, ces procédés génèrent en solution des oxydants puissants, notamment les radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ils englobent également des procédés électrochimiques tels que l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de H_2O_2 , qui produisent des OH^\bullet à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène. Parallèlement, la photo catalyse hétérogène, basée sur l'action d'un semi-conducteur en tant que photo catalyseur sous l'effet de la lumière, offre une voie prometteuse pour la dégradation des polluants persistants dans les eaux usées. Face à l'augmentation de la population, au développement industriel et aux pressions sur les ressources en eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation devient crucial. Cependant, de nombreux polluants sont extrêmement stables, rendant leur dégradation difficile par les méthodes conventionnelles. De plus, certains polluants se dégradent partiellement pour former des composés intermédiaires toxiques. Dans ce contexte, la photo catalyse hétérogène offre une solution prometteuse pour la dégradation de ces polluants récalcitrants, contribuant ainsi à la préservation de la santé publique et de l'environnement.

II-2 : Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA sont donc des méthodes qui peuvent être employées dans le traitement des eaux, notamment des eaux usées industrielles. Elles contiennent différentes pollutions minérales, organiques et/ou biologiques. La pollution organique peut être exprimée à travers divers éléments. Les molécules bio récalcitrantes, telles que les aromatiques, les phénoliques, les colorants industriels et les produits pharmaceutiques, sont résistantes au traitement biologique [20]. La majorité des médicaments sont nocifs et non biodégradables, et ne peuvent pas être éliminés par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, en particulier à des concentrations faibles (de l'ordre du micro ou du milligramme). C'est la raison pour laquelle de nouvelles méthodes suscitent un vif intérêt ces dernières décennies,

car elles peuvent entraîner leur destruction par minéralisation totale. On les désigne sous le nom de procédés d'oxydation avancée (POA) [21].

II-2-1 : Principe

Le principe de base de toutes les POA est le même : produire des espèces radicalaires très oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles OH^\bullet , afin de dégrader les polluants organiques et inorganiques. En raison de leur grande réactivité, les radicaux hydroxyles sont extrêmement efficaces pour décomposer divers polluants. Cependant, la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre est un inconvénient de ces techniques, ce qui les rend inadaptées et très coûteuses pour traiter des effluents trop concentrés [22].

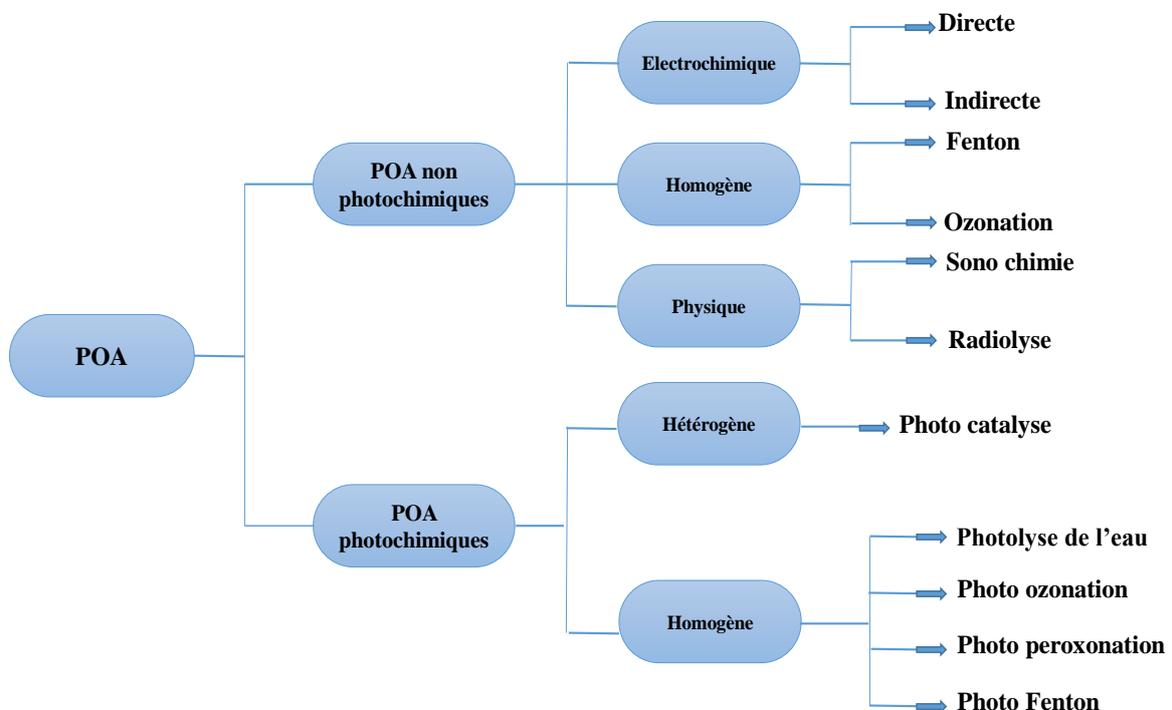


Figure II- 1: Technologies d'oxydation avancées pour le traitement de l'eau

II-2-2 : Principaux types d'oxydation avancée

Le radical hydroxyle le centre d'intérêt puisqu'il joue le rôle principale dans la dégradation des polluants organiques, différentes sources du radical hydroxyle sont dénombrés dans le tableau II-1.

Tableau II- 1: Principaux types d'oxydation avancée

Procédé	Commentaire
Radiolyse	Des espèces OH [•] et H [•] sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter, la rupture résulte de l'excitation électrochimique de la molécule d'eau ou de phénomène d'ionisation.
Sonolyse	Les OH [•] sont produits par l'application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f > 20KHz).
Oxydation électrochimique directe	Les OH [•] sont produits par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode.
Oxydation électrochimique indirecte	Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures par réduction de l'oxygène dissout.
Fenton	Les OH [•] sont produits à partir de la décomposition de H ₂ O ₂ catalysée par des sels ferreux ou ferriques.
Peroxonation (O₃/H₂O₂)	Les OH [•] sont produits par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.
Photolyse de l'eau (UV/H₂O)	L'eau absorbe la lumière (λ < 190nm) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm.
Photo peroxonation (O₃/H₂O₂ /UV)	L'irradiation à 254nm permet à la fois la photolyse de H ₂ O ₂ et de l'ozone, H ₂ O ₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans l'eau.
Photo-Fenton	L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions par rapport à la réaction classique de Fenton, ceci s'explique par le recyclage de Fe(II) et par une production de radicaux plus efficaces.
Photolyse de l'ozone (UV/O₃)	L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, sa photolyse en solution génère H ₂ O ₂ , qui initialise sa décomposition en OH [•] .

II-3 : La photo catalyse

On peut observer une photo catalyse homogène ou hétérogène. Dans la photo catalyse homogène, le photocatalyseur et le polluant sont tous deux solubles dans l'eau.

II-4 : La photo catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène se produit lorsque le catalyseur se trouve dans une phase différente des réactifs et des produits. Dans notre cas, le catalyseur est en phase solide et le processus se déroule en phase liquide-solide. La photo catalyse représente un type spécifique de catalyse hétérogène qui se produit lorsque des matériaux semi-conducteurs (comme le TiO_2) sont irradiés avec une énergie photonique appropriée. Cela favorise la formation de la paire électron-trou. Les espèces adsorbées entreront alors en réaction d'oxydoréduction avec ces paires pour créer des espèces radicalaires. À leur tour, ces radicaux provoqueront des réactions d'oxydoréduction avec des molécules, principalement organiques, jusqu'à ce qu'elles soient complètement minéralisées.

II-4-1 : Le photocatalyseur

Le catalyseur dans le cadre de ce travail, est un semi-conducteur qui est activé par les photons lumineux (UV et/ou visible). Il peut être activé sans qu'il soit efficace car son efficacité dépend de plusieurs paramètres (les caractéristiques du semi-conducteur, les caractéristiques du polluant et d'autres caractéristiques comme la nature et l'intensité des photons). Pour augmenter son efficacité, il est indispensable d'apporter des modifications sur les paramètres suscités, comme la modification du semi-conducteur, le choix du type et l'intensité d'irradiation, etc. [23].

II-4-2 : Classification des Matériaux

Trois catégories de Matériaux peuvent être identifiées en fonction de leurs caractéristiques électriques et de leurs bandes électroniques : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants (Figure II-2) [22-24].

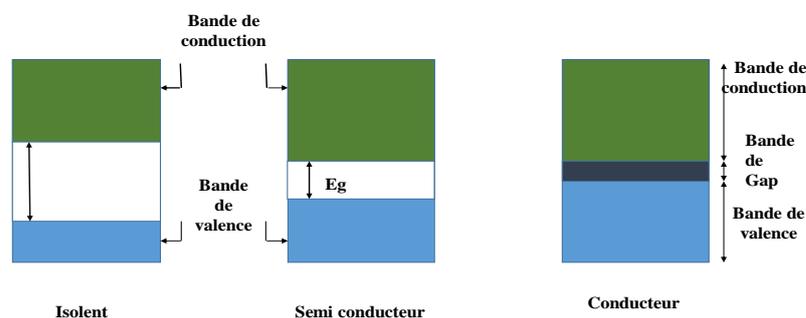


Figure II- 2: Trois catégories de matériaux selon leurs configurations des bandes électriques

II-4-2-1 : Les isolants

Ces matériaux ne sont pas conducteurs d'électricité en raison de leur résistivité électrique élevée ($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), tels que le bois et le plastique. Un isolant est composé de deux

bandes énergétiques : une bande de conduction supérieure et une bande de valence inférieure. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (gap énergétique), créant un écart énergétique très élevé qui empêche le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [25].

II-4-2-2 : Les conducteurs

En règle générale, il s'agit de métaux tels que le cuivre, le fer et l'or, qui présentent une résistivité électrique très faible (10^{-6} $\Omega\cdot\text{cm}$). Les bandes d'énergie sont jointives pour les conducteurs, ce qui signifie qu'il n'y a pas de gap énergétique, et que la bande de conduction est partiellement occupée [26]. Cela signifie qu'un faible champ électrique permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction sans avoir besoin d'une énergie considérable, comme cela est observé dans plusieurs métaux [1], ou bien que des électrons libres sont constamment présents dans la bande de conduction [27].

II-4-2-3 : Les semi-conducteurs

La conductivité d'un matériau semi-conducteur (à température ambiante, sa résistivité électrique varie de 10 à 10^9 $\Omega\cdot\text{cm}$) peut fluctuer en fonction des conditions, ce qui signifie qu'il est intermédiaire entre un métal et un isolant. À 0 K, il agit comme un isolant, mais lorsque la température augmente, il permet la circulation de l'électricité. Contrairement aux métaux, sa conductivité augmente à mesure que la température monte [28]. Il présente une structure de bande similaire à celle des isolants, mais avec une largeur de bande interdite plus réduite.

À 0 K, la bande la plus haute autorisée à être occupée est entièrement remplie, c'est la bande de valence. La bande de conduction, qui est la bande permise vide la plus basse, est vide à 0 K. En augmentant la température, l'agitation thermique entraîne l'excitation de plusieurs électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, qui devient partiellement remplie. La conduction se produit lorsqu'un champ électrique est appliqué. En plus de cette conduction électrique, on observe également la conduction des trous, qui sont les espaces vacants laissés par les électrons dans la bande de valence. La conductivité d'un semi-conducteur augmente avec le nombre d'électrons dans la bande de conduction à mesure que la température s'élève [26].

II-4-3 : Les priorités des semi-conductrices photocatalytiques

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques sont largement utilisés pour les propriétés photo catalytiques. En effet, ils ont une structure électronique à

bande interdite (semi-conducteur) et ont été utilisés dans divers domaines de la photocatalyse. Les semi-conducteurs comme le TiO_2 , le ZnO , le CdS et le SnO_2 ont démontré leur capacité à catalyser la lumière et sont considérés comme parmi les meilleurs photocatalyseurs, notamment en raison de leur stabilité et de leur non-toxicité. Selon les applications souhaitées, la plage de longueur d'onde d'irradiation revêt une importance particulière. Cependant, la corrosion demeure le principal désavantage à éviter. Les valeurs des potentiels des bandes d'énergies (bandes de valence (BV) et de conduction (BC)) de divers semi-conducteurs sont illustrées dans la figure II-3 [27, 28], en comparant les potentiels redox des couples $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ et $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ à pH 0 et des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$ et H^+/H_2 à pH 7.

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation des électrons présents dans la bande de valence d'un semi-conducteur, provoquant leur migration vers la bande de conduction et laissant ainsi un trou chargé positivement derrière eux. Si ces électrons ne sont pas capturés par d'autres substances adsorbés à la surface du semi-conducteur, ils peuvent retourner à la bande de valence. Ce processus de retour des électrons à leur niveau d'énergie initial est appelé recombinaison électron-trou.



La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine l'énergie de Gap (Figure II-3).

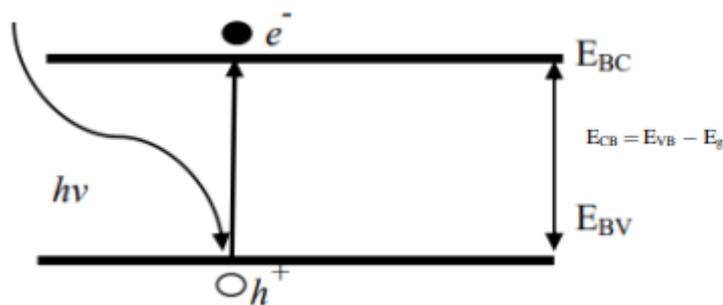
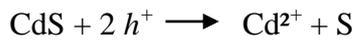


Figure II- 3: Schéma représentant la création de la paire électron-trou par photon

TiO_2 , ZnO et CdS sont les photocatalyseurs les plus étudiés. Les calogènes (CdS , CdSe) suscitent néanmoins l'intérêt des études pour l'application solaire en raison de leurs faibles bandes interdites. Ils sont cependant très facilement corrodables, même si l'ajout de sulfures et de sulfites diminue en partie ce phénomène. En outre, la présence d'ions toxiques tels que le Cd^{2+} en solution rend CdS inutile pour les utilisations de dépollution (Eq) [29].

De la même manière, l'hématite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$), qui présente une bande de valence très oxydante (2,3 eV) et une bande de conduction à fort pouvoir réducteur (0 V) [30], ainsi que le ZnO, pourraient être des catalyseurs photoniques d'une grande importance car ils ont de fortes activités dans le domaine visible, mais ils sont également susceptibles de subir une photo-corrosion. Ces réactions sont des réactions de concurrence et diminuent la capacité de la photo catalyse.



De tous les semi-conducteurs (Tableau II-2), le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus adapté pour la photo catalyse dans le but de dépollution en raison de sa stabilité photochimique, de son inertie chimique et biologique, ainsi que de son coût abordable [31].

Tableau II- 2: Liste des semi-conducteurs utilisés en photo catalyse

Semi-conducteur	Bande de valence E_{BV} (eV)	Bande de conductance E_{BC} (eV)	Largeur de la bande interdite E_g (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

II-4-4 : Le choix de photo catalyseur

L'ajout de catalyseurs (semi-conducteurs) homogènes ou hétérogènes permet d'améliorer considérablement l'efficacité de la dégradation par photochimie [32]. Le catalyseur doit avoir certaines caractéristiques pour pouvoir convertir l'énergie lumineuse fournie en énergie chimique. Effectivement, lorsque le semi-conducteur absorbe un photon d'une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction, un de ses électrons traverse le gap et passe dans l'état d'énergie supérieure, c'est-à-dire la bande de conduction [33]. Un catalyseur photo efficace doit présenter les caractéristiques suivantes [34, 35].

- ✚ Une photographie active
- ✚ Une excitation en présence des rayons UV ou de la lumière visible

- ✚ Inerte sur le plan biologique et chimique
- ✚ Photo stable et non corrosif
- ✚ Écologique et non toxique

II-4-5 : Le dioxyde de titane

Structure cristalline et stabilité : Le pigment blanc TiO_2 est fabriqué directement à partir du minerai de titane. La quantité actuelle de TiO_2 produite par an dépasse les 4 millions de tonnes et est principalement employée dans les domaines des peintures, des plastiques, des cosmétiques et des papiers. Trois formes cristallines allotropiques du dioxyde de titane sont le rutile, l'anatase et la brookite. Les caractéristiques structurales des différentes phases cristallines, ainsi que la cellule cristalline unitaire. Uniquement le rutile et l'anatase, qui sont respectivement représentés dans les Figures II-4 et II-5, avec une maille unitaire tétragonale, ont un impact sur les applications photo catalytiques du TiO_2 [36]. La phase rutile est le polymorphe du TiO_2 le plus stable sur le plan thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable dans les conditions normales. La transition de l'anatase vers le rutile débute à une température supérieure à 873 K [37].

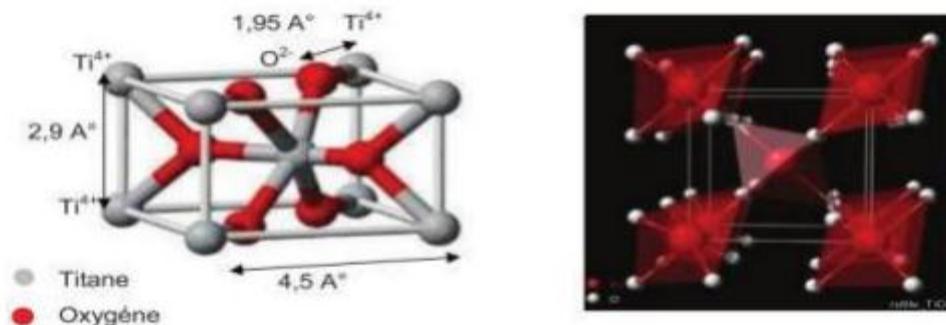


Figure II- 4: Structure cristallographique du rutile.

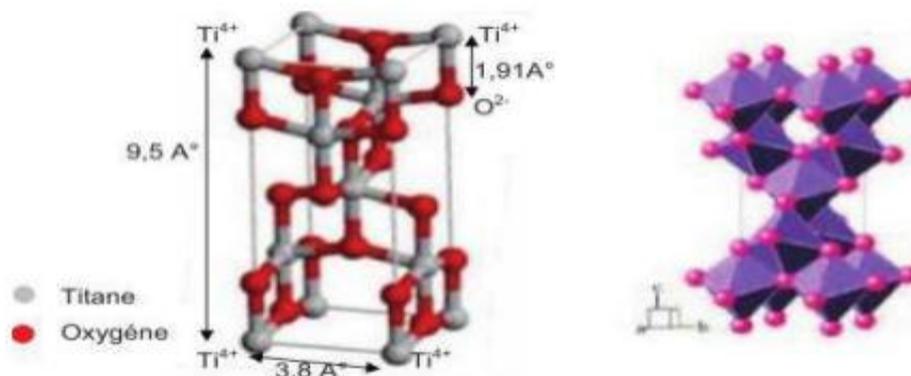


Figure II- 5: Structure cristallographique de l'anatase.

II-5 : Principe et mécanisme de la photo catalyse hétérogène

II-5-1 : Principe

Lorsque des photons d'une énergie supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite sont irradiés sur un semi-conducteur en photo catalyse, l'absorption de ces photons provoque une excitation à sa surface [18]. (Fig. II-6). Lorsqu'un électron est excité, il passe de l'orbitale la plus élevée en énergie (HOMO) de la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction. Cela entraîne la formation de trous (ou holes en anglais)

« h^+ » dans la bande de valence et une surcharge électronique notée « e^- » dans la bande de conduction, comme indiqué dans la réaction suivante [38]:



Ainsi, lorsque leur durée de vie est suffisante, les paires (e^-/h^+) participent à des réactions oxydoréductions avec des espèces adsorbées à la surface du catalyseur telles que H_2O et O_2 .

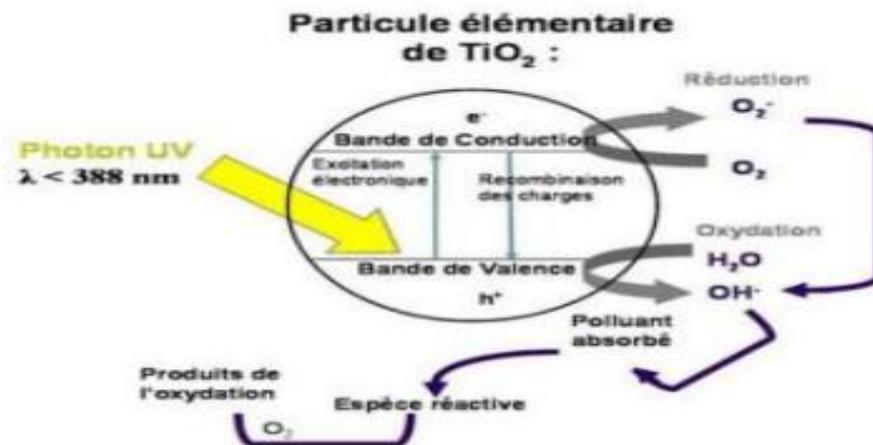


Figure II- 6 : Principe de la photo catalyse hétérogène avec semi-conducteur.

La photo catalyse hétérogène est une méthode complexe qui a suscité de nombreuses recherches. Comme pour toute méthode qui implique des réactions en phases hétérogènes, le processus photo-catalytique peut être réparti en cinq étapes distinctes :

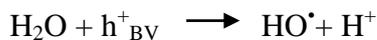
- ✚ Transport des substances réactives dispersées dans le liquide vers la surface du catalyseur.
- ✚ Adsorption des substances réactives sur la surface du catalyseur.
- ✚ Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
- ✚ Désorption des produits.

✚ Désorption des produits.

✚ Retirez les produits de l'interface entre le fluide et le catalyseur.

II-5-2 : Mécanisme réactionnel de l'espèce adsorbée

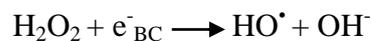
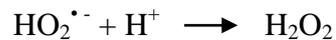
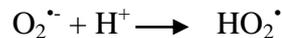
Il est possible de transférer les électrons vers des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. La réaction des espèces chimiques qui en découlent peut entraîner des transformations chimiques appelées photo catalytiques, qui peuvent entraîner la production d'espèces radicalaires ou l'oxydation des molécules polluantes. Par exemple, H_2O et les ions OH^- seront en réaction avec les trous positifs afin de créer des radicaux hydroxyles HO^\bullet selon les réactions suivantes [39] :



On sait que les radicaux HO^\bullet se produisent non seulement à travers les trous de la BV, mais aussi à travers les électrons du BC. En effet, les électrons de la BC seront capturés par l'oxygène présent dans le fluide, ce qui entraînera la formation des anions super-oxydes ($O_2^{\bullet -}$) selon la réaction suivante :



Les anions super-oxydes vont entraîner la création des radicaux (HO_2^\bullet , HO^\bullet) sur la base de la chaîne réactionnelle suivante :



Ces substances intermédiaires (ion radical superoxyde, hyper oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). L'oxydation des substances organiques entraîne la formation de produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) [40].



Les conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'effluent à traiter [41], ainsi que le taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [42], conditionnent grandement l'efficacité de la dégradation

photo-catalytique. De plus, la paire (e^-/h^+) constitue un système de réactions oxydoréductions puissantes qui dégradent la plupart des composés adsorbés.

II-5-3 : Recombinaison des charges photo-induites

Le phénomène de recombinaison de paires électron-trou (e^-/h^+) peut entraîner une annulation ou une diminution de l'efficacité de la photocatalyse [43]. Étant donné la rapidité de la recombinaison (quelques nanosecondes), il est nécessaire d'avoir une vitesse de piégeage élevée (une nanoseconde pour les électrons et 250 nanosecondes pour les trous) [44]. Étant donné que la vitesse requise est supérieure à celle de la diffusion, il est nécessaire d'associer les pièges à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

II-6 : Facteurs influençant le procédé de photo catalyse

Différents facteurs ont un impact sur l'efficacité de la photocatalyse. Il est possible de distinguer entre ces paramètres internes (paramètres intrinsèques) et externes (paramètres extrinsèques). La structure cristalline, les caractéristiques optiques du catalyseur, la surface spécifique et la porosité sont parmi les paramètres internes. De plus, les paramètres externes incluent la concentration du catalyseur, de l'oxygène et du polluant, le pH, la température, la nature et l'intensité lumineuse, ainsi que la présence d'autres ions ou molécules dans le milieu réactionnel. Les variables liées aux caractéristiques du photocatalyseur ou intrinsèques sont celles qui sont liées aux caractéristiques du photocatalyseur lui-même [45].

II-6-1 : Paramètres intrinsèques

a) La structure cristalline et les propriétés optiques

Certains polluants se dégradent plus rapidement lorsque leur structure cristalline est modifiée par différentes synthèses. Par exemple, trois structures cristallines distinctes sont présentes dans le catalyseur ZnO. On peut également envisager Wurtzite, également connu sous le nom de blende de zinc ou rocksalt, comme une alternative au dioxyde de titane (TiO_2) en raison de ses propriétés optiques similaires [46].

Les trois polymorphes du TiO_2 peuvent être cristallisés (Figures II-4 et II-5) : l'anatase (quadratique), le rutile (tétraгонаle) et la métastable brookite (orthorhombique).

La densité cristalline du rutile est plus élevée, sa bande interdite étant de 3,02 eV, contre 3,22 eV pour celle de l'anatase. Ainsi, la longueur d'onde des photons absorbés est inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. En revanche, la phase brookite ne peut pas être employée dans le domaine de la photo catalyse car sa structure cristalline n'est pas assez stable. Effectivement, l'anatase présente une photo-activité catalytique plus élevée que le

rutile, car : la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus élevée pour le rutile que pour l'anatase, ce qui limite la production de radicaux [47] ; l'anatase présente une adsorption plus efficace à l'oxygène que le rutile [48].

b) La porosité et la surface spécifique

Le taux d'efficacité photo-catalytique est influencé par la surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à la taille des particules. Il est suggéré que la réduction de la taille des particules réduit la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [49].

II-6-2 : Paramètres extrinsèques

L'oxygène dissous

L'oxygène dissous (un accepteur d'électrons) joue un rôle crucial dans l'élimination photo catalytique des polluants organiques. L'adsorption de molécules d'oxygène à la surface du catalyseur permettent de séparer les charges en limitant leur recombinaison en créant des ions radicalaires super oxydes. De plus, elles peuvent contribuer à stabiliser les radicaux organiques provenant des polluants présents dans la solution aqueuse [50].

Le pH de la solution

Le pH joue un rôle essentiel dans l'efficacité de la photocatalyse. Effectivement, le pH du milieu est étroitement lié à l'adsorption du polluant. De cette manière, en présence d'une solution aqueuse, le pH à un impact considérable sur la charge de la surface du catalyseur (qui peut être négative ou positive en fonction du pH de la solution), tout comme il peut également influencer la charge du polluant à éliminer [51]. Effectivement, la valeur du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) (ou point isoélectrique) est utilisée pour déterminer la charge de surface du photocatalyseur. Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée de manière positive, négative ou neutre (en raison des ions H_3O^+ et OH^-). Cette charge suggère aussi que lorsque :

- $pH = pH_{PCN}$: Le catalyseur aura tendance à s'agglomérer plus facilement lorsque la surface est électriquement neutre, en raison de la réduction des rejets électrostatiques des particules [45].
- $pH > pH_{PCN}$: Les anions présents dans la solution seront atteints par une attraction électrostatique lorsque la solution est chargée négativement.
- $pH < pH_{PCN}$: Il s'agit de la forme cationique qui prédomine sur les ions de la solution.

La température

L'augmentation de la température joue un rôle crucial, car elle a un impact sur la vitesse de dégradation en raison de la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution, ce qui entraîne des changements dans les propriétés de sorption du catalyseur [52]. Entre 20°C et 80°C, on observe une diminution de l'activité photo-catalytique en raison de deux facteurs principaux : la désorption favorisée par une faible dépendance de la vitesse de réaction à la température [53] et l'augmentation du phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou [54].

La concentration en catalyseur

La vitesse de dégradation initiale est inversement liée à la concentration du catalyseur utilisé, ce qui suggère que le système catalytique est réellement varié. Toutefois, dès qu'une concentration en catalyseur est établie, la vitesse de réaction devient indépendamment de la quantité de catalyseur [54]. Ce seuil varie en fonction de la configuration et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Par contre, lorsqu'il y a une forte concentration de catalyseur, la suspension devient opaque et les particules de photo catalyseur ne captent pas toute la lumière, ce qui réduit l'efficacité de la réaction photo-catalytique, ce phénomène est appelé l'effet d'écran [54].

Effet de concentration de polluant

On considère généralement que la vitesse de la réaction est influencée par la concentration des réactifs et qu'elle est également influencée par la constante d'adsorption. Le modèle de Langmuir Hinshelwood représente la relation entre la vitesse réactionnelle et une équation mathématique. En prenant en compte l'adsorption des produits et des intermédiaires en première approximation, la vitesse de dégradation est liée au taux de recouvrement des sites actifs. La vitesse apparente est donc directement liée à la concentration en réactif à faible concentration, tandis qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [54].

L'intensité du flux lumineux

Le rendement optique optimal est influencé par la longueur d'onde pour laquelle l'excitation des électrons est efficace, ainsi que par l'intensité lumineuse. Ce n'est que lorsque l'énergie photonique d'irradiation ou d'excitation est supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur que se forme la paire électron-trou. La relation de Planck suivante indique que cette énergie (E en eV) est inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'un photon (λ en m).

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Où h : constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s), c : célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹). De plus, l'intensité de la lumière joue un rôle essentiel dans la dégradation photocatalytique. Il est crucial que le réacteur soit correctement éclairé. En réalité, la présence d'une bonne luminosité (intensité élevée) sur la surface du catalyseur encourage la formation de paires électron-trou et de radicaux hydroxyles [54].

II-7. Domaines d'application de la photo catalyse

Les applications de la photo catalyse sont nombreuses. (Figure II-7) }

- Dépollution de l'eau: L'eau est purifiée et probabilisée, les effluents industriels sont traités pour réduire les rejets chargés en composés toxiques.
- Dépollution de l'air: La dégradation des bactéries causant des problèmes olfactifs ou présentes en milieu hospitalier, ainsi que la diminution de la pollution de l'air des zones urbaines.
- Surfaces dites autonettoyantes: prolongation de la période entre deux opérations de nettoyage d'une surface.

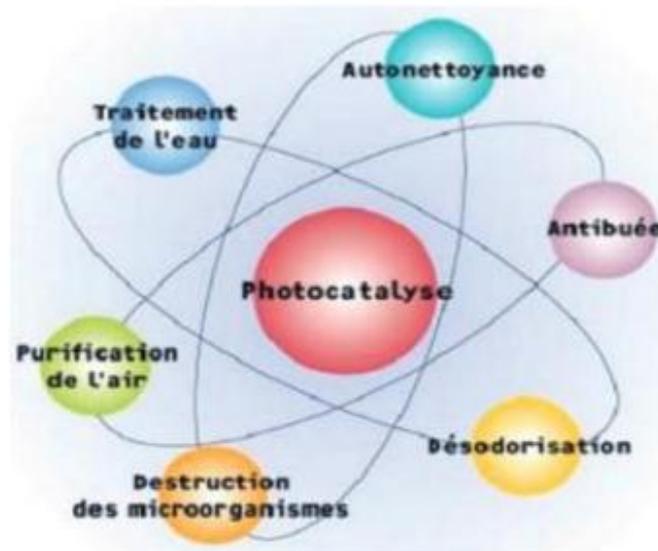


Figure II- 7: Domaines d'applications de la photo catalyse

II-7-1 : Traitement de l'air

Les principales sources de pollution de l'air sont la production industrielle et les moyens de transport. La photo catalyse a démontré son efficacité dans la dépollution de l'air depuis les années 90. Effectivement, cette méthode a favorisé la décomposition de diverses substances

toxiques, notamment les oxydes d'azotes (NO et NO₂), le monoxyde de carbone (CO), et plus généralement les composés organiques volatils (COV). Au niveau industriel, les revêtements anti-NO_x tels que le ciment anti-polluant et les pavements photo catalytiques jouent un rôle essentiel sur le marché.

II-7-2 : Traitement de l'eau

La pollution de l'eau est causée par les émissions agricoles (pesticides, engrais), les émissions industrielles et les émissions domestiques. Il est clair que pour obtenir une eau consommable, il est nécessaire de la traiter de façon à obtenir les qualités requises pour son utilisation. L'eau est généralement traitée par des méthodes telles que la filtration, la décantation et la stérilisation. La photo catalyse suscite de plus en plus d'intérêt en tant que méthode de traitement de l'eau, car l'utilisation de l'énergie solaire en fait une solution économique et efficace pour décomposer certains polluants organiques présents dans l'eau, en mettant l'accent sur les polluants émergents. Plusieurs études académiques portent sur la détérioration des colorants dans l'eau. Le colorant de référence pour l'analyse des performances photo catalytiques du TiO₂ est le bleu de méthylène, qu'il soit présent en poudre ou en film.

II-7-3 : Traitement autonettoyant et antibuée

Deux phénomènes sont associés aux propriétés autonettoyantes et antibuée, la photo catalyse et la super hydrophile. Quand l'angle de contact de l'eau sur une surface atteint zéro, on parle de "super hydrophile", c'est-à-dire lorsque la surface du matériau ne retient plus l'eau. Le groupe de Fujishima a révélé en 1997 l'effet super hydrophile photo induit par le rayonnement UV sur des films de TiO₂. Effectivement, lorsque l'on dépose une fine couche de TiO₂ sur un substrat et qu'on l'éclaire avec un rayonnement UV, l'angle de contact initialement élevé diminue jusqu'à atteindre presque zéro : il n'y a pas de gouttes, mais un film d'eau continu qui emporte les particules vers le bas et contribue au nettoyage de la surface (le vitrage) par effet mécanique et à sa protection contre la buée. En même temps, la surface de TiO₂ a la capacité de décomposer les contaminants organiques adsorbés sous l'effet des UV, ce qui lui confère des propriétés autonettoyantes. En évoquant le traitement autonettoyant, on associe généralement les surfaces vitrées aux applications industrielles les plus avancées. Cependant, des surfaces comme les céramiques, les plastiques, le béton, le ciment, le carrelage ou les textiles peuvent également être traitées.

II-8 : Les avantages de la photo catalyse

- ✚ La photo catalyse offre de nombreux bénéfices parmi lesquels on peut mentionner :
Il s'agit d'une technologie destructive et non sélective.
- ✚ Il est possible de réaliser une minéralisation complète : la formation de H₂O et de CO₂, ainsi que d'autres espèces.
- ✚ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ✚ Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques et est abordable.
- ✚ Elle fonctionne avec de faibles niveaux de polluants.
- ✚ Elle requiert une consommation d'énergie réduite.

II-9 : Les inconvénients de la photo catalyse

- ✚ Restreinte par le transfert de masses.
- ✚ La photo catalyseur doit être récupérée après la réaction.
- ✚ Destruction des filets.
- ✚ La lampe est limitée en termes d'efficacité et de durée de vie.
- ✚ Les problèmes liés aux eaux usées résultent de la dégradation photo catalytique.

CHAPITRE III : APPLICATIONS DES ARGILES SUPPORTES PAR DE PHOTOCATALYSEURS A LA DEGRADATION DE POLLUANT PHARMACEUTIQUE

III-1 : Introduction

Les antibiotiques sont des médicaments antimicrobiens qui tuent ou réduisent la croissance des bactéries. Ils sont utilisés en grande quantité depuis plusieurs décennies et la résistance d'agents pathogènes aux antibiotiques est depuis longtemps au cœur de la recherche en milieu clinique et, plus récemment, en recherche environnementale.

Les antibiotiques peuvent contourner les procédés de traitement de l'eau et peuvent se retrouver directement dans l'environnement. Ils sont détectés dans les rivières à des concentrations très faibles et dilués plus d'un million de fois par rapport aux concentrations observées dans le corps humain.

Cette étude démontre que les concentrations d'antibiotiques mesurées dans les eaux douces, quoique majoritairement inférieures aux concentrations cliniques efficaces, sont fortement susceptibles d'avoir des effets directs et indirects sur la composante microbienne des communautés aquatiques. En effet, même à de faibles concentrations, ces antibiotiques pourraient avoir des conséquences importantes pour les écosystèmes et pour la santé humaine. Les antibiotiques sont spécifiquement administrés pour traiter des infections ou pour augmenter les rendements notamment en élevage et en agriculture, mais, dans l'environnement, d'autres organismes vivants qui font partie de processus écologiques, tel que le cycle des nutriments, sont inévitablement exposés.

III-2 : Matériels et Méthodes

Le polluant choisi est un antibiotique, il s'agit de la Céfazoline. La Céfazoline, un antibiotique semi-synthétique utilisé pour traiter les infections bactériennes graves touchant les poumons, les os, l'estomac, les valvules cardiaques et les voies urinaires. Elle a pour formule moléculaire $C_{14}H_{14}N_8O_4S_3$ dans sa forme acide, et elle commercialisée comme médicament sous forme de sel sodique $C_{14}H_{13}N_8O_4S_3Na$. Elle appartient à la première génération de céphalosporines qui constituent le groupe d'antibiotiques le plus largement utilisé et inhibent la biosynthèse de la paroi cellulaire d'une manière similaire à celle des pénicillines. Dans ce travail, l'antibiotique Céfazoline utilisé est en forme sodique c'est-à-dire de formule $C_{14}H_{13}N_8O_4S_3Na$.

Les matériaux utilisés sont des semi-conducteurs synthétisés sur support argileux. Il s'agit d'une bentonite de Maghnia supportant des semi-conducteurs à base de titane (B-Ti-H) et à base de Fer (B-Fe-H).

Le photo-réacteur est un récipient à double paroi pour assurer le refroidissement du mélange solution et matériaux. Le récipient est surmonté d'une lampe à filament à tungstène de 500 W. La lampe est disposée d'une manière horizontale et elle est élevée de la surface du liquide dans le bécher d'une hauteur de 15 cm.

III-2-1 : Photodégradation de Céfazoline

III-2-1-1 : Cinétique d'adsorption

100 mg de matériau (B-Ti-H) ou (B-Fe-H) sont dispersés dans 100 mL d'une solution de 15 mg/L de Céfazoline à pH naturel de 6,4. Le mélange est agité à l'abri de la lumière pendant une durée de 3 heures, des prélèvements ont été réalisés à des intervalles de temps différents, séparés par centrifugation et la concentration résiduelle de Céfazoline a été mesurée à 272,5 nm par le spectrophotomètre UV-visible JASCO 730.

III-2-1-2 : Isotherme d'adsorption

100 mg de matériau (B-Ti-H) ou (B-Fe-H) sont dispersés dans 100 mL d'une solution de Céfazoline à pH naturel de 6,4 et à différentes concentrations. Le mélange est agité à l'abri de la lumière pendant un temps d'équilibre de 40 min déterminé dans l'étude cinétique. Après, le temps d'équilibre d'agitation, le matériau est séparé par centrifugation et la concentration résiduelle de Céfazoline dans le surnageant a été mesurée à 272,5 nm par le spectrophotomètre UV-visible JASCO 730.

III-2-1-3 : Cinétique de photodégradation

- **En absence du catalyseur : photolyse directe**

L'effet de l'absence de photocatalyseur a été réalisé sous irradiation de la lumière visible. Cette étude a été effectuée dans un réacteur de 100 mL contenant 50 mL de solution de céfazoline à 10 mg/L en absence du catalyseur à pH 6,4 et à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers pendant 120 min et les concentrations résiduelles en Céfazoline ont été analysées comme ci-dessus.

- **En présence du catalyseur**

L'étude de la cinétique de la photodégradation de Céfazoline en présence du photocatalyseur ((B-Ti-H) ou (B-Fe-H)) sous la lumière visible et avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été menée de la même façon que la photolyse directe à différentes concentrations en Céfazoline comprise entre 10 et 25 mg/L, à un pH naturel (pH=6,4) et à température ambiante. Le mélange a été agité à l'ombre pendant 40 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Après 40 min de contact, un prélèvement a été effectué pour être analysé, ensuite l'irradiation à la lumière visible a été effectuée après avoir allumé la lampe. Le suivi de la dégradation photocatalytique de Céfazoline a été réalisé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers jusqu'à 180 min. Après centrifugation des échantillons prélevés, les concentrations résiduelles en Céfazoline dans les surnageants ont été analysées comme ci-dessus.

III-2-1-4 : Identification des espèces responsables de photodégradation

Le radical l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), HO^{\bullet} , les trous et les électrons photo-générés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière mutuelle ou individuelle dans la photodégradation des polluants organiques. L'ajout des scavengers (inhibiteurs d'espèces actives) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation.

III-3 : Résultats et Discussions

III-3-1 : Cinétique d'adsorption

III-3-1-1 : Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Céfazoline par les matériaux (**B-Fe-H**, **B-Ti-H**), sont tracés sous forme de graphe et présentés dans la figure III-1. A partir du tracé, il en ressort que l'adsorption de Céfazoline est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 40 minutes. Cette rapidité est probablement due aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides. Par ailleurs, les capacités d'adsorptions à l'équilibre

des deux matériaux **(B-Fe-H)** et **(B-Ti-H)** vis-à-vis le Céfazoline sont de 9,67 et 6,73 mg/g respectivement et ce pour une concentration initiale de 15 mg/L. Il est en résulte de cette étude que le matériau **(B-Fe-H)** montre une capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis le Céfazoline plus supérieure que obtenue avec le matériau **(B-Ti-H)** avec un facteur d'environ 1,43 fois.

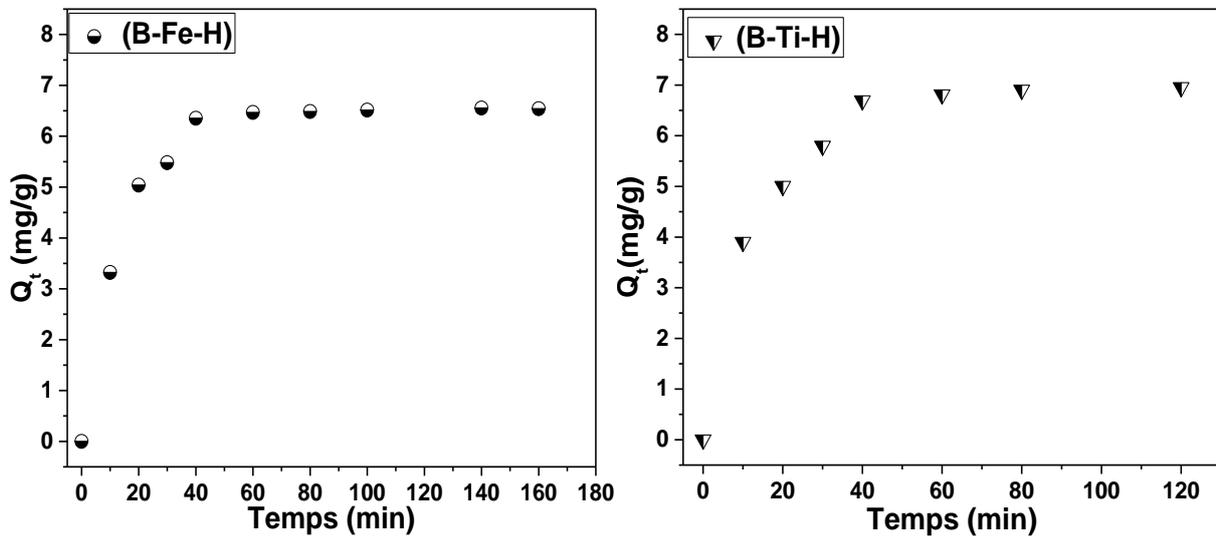


Figure III- 1: Cinétique d'adsorption de Céfazoline par (B-Fe-H) et (B-Ti-H)

III-3-1-2 : Modélisation de la cinétique d'adsorption

La vitesse du transfert matière peut être exprimée par des modèles cinétiques d'adsorption, ces derniers sont en générale des lois de cinétiques du pseudo-premier ordre ou du pseudo-second ordre.

a) Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre connu par l'équation de Lagergren est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq-III-1})$$

En intégrant l'équation III-1 entre $t = 0$ et $t = t$, on obtient l'équation :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t \quad (\text{Eq-III-2})$$

Avec : Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement.

K_1 (min^{-1}) la constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre et t (min) le temps de contact.

b) Modèle cinétique du pseudo second-ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq-III-3})$$

Après intégration de l'équation (Eq-III-3) on obtient une forme linéaire d'équation suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (\text{Eq-III-4})$$

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$.

k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du pseudo-second ordre; t (min) le temps de contact [62].

Les tracés des résultats de la cinétique d'adsorption de le Céfazoline selon le modèle pseudo-premier ordre par les deux matériaux B-Fe-H et B-Ti-H sont présentés dans la Figure III-2.

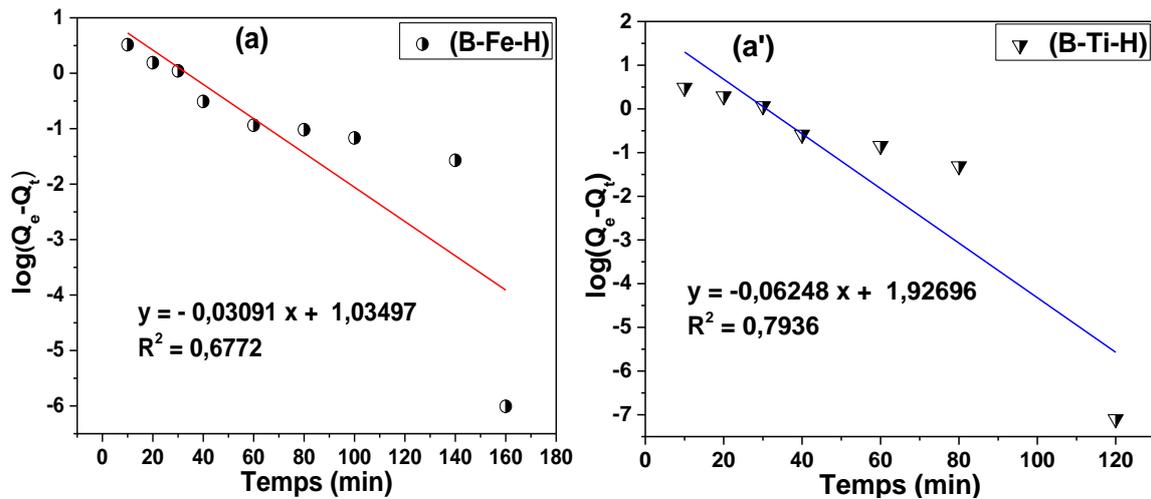


Figure III- 2 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ((a) et (a')) à l'adsorption de Céfazoline par les deux (B-Fe-H et B-Ti-H)

Les tracés des résultats de la cinétique d'adsorption de le Céfazoline selon le modèle pseudo-second ordre par les deux matériaux B-Fe-H et B-Ti-H sont présentés dans la Figure III-3.

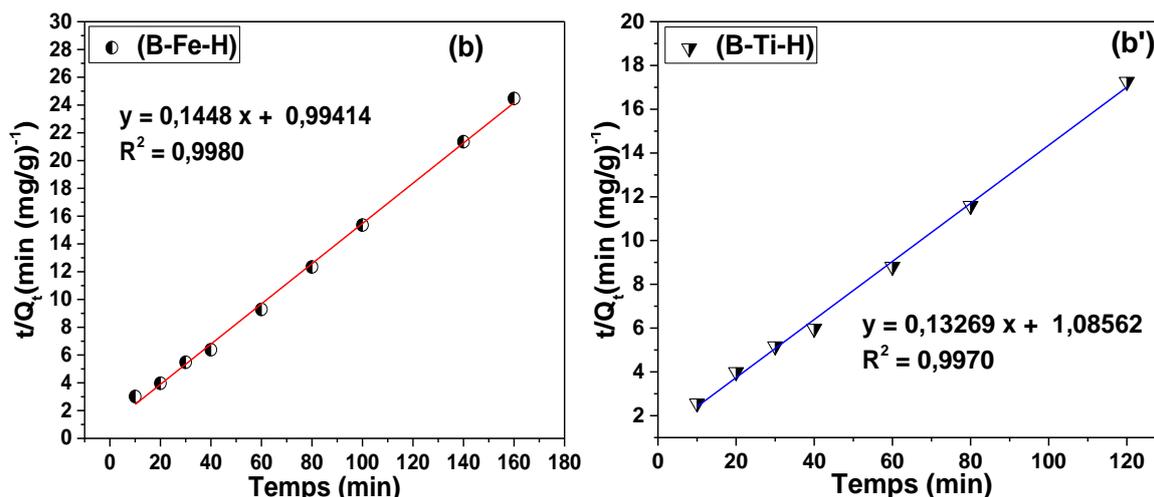


Figure III- 3 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre ((b) et (b')) à l'adsorption de Céfazoline par les deux (B-Fe-H et B-Ti-H)

A partir des tracés de la modélisation de la cinétique d'adsorption selon les deux modèles, les paramètres de ces derniers ont été déterminés et présentés dans le tableau III-1 ci-après.

Tableau III- 1 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de Céfazoline par les deux matériaux (B-Fe-H et B-Ti-H)

Matériaux	$Q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-Seconde ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2
B-Fe-H	6,58	0,03091	10,84	0,6772	0,0211	6,91	0,9980
B-Ti-H	6,95	0.06248	84,52	0,7936	0,0162	7,54	0,9970

$Q_{e, \text{exp}}$: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre.

$Q_{e, \text{the}}$: quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

Il en ressort du tableau III-1 que les valeurs de R^2 du modèle pseudo-second ordre pour les deux matériaux sont très proche de 1, alors que celles du modèle pseudo-premier ordre sont inférieures à 0,9 et loin de la bonne régression. Ceci indique que les résultats de la cinétique d'adsorption sont plus en adéquation avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec celui du pseudo-premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption à l'équilibre théorique du modèle pseudo-second ordre pour les deux matériaux sont proches aux valeurs de capacité d'adsorption expérimentales.

III-3-2: Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été tracés selon Q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la figure III-4.

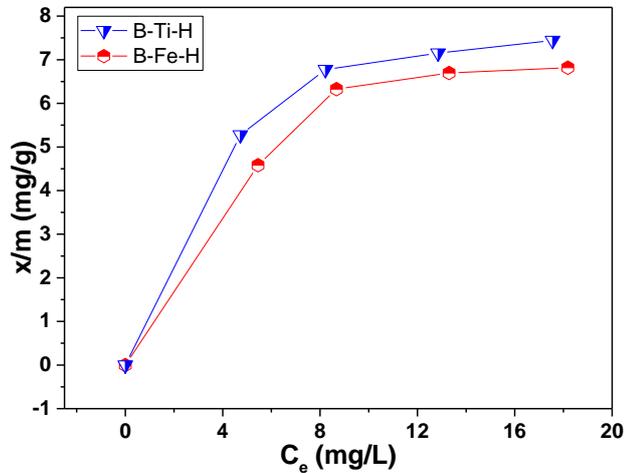


Figure III- 4 : Isotherme d'adsorption de Céfazoline par les deux photocatalyseurs

Il en ressort du graphe de la figure III-4, que les deux courbes ont une allure d'une isotherme d'adsorption de type L selon la classification de Gilles. Par ailleurs, le photocatalyseur B-Ti-H présente une capacité d'adsorption vis-à-vis Céfazoline légèrement plus supérieure que celle de B-Fe-H.

III-3-2-1 : Modélisation des Isothermes d'adsorption

L'adsorption peut être expliquée par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

a) Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [161] le modèle repose sur trois hypothèses :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Par analogue cette isotherme est appliquée à l'adsorption des solutés en phase liquide et qui peut être présentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad (\text{Eq-III-5})$$

Q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mmol/g ou en mg/g.

Q_{\max} et b constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.

C_e : concentration du soluté à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{Eq-III-6})$$

b) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle d'adsorption établie d'une manière empirique en 1909 par Herbert Freundlich. Ce modèle a été initialement appliqué pour l'adsorption gaz-solide puis généralisé pour l'adsorption liquide-solide. Freundlich a considéré l'existence de différents types de sites d'adsorption d'énergie différente distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction a été expliquée par l'existence des sites d'adsorption hétérogènes. Le modèle de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure ce qui favorise son application aux solutions diluées. Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq-III-7})$$

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide, C_e : concentration la substance à l'équilibre, K et n : constante à une température donnée.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques :

$$\log(Q_e) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad (\text{Eq-III-8})$$

Ainsi, les résultats de l'adsorption de Céfazoline par les deux matériaux B-Ti-H et B-Fe-H ont été modélisés selon les modèles fréquents le modèle de Freundlich et de Langmuir et tracés dans la figure III-5.

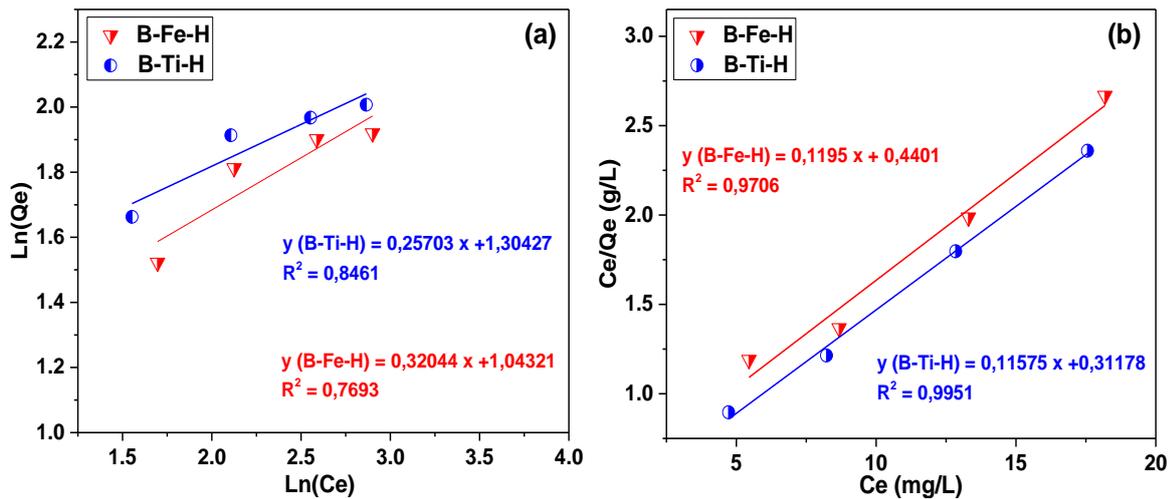


Figure III- 5 : Représentation des résultats d’isotherme d’adsorption de Céfazoline par les deux matériaux B-Fe-H et B-Ti-H selon les deux modèles de Freundlich (a) et de Langmuir (b)

A partir des tracés des deux modèles dans la figure III-5, les constantes et les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et présentés dans le tableau III-2.

Tableau III- 2 : Les paramètres des deux modèles d’adsorption

Matériaux	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	k	R^2	b (L/g)	Q_{max} , (mg/g)	R^2

Il ressort des valeurs des paramètres que les résultats d’isotherme d’adsorption sont en adéquation avec beaucoup plus le modèle de Langmuir qu’avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs de R^2 du modèle de Langmuir pour les deux matériaux sont largement supérieures à ceux trouvés dans le modèle de Freundlich. Cependant, il faut noter que la valeur de R^2 est proche de l’unité dans le cas du matériau B-Ti-H avec une capacité d’adsorption maximale de 8,6 mg/g alors que dans le cas du matériau B-Fe-H, la valeur de R^2 est inférieure à 0,98 avec une capacité d’adsorption maximale de 8,3 mg/g. Nous constatons que les deux matériaux possèdent des capacités d’adsorption presque identiques vis-à-vis le polluant Céfazoline.

III-3-3 : Etude de la Photodégradation

III-3-3-1 : Etude de l’effet de l’absence de matériau

Les résultats de l’effet de l’absence de matériau (photolyse de Céfazoline durant 2 heures) sont présentés dans la figure III-6. Une légère diminution, de la concentration

d'environ 0,5% de la concentration initiale de 10 mg/L en Céfazoline, a été observée à partir de 30 minutes. Cette diminution reste inchangée durant 120 minutes de la photodégradation. Ceci indique que la molécule Céfazoline reste intacte et inerte aux photons lumineux.

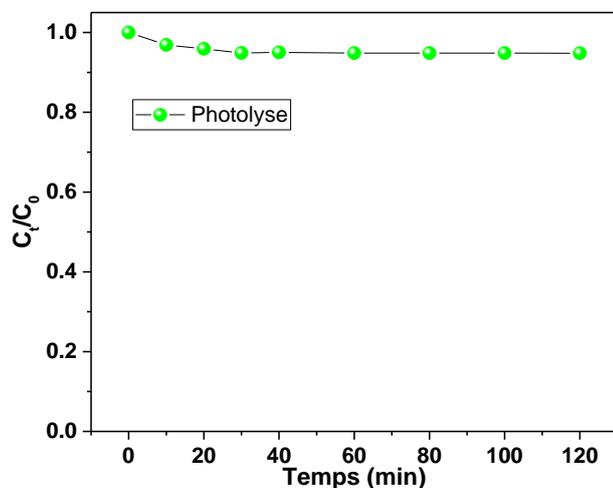


Figure III- 6 : Cinétique de la photolyse du polluant Céfazoline (en absence de matériau)

III-3-3-2 : Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photocatalytique de Céfazoline à différentes concentration par les deux matériaux B-Ti-H et B-Fe-H, montre l'efficacité des deux matériaux dans la dégradation de Céfazoline sous l'irradiation de la lumière visible. La figure III-7 présente le tracé de $C_t/C_i = f(t)$ à différentes concentrations du polluant.

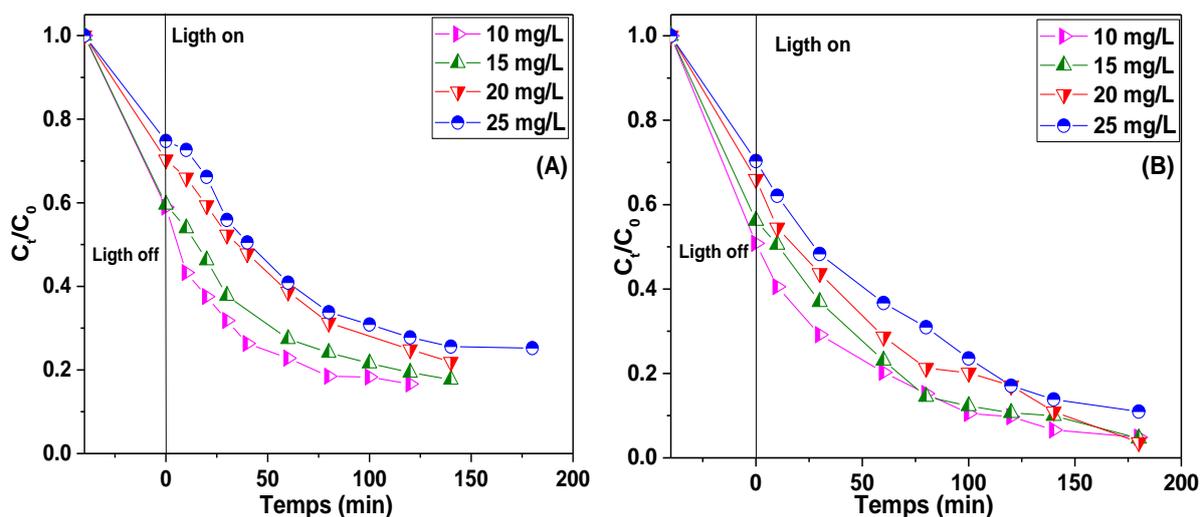


Figure III- 7 : Cinétique de la photodégradation de Céfazoline à différentes concentrations par (A) B-Fe-H et par (B) B-Ti-H

Les tracés montrent que le matériau B-Ti-H présente une efficacité photocatalytique dans la dégradation du polluant Céfazoline plus importante que le matériau B-Fe-H.

III-3-3-3 : Modélisation de la cinétique de photodégradation

La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrite par le modèle cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (\text{Eq-III-9})$$

Avec :

k_{app} (min^{-1}) représente la constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de cette équation donne la relation suivante (la condition aux limites

$C_t = C_{i, cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app} \times t \quad (\text{Eq-III-10})$$

Equation de la forme $y=a * x$, est une droite qui passe par l'origine avec la pente = k_{app} donc pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur k_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

Les résultats de la photodégradation par les deux matériaux sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans la figure III-8.

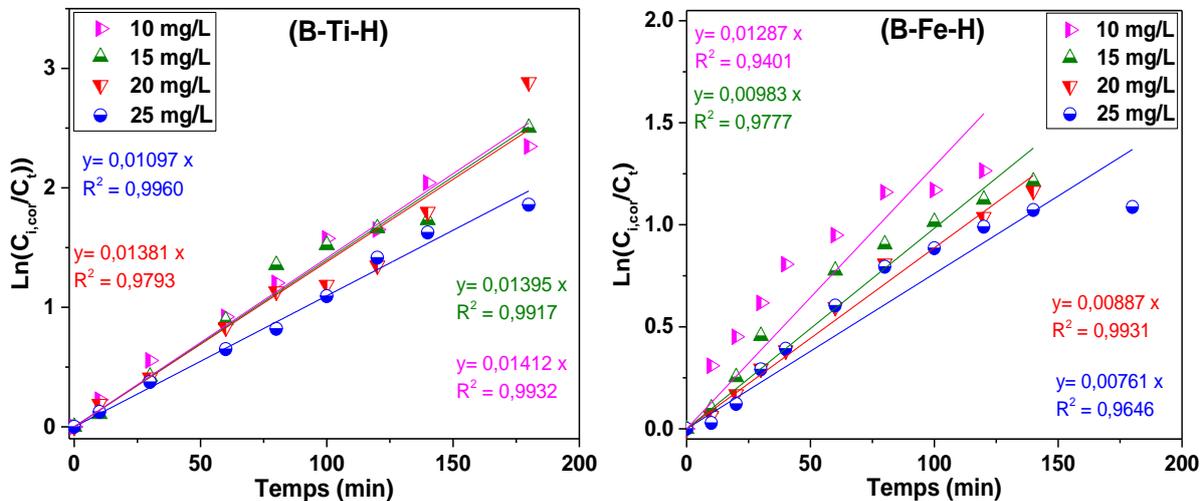


Figure III- 8: Modélisation de la cinétique de photodégradation de Céfazoline par les deux matériaux B-Ti-H et B-Fe-H

Le tableau III-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales v_0 à différentes concentrations initiales de Céfazoline. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale corrigée en Céfazoline des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,94 pour les deux matériaux B-Fe-H et B-Ti-H dans l'intervalle de concentration initial (de 10 à 25 mg/L). Il faut noter également que les

constantes cinétiques apparentes k_{app} sont plus élevées avec B-Ti-H qu'avec B-Fe-H. Ceci peut être expliqué par les propriétés de surface et optique probablement différentes entre les deux matériaux.

Tableau III- 3 : L'effet de la concentration initiale de Céfazoline et de matériau sur la cinétique de la photodégradation

Matériaux	C_i (mg/L)	$C_{i, cor}$ (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	v_0 ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
B-Ti-H						
B-Fe-H						

C_i : Concentration initiale de Céfazoline.

$C_{i, cor}$: Concentration initiale corrigée de Céfazoline.

III-3-3-4 : Application du modèle Langmuir-Hinshelwood de cinétique de photodégradation

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés :

$$V_0 = K_{app} C_{i, cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i, cor}}{1 + K_{ads} C_{i, cor}} \quad (\text{Eq-III-11})$$

La linéarisation de l'équation III-6 donne l'équation III-7 indiquant la relation entre $1/V_0$ et $1/C_{i, cor}$.

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \times \frac{1}{C_{i, cor}} \quad (\text{Eq-III-12})$$

Où :

V_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de dégradation photocatalytique, K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse), K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L mg^{-1} ,

et $C_{i, \text{cor}}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 40 min d'agitation à l'ombre).

L'évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale corrigée est présentée sous forme de graphe dans la figure III-9.

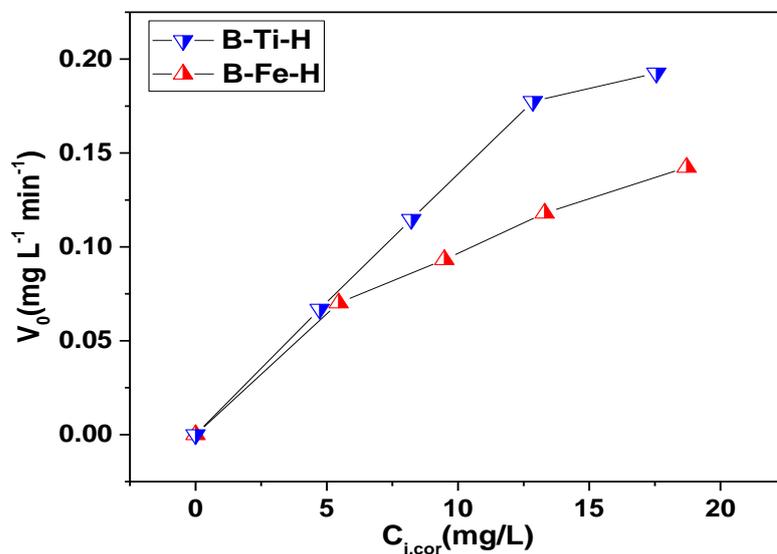


Figure III- 9 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la photodégradation de Céfazoline par B-Ti-H et B-Fe-H sous l'irradiation visible (pH initial= 6,4, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

L'application du model linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/V_0$ en fonction $1/C_{i, \text{cor}}$ représenté sur la figure III-10.

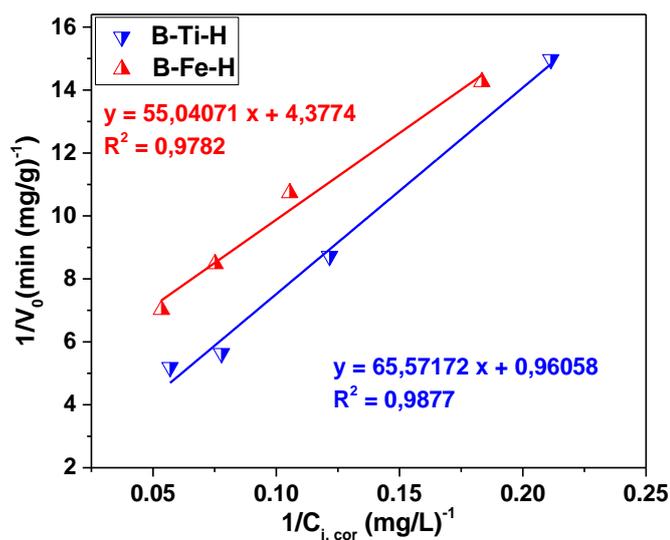


Figure III- 10 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodégradation de Céfazoline par B-Ti-H et B-Fe-H sous l'irradiation visible (pH initial= 6,4, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-4. Les valeurs de K_{L-H} sont $1,041 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour B-Ti-H et $0,228 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour B-Fe-H. Il en résulte que la constante de vitesse de Langmuir Hinshelwood pour le matériau B-Ti-H est d'environ 4,5 fois plus élevée que celle obtenue avec B-Fe-H. Ceci nous laisse conclure que le matériau B-Ti-H possède une efficacité photocatalytique plus meilleure que celle de B-Fe-H.

Tableau III- 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodégradation de Céfazoline par B-Ti-H et B-Fe-H sous l'irradiation visible

Matériaux	$k_{L-H} \text{ (mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$K_{ads} \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R^2

III-3-3-4 : Identification des espèces responsable à la photodégradation

Dans le but d'élucider le mécanisme de photodégradation de Céfazoline en déterminant les espèces responsables de cette photodégradation, nous avons opté d'utiliser les inhibiteurs de chaque espèces durant l'étude de la dégradation photocatalytique de Céfazoline en présence uniquement de B-Ti-H.

La figure III-11 montre l'effet et le rôle de chaque scavenger (inhibiteur) utilisés dans l'efficacité photocatalytique de matériau B-Ti-H. 83,35 % de dégradation a été obtenue après 120 min sans aucun scavengers. L'addition de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (en tant que piègeur de trou) diminue le taux de dégradation jusqu'à 40,37 % après 2 heures et jusqu'à 48,7 % après 180 min. Cependant, l'ajout d' AgNO_3 comme piègeur d'électron, le taux de dégradation atteint 100 % après 10 min. Par ailleurs, lorsque le tertio-butanol a été ajouté comme étant l'inhibiteur du radical l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) le taux de dégradation était faible entre 0 et 80 min par rapport au cas sans scavengers, au-delà de 80 min le taux dégradation semble être identique au cas sans scavengers. En revanche, l'efficacité photocatalytique a augmenté par rapport au cas sans scavengers, lors de l'ajout de méthanol (inhibiteur des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet})). En effet, 97,7 % comme taux de dégradation a été obtenu qu'après 100 min d'agitation sous la lumière visible.

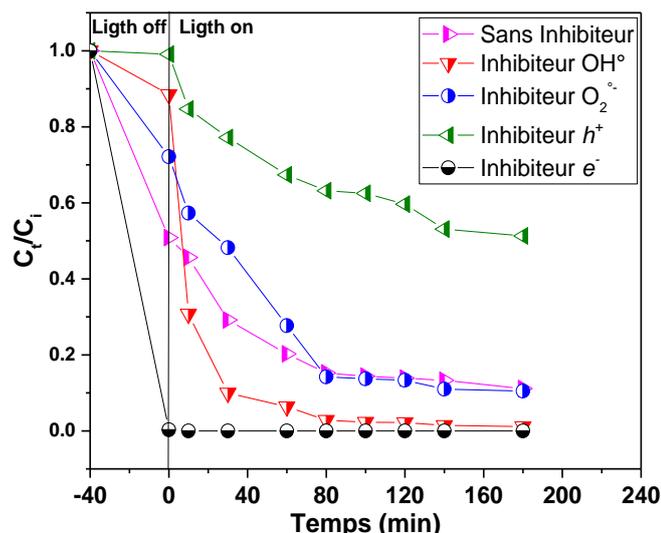


Figure III- 11 : Identification des espèces responsables de la photodégradation de Céfazoline à 10 mg/L par B-Ti-H avec un rapport solide/solution de 1 g/L

Cette étude nous a permis de conclure que les responsables de dégradation photocatalytique sont les trous et l'anion radicalaire superoxyde. Il en ressort que la Céfazoline réagit directement par les trous dans la bande de valence même si une recombinaison semble être présente. Effectivement, l'ajout d'inhibiteur des électrons a amélioré d'avantage l'efficacité de dégradation, au fait l'inhibiteur d' e^- a stoppé la recombinaison de la paire e^-/h^+ , ce qui a permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique par réaction directe de la Céfazoline avec les trous, puisque les électrons ont été empêchés de retourner vers la bande de valence par la présence d'inhibiteur. Par ailleurs, la présence des radicaux hydroxyles semble avoir un effet négatif dans l'efficacité de dégradation, puisque l'ajout de scavenger de OH^\bullet a amélioré le taux de dégradation. Probablement les radicaux hydroxyles formés réagissent entre pour donner le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ce dernier réagirait avec les trous (h^+) de la bande de valence empêchant les trous de dégrader le polluant Céfazoline. Il est probable que la réaction de H_2O_2 avec les trous (h^+) pourrait générer le radical HO_2^\bullet et un proton H^+ , et réduisant l'efficacité photocatalytique de la dégradation entre Céfazoline et les trous (h^+). La contribution du radical anion superoxyde semble faible et limitée car elle est au début de la dégradation (après un temps cours) au-delà de ce temps, l'anion radical superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) probablement ne dégrade plus, soit par manque d'oxygène dissout soit il entre dans d'autres réactions.

CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit de mémoire de Master, rassemble un travail réalisé au sein de laboratoire de recherche « Valorisation des Matériaux » de l'université de Mostaganem, à la faculté des sciences et de la technologie. Ce travail met en valeur une argile nationale, la Bentonite de Maghnia, par son rôle comme support de semi-conducteur. En effet, après purification et modification, la Bentonite de Maghnia a été introduite dans la synthèse de semi-conducteurs comme support. Les matériaux obtenus ont été utilisés dans la dégradation photocatalytique d'un polluant pharmaceutique, il s'agit d'un antibiotique, la Céfazoline.

L'objectif de cette étude repose donc sur la dispersion d'un semi-conducteur sur la surface de la bentonite de Maghnia et appliquer les matériaux obtenus dans la photodégradation de la Céfazoline. La synthèse a été réalisée par la méthode solvothermale par notre co-encadrant dans le cadre de sa préparation d'une thèse de doctorat. Deux bentonites modifiées différemment ont fait l'objet de support de même semi-conducteur. Une bentonite modifiée par le fer (B-Fe-H) et une autre modifiée par le titane (B-Ti-H). Les matériaux préparés sont photoactifs sous la lumière visible. En effet, l'efficacité photocatalytique a été comparée entre les deux matériaux dans la dégradation de l'antibiotique, la Céfazoline.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de Céfazoline (CFZ) par les deux matériaux ont révélé une cinétique d'adsorption rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 40 minutes. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que les résultats de la cinétique d'adsorption sont plus en adéquation avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec celui du pseudo-premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption à l'équilibre théorique du modèle pseudo-second ordre pour les deux matériaux sont proches aux valeurs de capacité d'adsorption expérimentales.

Les résultats de l'étude d'isotherme d'adsorption avec les deux matériaux préparés sont de type L, et la modélisation de ces résultats est en adéquation avec beaucoup plus le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs de R^2 du modèle de Langmuir pour les deux matériaux sont largement supérieures à celles trouvées avec le modèle de Freundlich. Par ailleurs, les deux matériaux possèdent des capacités d'adsorption vis-à-vis la Céfazoline presque identiques.

Dans l'étude de la photodégradation de l'antibiotique (CFZ), les résultats de l'effet de l'absence de matériau montre une légère diminution, de la concentration d'environ 0,5% de la concentration initiale de 10 mg/L en CFZ, a été observée à partir de 30 minutes. Cette diminution reste inchangée durant 120 minutes de la photo dégradation.

En présence de matériaux, il faut noter que le matériau B-Ti-H présente une efficacité photocatalytique sous la lumière visible plus meilleure que celle obtenue avec B-Fe-H. En effet, après modélisation des résultats de la cinétique de la photodégradation par les deux matériaux, il en ressort que les constantes cinétiques apparentes k_{app} sont plus élevées avec B-Ti-H qu'avec B-Fe-H. De ces résultats, le modèle cinétique d'adsorption-photodégradation de Langmuir Hinshelwood a été utilisé pour déterminer les paramètres cinétique de la photodégradation, il en découle que la constante cinétique de Langmuir Hinshelwood pour le matériau B-Ti-H est d'environ 4,5 fois plus élevée que celle obtenue avec B-Fe-H. Ceci nous laisse conclure que le matériau B-Ti-H possède une efficacité photocatalytique plus meilleure que celle de B-Fe-H.

L'étude de l'identification des espèces responsables de la photodégradation de Céfazoline a été réalisée uniquement avec le matériau B-Ti-H, il apparaît que l'espèce trou est le responsable majeure de cette dégradation suivi par le radical l'anion superoxyde d'une manière légère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse. Thèse de doctorat. 2015. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [2]. N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat. 2011. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [3]. P. Hartemam, Contamination des eaux en milieu professionnel. EMC-Toxicologie Pathologie, 2004, p 63-78.
- [4]. C. Alpin. Écologie. Encyclopédie Universalis, (1991), p 1993.
- [5]. C. Bailleux, F. Benoit-Marquié. Brevet sol-gel. Européen patent N°1132133, 2001, p 63.
- [6]. Douadi Mohammed et Medakene Abderrahmane, Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif. Mémoire de master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2017.
- [7]. Arris Sihem Epouse Chebira, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse de doctorat, 2008
- [8]. H. Sadok, Z. M, Modélisation et estimation dans les bio-réacteurs prise au traitement de l'eau. Thèse de doctorat. 1999. Faculté des sciences de l'ingénieur, Universités de Nice - Sophia Antipolis, France.
- [9]. MS. Ouali, Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. Office des publications universitaires, Algérie
- [10]. M. Henze. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge processes. Wat. Sci. Tech, Vol. 25, (2006) pp. 1-15.
- [11]. A. Gaid. Épuration biologique des eaux usées urbaines. Office des publications universitaires, Algérie.
- [12]. J. Berland, M. Boutin, C. Molle, P. Cooper. Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. Office des publications des communautés européennes, Luxembourg, 2001.
- [13]. A. NORSTRÖM (2005), Treatment of domestic wastewater using microbiological processes and hydroponics in Sweden. Thèse de doctorat. Université de Stockholm, Suède.

- [14]. C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review. *Chemical Engineering World* 32, (1997) pp. 53-54.
- [15]. A. Kalfaoui (2012) Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques par adsorption sur matériaux naturels. Thèse de Doctorat. Université de Constantine, Algérie.
- [16]. M. Haddou (2010), Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université Paul Sabatier de Toulouse, France.
- [17]. Santé Canada, chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [18]. S. Chergui-Bouafia and R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Rev. des Energies Renouvelables ICRES07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007,
- [19] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone*" *Sci. Eng.* 9 (1987) 335-352.
- [20] S. L. Ambuludi (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse doctorat. École Doctorale SIE. Université Paris-Est, France.
- [21] J. H.O.S Pereira., J. P. V. Victor, T. B. Maria, G. Oscar, E. Santiago, A. R. B. Rui Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO_2 under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*. 85 (2011) pp. 2732-2740
- [22] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insolaet ,R. Marotta, advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catal today* 53 (1999) pp. 51-59.
- [23] W. Grünert, heterogeneous catalysis. Fundamentals and applications. By Julian R. H. Ross. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (22) (2012) pp. 5289–5289.
- [24] H. Haoua Moussa Fodi, synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dopé: application photo catalytique sous le soleil, université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, mémoire de Master académique (2017).
- [25] A. Azzoug & L. Mihoubi (2015), transistor bipolaire, université Mohamed el Bachir Ibrahim, Bourdj Bou Arreridj, Mémoire de Master académique.
- [26] D. Rawach (2020), Photo catalyseurs hétérogène à base de nitrure de titane pour le photoclivage d'eau, Université de Sherbrooke, Québec Canada, Mémoire de Master académique.

- [27] I. Benyamina (2020), Contribution à l'élimination d'un polluant organique à partir d'une solution aqueuse par la photo catalyse hétérogène, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
- [28] L. Zidani, (2011) "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés". Mémoire de Magister, Université de Batna, Algérie.
- [29]. N. Kakuta, J.M. White, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, M. Finlayson, Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) pp. 48-52.
- [30]. J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide, *Appl. Catal. B Environ.*, 34 (2001) pp. 321-333.
- [31]. M.R. Hoffman, S.T Martin, W. Choi, D.W. Banheman, Environmental applications of semiconductor photo catalysis, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- [32]. S. Adjimi, (2012) Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat ; Université de Grenoble, France.
- [33]. H. Gerischer D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Photocatalytic treatment of water and air, Eds. Elsevier. Amsterdam, (1993), 117 p
- [34] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, —Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, vol. 93 (1993) pp. 671–698.
- [35] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, and J. T. Yates, —Photocatalysis on TiO₂ surfaces : principles, mechanisms and selected results, *Chem. Rev*, vol. 95, (1995) pp. 735–758.
- [36] L. Elsellami et al., —Applied Catalysis A : General Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 380 (2010), pp. 142–148.
- [37] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, F. Wu, and J. Chovelon, —Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, (2009) pp. 32–41.
- [38] T. Aarthi and G. Madras, —Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano TiO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, (2007) 7–14.

- [39] R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale, —Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films, *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 110, (2012) 15–21.
- [40] Y. Nosaka and M. A. Fox, —Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *J. Phys. Chem*, vol. 92, (1988) 1893–1897.
- [41] I. Bouzaida, C. Ferronato, J. M. Chovelon, M. E. Rammah, and J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 168, (2004) 23–30.
- [42] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, and J. R. Ramos-Barrado, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, vol. 426, (2003) 68–77, 2003.
- [43] K. M. Schindler and M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *J. Phys. Chem*, vol. 94, (1990) 8222–8226.
- [44] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, —Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, (1985) 8054–8059.
- [45] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, and M. J. Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Appl. Catal. B Environ.* vol. 58, (2005) 193–202.
- [46] P. Fernández-Ibáñez, F. J. de las Nieves, and S. Malato, —Titanium Dioxide / Electrolyte Solution Interface : Electron Transfer Phenomena, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, (2000) 510–516.
- [47] A. J. Nozik and R. J. Memming, Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties, *J. Phys. Chem*, vol. 100, (1996) 1306–13078.
- [48] A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, —Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Appl. Catal. B Env*, vol. 35, (2001) 117–124.

- [49] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.*, vol. 44, no. 10, (2010) 2997–3027.
- [50] J. Blanco, S. Malato, J. Nieves de las, and P. Fernandez, Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles, *Eur. Pat. Appl. Eur. Pat. Off. Bull.*, vol. 21, (2001) 101–737.
- [51] M. Muruganandham and M. Swaminathan, Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dye. Pigment.* vol. 68, (2006) N^o. 2–3, pp. 133-142.
- [52] M. Muruganandham and M. Swaminathan, TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater. B*, vol. 135, (2006) 78–86.
- [53] J. Nishio, M. Tokumura, H. T. Znad, and Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *J. Hazard. Mater.* vol. 138, (2006) 106–115.
- [54] J. M. Herrmann, —Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today*, vol. 24, (1995) 157–164.