

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche  
scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Domaine : Sciences et de la Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des matériaux

Thème

**Application d'un POA dans des matériaux de synthèses**

**Présenté Par :**

**M<sup>lle</sup> MOKRANE Marwa**

**-M<sup>lle</sup> BOUKRA BETTAYEB Souad**

**Soutenues le 06/06/2024 devant le jury composé de :**

<b>Dr. BAILICHE Zohra</b>	Professeur	UAT. B.B (Ain Temouchent)	Présidente
<b>Dr. FEKIH Nadia</b>	MCA	UAT. B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
<b>Dr. MANSOUR Meriem</b>	MCB	UAT. B.B (Ain Temouchent)	Encadrante
<b>Dr. BENALIOUA Bahia</b>	MCA	UAT. B.B (Ain Temouchent)	Invitée

*Année Universitaire 2023/2024*



# Remerciements

Je remercie tout d'abord le bon **DIEU**, qui m'a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail entre dans le cadre de préparation de mémoire de Master à l'université de Ain Temouchent « Belhadj Bouchaib ». Nous tenons à tout d'abord à remercier Pr. BENTOUAMI Abdelhadi, Directeur de laboratoire à l'université de Abdelhamid Ibn Badis, de nous avoir accepté à travailler dans son laboratoire et d'utiliser tous les appareils correspond à ce travail qui jouent un rôle décisif dans le bon déroulement de ce mémoire,

Nous tenons à remercier **Mme Meriem MANSOUR**, Maitre de Conférence « B », pour avoir accepté de diriger ce mémoire et pour sa patience durant la période de supervision. Qu'elle trouve notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils qu'elle a partagés avec nous tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous remercions Madame **Bahia BENALIOUA**, Maitre conférence A et chercheur au laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son précieux aide qui nous a apporté sur le plan expérimental et les motivations qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Mme **Zohra BAILICHE**, Professeur à l'université d'Ain Temouchent, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements s'adressent aussi à Nos remerciements s'adressent également à Madame **Zohra BAILICHE Maitre conférences A** à l'université d'Ain Temouchent, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de l'examiner.

Nous remercions Madame **Meriem DAOUD** 'ingénieur de laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'équipe motivant.

Je remercie Monsieur **Ali BELAROUSSI**, technicien de laboratoire GP à l'université de Mostaganem pour son aide de nous avoir fourni les produits chimiques. Nos remerciements particuliers s'adressent à tous les membres de LVM, la liste est longue alors nous préférons ne pas citer tous les noms.



# *Dédicace*

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont cher

A toutes personnes qui m'a encouragé et

Aidé au long de mes études.

Marwa

Souad



## RESUME

Ces travaux de mémoire ont débuté par présentation pollution des eaux par les métaux lourds et leurs traitements conventionnels et avancés (POA). On a aussi indiqué la photo catalyse hétérogène la technique d'oxydation avancée qui est devenue plus importante à cause de son faible coût et sa stabilité. L'objectif de ce mémoire concerne l'application de la photo catalyse hétérogène sur la réduction d'un métal lourd le chrome hexa valent Cr(VI) par un nouveau semi-conducteur afin de développer les photos catalyseurs en élargissant leurs domaines d'absorption. Dans cette optique, une étude expérimentale a été menée sur la synthèse des deux nouveaux matériaux (SA et SA-S1-P150) semi-conducteurs qui sont capables d'absorber la lumière dans le domaine visible. En effet, Ces matériaux a montré une faible capacité d'adsorption pour une concentration initiale en polluant pour une durée de 120 minutes. De plus, La cinétiques de la photo-réduction de chrome (VI) est converti en chrome (III) et le SA-S1-P150 réduit le chrome (VI) plus rapide.

**Mots-clés :** photo catalyse hétérogène, chrome hexa valent, semi-conducteur, matériaux SA et SA-S1-P150, lumière visible.

## ABSTRACT

This thesis work began with the presentation of water pollution by heavy metals and their conventional and advanced treatments (POA). Heterogeneous photo catalysis was also mentioned as an advanced oxidation technique that has become more important due to its low cost and stability. The aim of this thesis is to apply heterogeneous photo-catalysis to the reduction of a heavy metal, hexavalent chromium Cr(VI), using a new semiconductor in order to develop photo-catalysts by broadening their absorption range. To this end, an experimental study was carried out on the synthesis of two new semiconductor materials (SA and SA-S1-P150) that are capable of absorbing light in the visible range. In fact, these materials showed a low adsorption capacity for an initial pollutant concentration of 18 mg/L for a duration of 120 minutes. In addition, the kinetics of the photoreduction of chromium (VI) is converted to chromium (III) and the SA-S1-P150 reduces chromium (VI) more rapidly.



**Keywords:** heterogeneous photo catalysis, hexavalent chromium, semiconductor, materials SA and SA-S1-P150, visible light.

## المخلص

بدأ عمل هذه الأطروحة بعرض لتلوث المياه بالمعادن الثقيلة ومعالجاتها التقليدية والمتقدمة (POA) كما تم ذكر التحفيز الضوئي غير المتجانس، وهو تقنية أكسدة متقدمة أصبحت أكثر أهمية بسبب تكلفتها المنخفضة واستقرارها. الهدف من هذه الأطروحة يتعلق بتطبيق التحفيز الضوئي غير المتجانس على اختزال معدن ثقيل من الكروم سداسي التكافؤ Cr(VI) بواسطة شبه موصل جديد من أجل تطوير المحفزات الضوئية من خلال توسيع مجالات امتصاصها. ومن هذا المنطلق، تم إجراء دراسة تجريبية على تخليق مادتين جديدتين شبه موصلتين (SA) و (SA-S1-P150) القادرتين على امتصاص الضوء في النطاق المرئي. في الواقع، أظهرت هذه المواد قدرات امتصاص منخفضة لتركيز ملوث أولي قدره 18 ملغم/لتر لمدة 120 دقيقة. بالإضافة إلى ذلك، يتم تحويل حركية الاختزال الضوئي للكروم (VI) إلى الكروم (III) ويقلل SA-S1-P150 بشكل أسرع الكروم (VI) .

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي غير المتجانس، الكروم سداسي التكافؤ، أشباه الموصلات، المواد SA و SA-S1-P150، الضوء المرئي.

## TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Abstract	
المخلص	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1
Chapitre I : Généralité sur la pollution .....	3
I.1- Introduction .....	3
I.2- Sources et types de pollutions .....	3
I.2.1-Pollution des eaux .....	3
I.2.2-Pollution des eaux par les métaux lourds .....	4
I.3-Les métaux lourds .....	4
I.3.1-Définition .....	4
I.3.2-Sources de pollution par les métaux lourds .....	5
a) Les sources naturelles .....	5
b) Les sources anthropiques .....	6
I.3.3-Effets des polluants sur la faune et la flore .....	6
I.4-Procédés classiques de traitement des eaux .....	7
I.4.1-Procédés physiques .....	7
a) Adsorption .....	7
b) Procédés de transfert membranaire .....	7
I.4.2-Procédés biologiques .....	8
I.4.3-Procédés chimiques .....	8
a) Les techniques de récupération .....	9
b) Les techniques d'oxydation classique .....	10

I.5-Conclusion.....	11
Chapitre II : aperçu bibliographique sur les POA.....	12
II.1-Introduction.....	12
II.2-Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA).....	12
II.2-Les procédés d'oxydation avancée cités fréquemment dans la littérature.....	13
II.2.1-Procédé Fenton ( $H_2O_2/Fe$ ).....	13
II.2.2-Peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ ).....	13
II.2.3-Oxydation photochimique.....	14
II.2.4-Procédés Photo-Fenton.....	15
II.3-Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée.....	17
II.3.1-Avantage.....	17
II.3.2-Inconvénients.....	17
II.4-La photo catalyse hétérogène.....	18
II.4.1-Définition.....	18
II.4.2-Principe de la photo catalyse hétérogène.....	18
II.4.3-Choix de la photo catalyseur.....	19
II.4.4-Domainses d'application de la photo catalyse hétérogène.....	21
II.5-Exemples sur les semiconducteur appliqués dans l'élimination de Cr (VI) par photocatlyse hétérogène.....	21
II.6-Conclusion.....	23
Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par des semiconducteurs.....	25
III.1-Introduction.....	25
III.2-Partie matériaux et méthodes.....	26
III.2.1-Matériels utilisés.....	26
a) Spectrophotomètre UV-Visible.....	26
b) Réacteur avec une lampe visible.....	26
III.2.2-Produits et réactifs.....	26
III.2.3-Méthodologie expérimentale.....	28
a) Synthèse et préparation des matériaux.....	29
III.3-Partie résultat et discussion.....	32

III.3.1- Caractérisation des matériaux préparés.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
a) Par Spectroscopie UV-vis-solide .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
b) Par IRTF .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3.2-Etude d'adsorption de chrome Cr(VI) .....	32
a) Cinétique d'adsorption .....	32
b) Détermination du temps d'équilibre.....	32
c) Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	33
d) Isotherme d'adsorption.....	36
III.3.3-Etude de photo-réduction deCr(VI) .....	40
a) La photolyse .....	40
b) Analyse des conséquences de la présence de matériaux .....	40
c) Simulation de la vitesse de réduction de la photo .....	41
d) Effet du pH de la solution sur la réduction duCr(VI).....	43
e) Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI) .....	30
f) Etude de réutilisation du photo-catalyseur .....	45
g) Histogramme de comparaison : .....	45
Conclusion Générale .....	47
Référence bibliographique .....	49

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I : Généralité sur la pollution et traitement des eaux usées

Figure I- 1 : Représentation les métaux lourds dans le tableau périodique..... 5

### Chapitre II : Aperçu bibliographique sur les POA

Figure II- 1 : représente principe général de la photo catalyse hétérogène ..... 19

### Chapitre III : Etude expérimentale de la photo réduction de Cr(VI) par photo catalyse hétérogène

Figure III- 1: Courbe d'étalonnage du Cr(VI) à  $\lambda_{\max}=542\text{nm}$  ..... 29

Figure III- 2 : Synthèse des matériaux SA et SA-S1-P150 ..... 30

Figure III- 3: Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux ..... 33

Figure III- 4 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (A) et second ordre (B) à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux ..... 35

Figure III- 5: Isotherme d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux..... 37

Figure III- 6: Représentation du modèle linéaire de (a) Freundlich et (b) Langmuir à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux..... 39

Figure III- 7: Cinétique de photo-réduction de  $[\text{CrVI}]=5\text{mg/L}$  en absence de matériau ..... 40

Figure III-8: Cinétique de photo-réduction à différentes concentrations de CrVI par (A) SA-S1-P150 et (B) SA ..... 41

Figure III- 9 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de CrVI par (A) SA-S1-P150 et (B) SA..... 42

Figure III- 10 : Effet du pH en solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par SA-S1-P150 matériaux sous irradiation de la lampe visible. ( $[\text{Cr(VI)}] = 10\text{mg/L}$ )..... 44

Figure III- 11 : Etude de la stabilité de SA-S1-P150 dans la photo-réduction de CrVI après 4 utilisations sous lumière visible, ( $C_i = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6,188$ , rapport solide/solution =  $1\text{g/L}$ ). ..... 45



Figure III- 12 : Récapulatif des résultats de photo-réduction du Cr(VI) par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, pH naturel=6,88) ..... 46

## LISTE DE TABLEAUX

### Chapitre II : Aperçu bibliographique sur les POA

Tableau II- 1 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photo catalyse étérogène .	20
Tableau II- 2: photo réduction de Cr(VI) par photo catalyse hétérogène	21

### Chapitre III : Etude expérimentale de la photo réduction de Cr(VI) par photo catalyse hétérogène

Tableau III- 1: Divers propriétés physiques du chrome hexa valent.....	27
Tableau III- 2: Présente les paramètres des deux modèles appliques à l'adsorption du Cr(VI) par les deux mâtereaux .....	36
Tableau III- 3: Présente les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux.....	39
Tableau III- 4 : Présente les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de Cr(VI).....	43
Tableau III- 5 : Présente des constantes de vitesse (k) de de la cinétiaue de photo-réduction de [CrVI]=10mg/L à différents pH en solution de matériau SA-S1-P150 .....	44

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

**POA : Procédés d'oxydation avancée**

**OH<sup>\*</sup> : Radical hydroxyle**

**HO<sub>2</sub> : Radical hydroperoxyde**

**BV : Bande de valence**

**E<sub>e</sub> : Bande de conduction**

**E<sub>g</sub> : Energie de gap**

**E<sub>c</sub> : Energie de conduction**

**E<sub>v</sub> : Energie de valence**

**E<sub>Fermi</sub> : Niveau de Fermi**

**h<sup>+</sup> : Trou positif**

**e<sup>-</sup> : Electron**

**SC Semi-conducteur**

**eV : Electronvolt**

**UV : Ultra violet**

**VIS : Visible**

**IR : Infra rouge**

**pH : Potentiel d'hydrogène**

**Abs : Absorbance**

**λ : Longueur d'onde**

**k<sub>app</sub> : Constante de vitesse apparent**

**Cr(VI) : Chrome hexa valent**

## Introduction générale

---

À l'heure actuelle, l'eau est considérée comme une ressource limitée qu'il faut préserver. Cependant, la croissance des activités industrielles entraîne une pression croissante sur les ressources en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de Les composés chimiques se déversent dans le cycle de l'eau. La protection de la nature est devenue un défi économique et politique majeur. La préservation des ressources en eau douce concerne tous les pays du monde, que ce soit en raison de leur rareté ou de leur pollution. La disparité entre les besoins en eau et sa disponibilité demande l'adoption de nouvelles approches afin d'améliorer l'approvisionnement et le traitement des ressources. Il est essentiel.

Parmi les différentes sources de pollution, le déversement de métaux lourds a été particulièrement pris en compte. Comme ils sont persistants, ces métaux ne peuvent être diminués ou éliminés, mais seulement métamorphosés. Certains d'entre eux deviennent des hommes. Les composés sont extrêmement stables, ce qui entraîne de graves problèmes de santé publique. En raison de ses caractéristiques physico-chimiques, l'eau est souvent employée comme un moyen d'élimination de ces substances, ce qui la pollue par la suite. Ainsi, les eaux douces et les eaux marines sont devenues des milieux qui sont exposés à des polluants inorganiques.

Les traces métalliques, qui sont très toxique, sont le sujet de cette étude. Le chrome est l'élément clé examiné ici, car il existe sous différentes formes d'oxydation et sa toxicité varie selon sa forme chimique. Le chrome hexavalent Cr(VI) est considéré comme la forme la plus toxique en raison de sa solubilité élevée dans l'eau, ce qui lui permet de se déplacer facilement dans les écosystèmes. En raison de sa toxicité élevée et de son potentiel cancérigène, il représente la plus grande menace pour la santé humaine et l'environnement. Une exposition répétée ou prolongée à cet élément chimique peut causer des dommages au foie, des troubles digestifs, des ulcères, ainsi que des irritations de la peau et des yeux.

La communauté scientifique collabore et travaille ensemble pour élaborer des techniques novatrices pour éliminer les polluants inorganiques. Les méthodes avancées d'oxydation (POA)

font partie des dernières avancées dans le domaine du traitement de l'eau fournissant une solution performante. Ils favorisent la dégradation des effluents en milieu aqueux en produisant des radicaux très réactifs et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles.

Ces dernières années, la photocatalyse hétérogène est devenue très prisée parmi les méthodes d'oxydation avancées afin d'éliminer de manière économique et respectueuse de l'environnement des composés toxiques présents dans l'eau. Cette approche fait appel à des semi-conducteurs abordables, comme les dioxydes de titane, ainsi qu'une source d'énergie durable. Toutefois, il y a des contraintes dans l'utilisation réelle de cette technique sous lumière visible et solaire en raison de la faible absorbance du  $\text{TiO}_2$  ( $<380\text{nm}$ ) et de la recombinaison des paires d'électrons/trous. La recherche s'oriente donc vers la création de nouveaux photocatalyseurs capables d'absorber la lumière visible afin d'optimiser l'utilisation de la photocatalyse. L'étude des réacteurs photo-catalytiques, notamment les réacteurs photo.

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Le premier chapitre aborde une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et les méthodes de traitement des eaux usées traditionnelles et innovantes.

Le deuxième chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par les polluants organiques : les procédés classiques et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Après une mise au point des POA, nous nous sommes focalisés l'efficacité de la photocatalyse hétérogène. Cette dernière inclut une analyse des matériaux semi-conducteurs ainsi que leurs récents développements, choix de photo-catalyseur. Enfin, cette partie se conclura par domaines d'application de la photo catalyse hétérogène.

Le 3ème chapitre, composée de deux parties, la première partie présente les matériels utilisés, produits et réactifs et méthodologie expérimentale de synthèses et d'applications des matériaux préparés. Tandis la deuxième partie présente l'études d'adsorption et la cinétique de photo-réduction du chrome VI par les matériaux synthétisés.

Cette étude est complétée par une conclusion générale

## Chapitre I : Généralité sur la pollution

---

### I.1- Introduction

La contamination des ressources en eau par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité, qui se pose avec acuité suite à l'avancement industriel et technologique. Les industries de différents secteurs (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, papeterie) sont à l'origine de cette pollution. La pollution par les métaux lourds reste des plus dangereuses par la toxicité de ces derniers, une fois évacués dans l'environnement, ils causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, ces effluents nécessitent un traitement préalable permettant une diminution de leur toxicité avant d'être déversés dans le milieu naturel. A cet effet, des techniques de traitements classiques ont été mises en œuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés : chimiques (résines échangeuses d'ions, oxydation), biologiques, mais aussi des procédés physico-chimiques (floculation/coagulation, filtration membranaire).

### I.2- Sources et types de pollutions

#### I.2.1-Pollution des eaux

Cette pollution peut être causée par des micro-organismes, des substances chimiques, des déchets industriels, des produits phytosanitaires, des métaux lourds, des résidus médicamenteux et d'autres polluants [1] [2].

Les conséquences de la pollution de l'eau sont graves, affectant la santé humaine et la biodiversité aquatique. Les organismes pathogènes présents dans l'eau peuvent provoquer des maladies chez les humains, tandis que la contamination chimique peut impacter la vie aquatique et modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques. La pollution de l'eau nécessite une attention particulière en raison de ses effets sur la santé publique et sur l'environnement, ce qui souligne l'importance de mettre en œuvre des mesures pour réduire cette pollution et protéger nos ressources en eau [3] [4].

### **I.2.2-Pollution des eaux par les métaux lourds**

La présence de métaux lourds dans l'eau pose un défi majeur tant sur le plan environnemental que sanitaire. Les substances toxiques telles que le plomb, le mercure, l'arsenic, le cadmium, le zinc, le cuivre, le chrome et le nickel peuvent se former dans la chaîne alimentaire. Ces métaux sont principalement extraits de sources comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets domestiques et de procédés industriels particuliers [5].

## **I.3-Les métaux lourds**

### **I.3.1-Définition**

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [6].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

Tout métal ayant une densité supérieure à 5 (g/cm<sup>3</sup>) ;

Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11) ;

Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds présentent quelques caractéristiques communes :

Ils se transforment, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.

Ils ont de bonnes propriétés convoitées par de nombreuses industries.

Ils présentent une toxicité pouvant entraîner des effets irréversibles.

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se présenter sous formes colloïdale, soluble ou en suspension. On peut rencontrer les métaux solubles sous forme d'ions simples ou complexes, tandis que les particules en suspension et les substances colloïdales sont constituées de sels insolubles ou sont associées à des matières organiques ou argileuses [7].

**métaux lourds**

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026														
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122															boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180										
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305															aluminium 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948										
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	selemium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.798														
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29														
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33															hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]	
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]															rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [277]	meitnerium 109 Mt [268]	darmstadtium 110 Ds [271]	roentgenium 111 Rg [272]								
lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	europium 62 Eu 150.36	gadolinium 63 Gd 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97																	
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]																	

www.aquaportail.com

Figure I- 1 : Représentation les métaux lourds dans le tableau périodique[8]

### I.3.2-Sources de pollution par les métaux lourds

Chaque année, on extrait et disperse des millions de tonnes de métaux lourds dans la biosphère. De nos jours, la transformation de la ville joue un rôle crucial dans la détérioration de l'environnement, de manière générale, et dans le développement industriel, plus spécifiquement. L'interaction entre l'environnement et la ville (zone industrielle et eau usée) est complexe et les conséquences sur la vie humaine sont étendues et complexes. La pollution peut provenir de facteurs naturels ou artificiels [9].

#### a) Les sources naturelles

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels ; deviennent des sources de contamination des eaux dans les situations suivantes [10]:

- L'exploitation des mines ;

- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments ;
- Des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines ;

On estime que les volcans libèrent en moyenne annuellement dans le monde près de 800 à 1400 tonnes de Cadmium ; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océan [11].

### ***b) Les sources anthropiques***

La pollution d'origine humaine, dite anthropique provient des multiples activités humaines quotidiennes. Par exemple : les activités et les cheminées industrielles, les gaz d'échappement des voitures et des camions, l'agriculture, les centrales électriques qui fonctionnent au charbon, au pétrole ou au gaz, aux activités minières, aux décharges...etc. [12]

Il est souvent difficile pour la nature de s'adapter à tous ces polluants supplémentaires, et on peut trouver des concentrations élevées de polluants à plus ou moins grande échelle.

La pollution anthropique peut aussi être divisée en deux groupes en fonction des caractéristiques de l'émission [13] :

- les émissions contrôlées, qui sont autorisées par la loi et sont placées sous la surveillance de spécialistes,
- les émissions accidentelles, qui ont lieu par exemple lors de la destruction de bâtiments anciens, l'exploitation de carrières, les catastrophes industrielles ou les fuites que peuvent avoir des usines.

### **I.3.3-Effets des polluants sur la faune et la flore**

Les métaux lourds ont un impact significatif sur l'environnement en raison de leur toxicité et de leur capacité à contaminer les écosystèmes. Ces éléments, tels que le cadmium,

Le mercure, le plomb, et d'autres, sont des contaminants importants qui ne se dégradent pas naturellement et peuvent s'accumuler dans les chaînes alimentaires. Leur présence dans l'air, l'eau et le sol est souvent due à des activités humaines telles que l'industrie minière, les transports, ou l'incinération de déchets. Les métaux lourds peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des êtres vivants, provoquant des troubles neurologiques, des problèmes de développement et d'autres impacts graves. De plus, ces métaux peuvent perturber les écosystèmes aquatiques et terrestres, affectant la biodiversité et la qualité de l'environnement.

Il est crucial de gérer correctement ces contaminants pour minimiser leur impact sur la nature et sur la santé publique [14].

## **I.4-Procédés classiques de traitement des eaux**

### **I.4.1-Procédés physiques**

#### ***a) Adsorption***

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimi-sorption [15].

#### ***b) Procédés de transfert membranaire***

La filtration membranaire avec ses différents types de membranes est une technologie très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds et ce, principalement grâce à leur rendement élevé mais également grâce à leur facilité et l'encombrement réduit. Pour traiter les eaux chargées en métaux lourds, les procédés membranaires utilisés sont généralement l'osmose inverse (OI), l'ultrafiltration (UF), la nano filtration (NF) et l'électrodialyse (ED)[16].

- L'osmose inverse :

L'osmose inverse est un processus de purification de l'eau qui consiste à déplacer de l'eau d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers une membrane semi-perméable sous une pression supérieure à la pression osmotique. Cette méthode utilise des membranes en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène pour retenir les impuretés et les contaminants tout en laissant passer l'eau purifiée. L'osmose inverse est largement utilisée pour la déminéralisation de l'eau, le dessalement de l'eau de mer pour la production d'eau potable [17] [18].

- L'électrodialyse :

C'est une technique utilisant des membranes échangeuses d'ions pour extraire des espèces chargées, minérales ou organiques, contenues dans une solution. Sous l'effet d'un champ électrique, ces membranes agissent comme une barrière sélective mince, permettant ainsi la déminéralisation, la purification et/ou la concentration des fluides traités. En fonction du type de membranes utilisées, cette technologie permet également la production d'acides et de bases à partir de solutions salines, sans génération d'effluent [19].

- La nano filtration :

La nano-filtration est une méthode efficace et polyvalente de purification de l'eau et de séparation de diverses substances, offrant des avantages tels qu'une séparation sélective, une faible consommation d'énergie et une performance constante grâce à un nettoyage permanent de la surface membranaire [20].

#### **I.4.2-Procédés biologiques**

Une méthode écologique et efficace visant à purifier l'eau avec des processus naturels. Cette technique implique la transformation des polluants organiques dissous et en suspension en :

- biomasse
- et gaz émis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{SO}_2$ ), séparables des eaux traitées.

Ces gaz peuvent ensuite être séparés des eaux traitées, garantissant ainsi une eau plus propre et moins polluée. De plus, il est conçu pour décomposer les substances polluantes dissoutes dans les effluents par l'action de micro-organismes. Ces micro-organismes utilisent

ensuite ces substances pour vivre et se reproduire avec les polluants comme nutriments. Ainsi, non seulement ils purifient l'eau, mais ils contribuent également à un écosystème aquatique sain [21].

#### **I.4.3-Procédés chimiques**

Les traitements chimiques se présentent comme une série de réactions chimiques dans lesquelles toutes les substances indésirables sont éliminées par oxydation ou les techniques de récupération [22].

*a) Les techniques de récupération*

*La coagulation-floculation :*

La coagulation-floculation est un processus essentiel de traitement physico-chimique de l'eau pour éliminer les solides en suspension et les particules colloïdales. Il déstabilise les particules colloïdales en ajoutant un coagulant, tandis que la floculation les agrège en floccs plus gros. Des facteurs tels que le temps, le gradient de vitesse et le pH améliorent son efficacité, transformant les eaux troubles en eaux propres [23].

*La précipitation chimique :*

La précipitation chimique est un processus au cours duquel deux solutions aqueuses réagissent pour former un composé solide appelé précipité. Cette réaction se traduit par une équation de précipitation, où les ions des solutions réagissent pour produire un solide insoluble. Les conditions de précipitation peuvent être influencées par des facteurs tels que la concentration des espèces chimiques, la température, le solvant utilisé, ou l'ajout d'ions. La formation d'un précipité peut être observée lors de diverses manipulations chimiques, et elle est souvent utilisée dans des tests de reconnaissance d'ions par précipitation [24].

*L'échange d'ions :*

Ce sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs, « fixés » sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total de charges existant dans ce liquide avant l'échange.

Les échangeurs d'ions ont d'abord été des terres naturelles (zéolites), puis des composés synthétiques minéraux (silicoaluminates) puis organiques, ces derniers étant presque exclusivement employés actuellement sous le nom de résines. Elles se présentent soit sous forme de grains, soit, pour la majorité d'entre eux, sous forme de billes [25].

### *L'électrolyse :*

Le processus de l'électrolyse est essentiel car il utilise les principes de la conductivité électrique afin de réaliser des transformations chimiques régulées. On utilise un courant électrique afin de déclencher une réaction chimique qui n'est pas spontanée.

L'électrolyse se produit lorsque certaines substances se décomposent chimiquement sous l'influence d'un courant électrique. Cette méthode est largement utilisée dans le domaine de la production industrielle, de la métallurgie et de la recherche en chimie [26].

### *b) Les techniques d'oxydation classique*

Il est essentiel de procéder à la désinfection de l'eau afin de supprimer les micro-organismes pathogènes et garantir sa sécurité pour la consommation. Différentes techniques de désinfection existent, telles que la désinfection chimique et physique. On peut effectuer une désinfection chimique en utilisant différents désinfectants tels que le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone, et bien d'autres encore [27].

- La chloration :

C'est un moyen simple et efficace pour désinfecter l'eau en vue de la rendre potable. Elle consiste à introduire des produits chlorés (pastilles de chlore, eau de javel, ...) dans de l'eau pour tuer les micro-organismes qu'elle contient. Après un temps d'action d'environ 30 minutes, l'eau est normalement potable. Elle le reste pendant quelques heures ou jours (en fonction des conditions de stockage) grâce à l'effet rémanent du chlore [28].

- L'ozonation :

L'ozonation est un procédé de traitement utilisé dans diverses industries pour désinfecter et purifier l'eau potable ou les eaux de process. Il se base sur l'utilisation d'O<sub>3</sub> par le biais d'un générateur d'ozone. Grâce à son fort pouvoir d'oxydation, l'ozone est très efficace contre différents polluants présents dans l'eau. Il les décompose par oxydation directe ou en créant des radicaux libres qui attaquent les composés réfractaires. De plus, il possède un pouvoir germicide exceptionnel qui permet de tuer de nombreux micro-organismes pathogènes comme les bactéries et les virus. Lorsqu'il entre en contact avec cisèlements nuisibles, il les détruit immédiatement sans produire de sous-produits nocifs contrairement à d'autres processus chimiques. En utilisant la technique d'ozonation, on favorise la production d'une eau propre et sûre [29].

## I.5-Conclusion

La pollution de l'eau, notamment par les métaux lourds, est un problème majeur qui affecte non seulement les écosystèmes aquatiques mais aussi la santé humaine. Les métaux lourds, provenant de sources naturelles et anthropiques, peuvent entraîner des effets toxiques graves sur les organismes vivants, perturbant leur croissance et leur santé, et pouvant même contaminer les chaînes alimentaires. La présence de substances polluantes dans l'eau peut avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine, en particulier lors de l'ingestion d'eau contaminée, mettant ainsi en danger la population.

Les effets de la pollution de l'eau, qu'elle soit due aux métaux lourds ou à d'autres polluants, sont multiples et peuvent être à la fois aigus et chroniques, menaçant la survie des

Êtres vivants et la qualité des écosystèmes aquatiques. Les normes de potabilisation de l'eau visent à protéger la santé publique en éliminant les substances toxiques, mais des situations de pollution excessive peuvent rendre l'eau impropre à la consommation malgré les traitements.

## Chapitre II : aperçu bibliographique sur les POA

### II.1-Introduction

Les techniques d'oxydation avancées (POA) sont des méthodes novatrices employées dans le domaine du traitement de l'eau afin de supprimer de manière efficace les polluants émergents. Ces méthodes nécessitent l'emploi d'oxydants puissants tels que l'ozone ( $O^3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et les rayons UV afin de décomposer divers contaminants, tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques et les composés organiques toxiques. La capacité des POA à produire des radicaux hydroxyles ( $OH^\circ$ ) extrêmement réactifs est un élément essentiel, car ils permettent de décomposer les polluants difficiles à traiter par les méthodes classiques. Les POA ont pour objectif d'assurer une oxydation intense des polluants, même ceux qui sont résistants aux oxydants classiques, en créant des conditions favorisant la formation de radicaux hydroxyles, qui possèdent le potentiel d'oxydation le plus élevé parmi les oxydants couramment employés dans les processus de traitement de l'eau [30 ][31].

### II.2-Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes d'oxydation en phase aqueuse qui consistent à utiliser des dérivés hautement réactifs pour la dégradation de polluants organiques. Ils exploitent ou combinent deux ou plus agents oxydants pour obtenir le radical hydroxyle, oxydant ultime pour l'élimination des polluants organiques.

Les POA sont adaptées au traitement des eaux usées et effluents industriels, permettant l'élimination de composés phytosanitaires, pesticides, hydrocarbures, colorants et autres composés organiques [32].

Les POA peuvent être subdivisées en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $H_2O_2/Fe^{2+}$  et  $H_2O_2/O_3$ ), les procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$  et  $Fe^{2+} / H_2O_2/UV;TiO_2/UV$ ), les procédés d'oxydation sono chimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Les POA sont en pleine expansion

dans le domaine des technologies environnementales pour améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles [33].

Les POA possèdent plusieurs avantages par rapport aux procédés biologiques et physico-chimiques : ils sont plus rapides, plus efficaces, moins dépendants des conditions environnementales et moins vulnérables aux infections bactériennes [34]. Cependant, ils peuvent être plus coûteux et plus complexes à mettre en œuvre que les procédés conventionnels [35].

Les POA sont utilisées pour le traitement des eaux usées et effluents industriels, la désinfection des eaux, la production d'eau ultra-pure, le traitement des eaux de piscine, le traitement des eaux de surface et souterraines, l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, le traitement des eaux usées industrielles, le traitement de lixiviation d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales [36].

## II.2-Les procédés d'oxydation avancée cités fréquemment dans la littérature

Les procédés d'oxydation avancée fréquemment cités dans la littérature comprennent plusieurs techniques utilisées pour le traitement des eaux et des effluents industriels. Voici quelques-uns de ces procédés mentionnés dans les sources fournies :

### II.2.1-Procédé Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe)

Ce procédé implique l'utilisation du réactif de Fenton, une combinaison de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et de fer (II), pour dégrader les polluants organiques complexes et non biodégradables dans l'eau [37]



### II.2.2-Peroxonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La peroxydation est un autre procédé qui associe l'ozone (O<sub>3</sub>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour traiter les eaux contaminées et dégrader les composés organiques toxique.

Ces techniques d'oxydation avancée sont largement utilisées pour la dégradation des polluants réfractaires dans les eaux usées et les effluents industriels, offrant des solutions efficaces pour la purification de l'eau et la transformation des substances organiques en produits inorganiques, en eau et en dioxyde de carbone[38]

### II.2.3-Oxydation photochimique

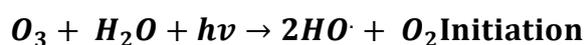
Cette méthode utilise la lumière pour générer des radicaux hydroxyles (OH) dans les eaux. Elle est simple à installer et offre une dégradation efficace des composés organiques, mais est limitée par le transfert de masse et la nécessité de récupération du catalyseur après réaction [39]

- **Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :** Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq. II). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même en forte concentration) [40].

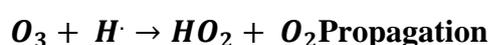


Eq. II- 2

- **Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>) :** L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7nm. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres (Eq.II.3 - Eq. II.7) qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



Eq. II- 3



Eq. II- 4



#### II.2.4-Procédés Photo-Fenton

Il s'agit d'une méthode d'oxydation sophistiquée employée pour traiter les eaux usées et les déchets organiques. Le processus photo-Fenton se base sur l'utilisation d'une source d'irradiation, habituellement un rayonnement UV, afin d'accroître la quantité de radicaux libres et de favoriser la transformation du  $Fe^{+3}$  en  $Fe^{+2}$  [41].

La réaction photo-Fenton peut être décrite par la réaction suivante :[42]



Lorsque l'irradiation UV est appliquée, le peroxyde d'hydrogène est décomposé en deux radicaux hydroxyles, ce qui permet de régénérer plus facilement  $Fe^{2+}$  sans consommer de peroxyde d'hydrogène. Cela permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques

Le procédé photo-Fenton présente plusieurs avantages par rapport aux procédés conventionnels de Fenton [43] :

- Augmentation du taux de dégradation des contaminants organiques
- Régénération facile du catalyseur  $Fe^{2+}$
- Élimination de la production de sous-produits inconnus
- Faible consommation de peroxyde d'hydrogène

Cependant, le procédé photo-Fenton présente également des inconvénients :

- La nécessité d'une source d'irradiation UV
- La limitation de l'efficacité et de la durée de vie des lampes UV
- Le coût élevé du procédé
- La nécessité de gérer et manipuler le peroxyde d'hydrogène

- Principe de fonctionnement

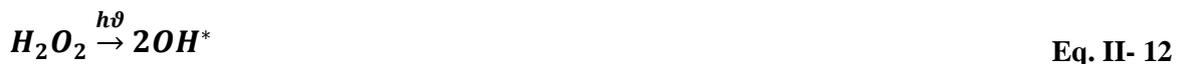
L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du  $Fe^{+2}$  à partir de la photolyse du  $Fe^{+3}$ . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le  $Fe^{+2}$  initial est remplacé par du  $Fe^{3+}$  en quantités catalytiques.

Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement  $[Fe(OH)]^{+2}$  (équation 9).

L'irradiation UV ( $400 > \lambda > 300$  nm) d'un tel système permet de générer in situ le  $Fe^{+2}$  (équation 10), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles (équation 11), régénérant ainsi le  $Fe^{+3}$  dans le milieu [44].

Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le  $H_2O_2$  d'agent oxydant, le procédé Photo-Fenton est efficace et faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des  $OH^*$  comparé aux systèmes  $Fe/H_2O_2$  ou  $UV/H_2O_2$  [45]

La formation des radicaux par Photo-Fenton se fait suivant le cycle suivant [46] :



a vitesse de la photo-réduction de  $Fe^{+3}$  ainsi que la vitesse de production du radical  $OH^*$  dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

Le complexe  $[Fe(OH)]^{+2}$  se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu.

La production des  $OH^*$  à la fois par la photolyse de  $Fe^{+3}$  et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de  $H_2O_2$  est négligeable car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles (équation 4). Le complexe  $[Fe(OH)]^{+2}$  est l'espèce la plus réactive en termes de production de radicaux hydroxyles [47].

Grâce aux radicaux hydroxyles produits in situ à la fois par la réaction de Fenton et par la photolyse de  $Fe^{+3}$  ; la dégradation de la matière organique a lieu. L'étape dominante de ce système est la réaction photochimique avec la génération de complexes hydroxo-Ferriquesen produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matièreorganique.

## II.3-Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée

### II.3.1-Avantage

- Élimination de micropolluants : Les POA permettent de réduire les concentrations de micropolluants dans les effluents, tels que les médicaments pharmaceutiques, les pesticides, les produits de soins personnels, et les déchets industriels [48].
- Minéralisation : Les POA permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et l'environnement [49].
- Flexibilité : Les POA peuvent être adaptées à différents types de contaminants et peuvent être utilisées en combinaison avec d'autres techniques de traitement [50].
- Faible empreise au sol : Les POA ont une faible empreise au sol, ce qui est avantageux pour les systèmes de traitement de l'eau et des eaux usées [51].

### II.3.2-Inconvénients

- Coûts élevés : Les POA ont des coûts d'investissement et de fonctionnement relativement élevés en raison de l'énergie requise et des réactifs chimiques [52].
- Chimie complexe : Les POA nécessitent une chimie complexe adaptée aux contaminants spécifiques et une telle chimie nécessitera probablement des ingénieurs hautement qualifiés [53].
- Élimination du peroxyde résiduel : Les systèmes de traitement d'oxydation avancés utilisant du peroxyde d'hydrogène doivent être soigneusement contrôlés pour éviter des résidus excessifs de  $H_2O_2$ , qui peuvent être nocifs pour l'homme [54].

## II.4-La photo catalyse hétérogène

### II.4.1-Définition

La photo catalyse est un processus qui implique l'utilisation de la lumière pour accélérer des réactions chimiques en présence d'un catalyseur. Plus spécifiquement, la photo catalyse hétérogène repose sur l'utilisation de photo catalyseurs, tels que le  $TiO_2$ , pour générer des radicaux libres capables de décomposer des substances nocives présentes dans l'air, l'eau ou sur des surfaces en composés inoffensifs. Ce processus a des applications pratiques variées, allant de la purification de l'eau à la dégradation des polluants et à la production d'énergie durable.

La photo catalyse présente des avantages significatifs, notamment dans le traitement de l'air et de l'eau, mais elle comporte également des inconvénients et des défis à relever pour son application à grande échelle [55] [56].

La photo catalyse hétérogène est une découverte essentielle qui remonte à plus de cinquante ans, avec des recherches pionnières telles que celles menées par Fujishima et Honda en 1972 sur la dissociation photoélectrocatalytique de l'eau. Depuis lors, l'étude dans ce domaine s'est focalisée sur diverses applications, telles que l'oxydation d'organiques, la production d'hydrogène par dissociation de l'eau ou la diminution de la concentration de  $CO_2$ . Les semi-conducteurs employés en tant que photocatalyseurs ont la capacité de produire des espèces réactives en réaction à la lumière, ce qui permet d'explorer de nombreuses applications telles que la dépollution, la production d'hydrogène et même la synthèse de carburants solaires grâce à la réduction photo catalytique du  $CO_2$ [57].

### II.4.2-Principe de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène se base sur l'emploi de catalyseurs, connus sous le nom de photo catalyseurs, qui accélèrent des réactions chimiques lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

En d'autres termes, dans le cadre de la photo catalyse hétérogène, les réactions se produisent à la surface du catalyseur en raison de l'action de la lumière. Grâce à ce processus, des espèces réactives sont produites à la surface des semi-conducteurs qui sont soumis à une irradiation lumineuse. Pour le dire autrement, la photo catalyse hétérogène rassemble des éléments de photochimie et de catalyse, où la lumière joue un rôle crucial dans l'activation du catalyseur afin de favoriser des réactions chimiques particulières.

Quand un catalyseur semi-conducteur ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ...) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite, ou band gap, ( $E_g < h\nu$ ), il y a ainsi absorption de ces photons et création de paires d'électron ( $e^-$ )-trou ( $h^+$ ) avec transfert d'un électron de la bande de valence à celle de conduction..

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  conducteur pour former des espèces très oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $OH^*$  qui réagissent avec les polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $R^*$ . Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^*$  et par la suite  $H_2O_2$  [58].

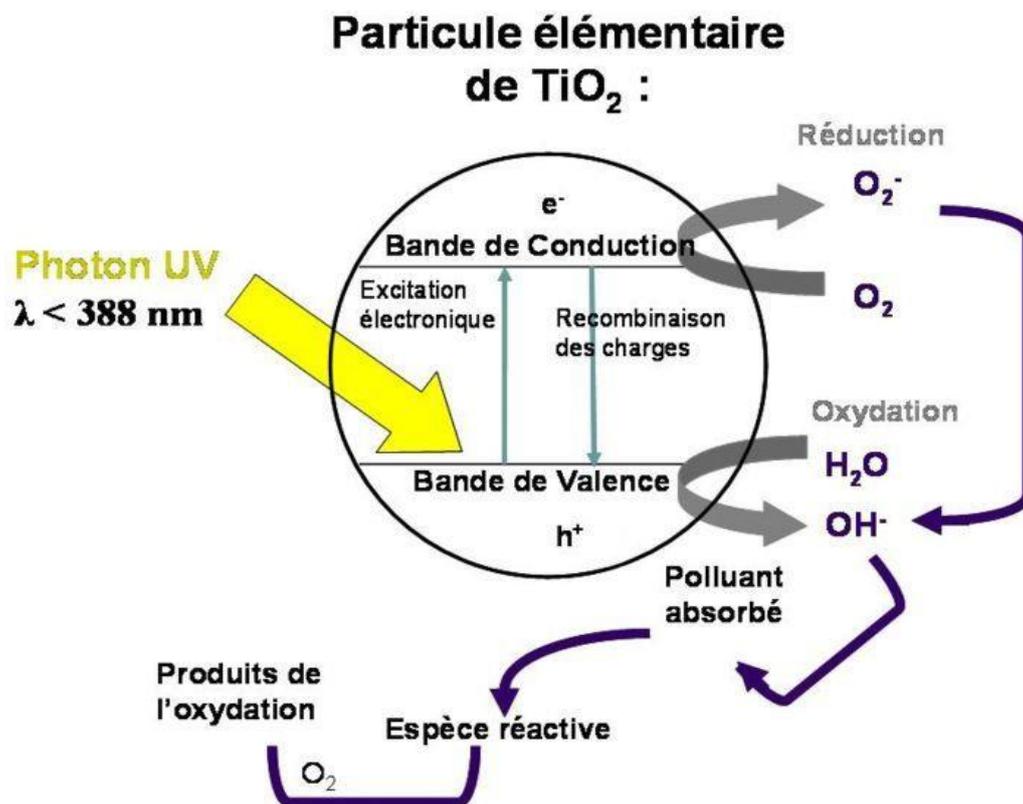


Figure II- 1 : représente principe général de la photo catalyse hétérogène [59]

### II.4.3-Choix de la photo catalyseur

Pour choisir un photo catalyseur efficace, il est important de considérer plusieurs facteurs tels que l'énergie de bande interdite, la stabilité chimique, l'abondance et le coût. Les semi-conducteurs tels que  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$  ont prouvé leur activité et sont classés parmi les

meilleurs photo catalyseurs [60]. Le  $TiO_2$  est un semi-conducteur prometteur en raison de ses propriétés avantageuses, notamment sa stabilité chimique, son abondance élevée et son coût faible.

Cependant, il est important de noter que les photo catalyseurs actifs dans le visible et le proche infrarouge sont actuellement un sujet de recherche pour améliorer leur efficacité dans la photo catalyse [61].

**Tableau II- 1 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photo catalyse hétérogène [62]**

Semi-conducteur	Potentiel de la bande de valence (V)/ ESH	Potentiel de la bande de conduction (V) / ESH	Energie de Gap (eV)	$\lambda_{exc.}$ (nm)
$TiO_2$	+3,1	-0,1	+3,2	387
$ZnO$	+3,0	-0,2	+3,2	387
$ZnS$	+1,4	-2,3	+3,7	335
$SnO_2$	+4,1	+0,3	+3,8	318
$CdS$	+2,1	-0,4	+2,5	496
$WO_3$	+3,0	+0,2	+2,8	443

$TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$  ont été testés dans la dégradation photo catalytique des différents polluants organiques, parmi ces catalyseurs le  $TiO_2$  Dégusta P25 a donné la meilleure activité photo catalytique [63], contrairement à d'autres études qui ont montré que le  $ZnO$  est plus actif que le  $TiO_2$  lors de la dégradation de l'orthophenyl-phénol [64].  $ZnO$  est photo corrosif en milieu acide contrairement au  $TiO_2$  qui s'est montré plus stable. Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photo catalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le  $TiO_2$  s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité.

Photo catalytique et l'inertie chimique. De plus, le  $TiO_2$  n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement [65].

#### II.4.4-Domains d'application de la photo catalyse hétérogène

Un domaine de la catalyse hétérogène, a une variété d'applications importantes. Voici les principaux domaines d'application de la photocatalyse hétérogène [66]:

- Dépollution de l'eau et de l'air : La photocatalyse est utilisée pour traiter les polluants inorganiques et organiques présents dans l'eau et l'air, contribuant ainsi à la purification de ces milieux.
- Matériaux autonettoyants : Les surfaces revêtues de dioxyde de titane, activées par la photocatalyse, présentent des propriétés autonettoyantes, ce qui les rend utiles dans diverses applications pour maintenir la propreté des surfaces.
- Production d'hydrogène : La photocatalyse est utilisée pour produire de l'hydrogène par reformage photocatalytique d'alcools ou dissociation de l'eau, offrant ainsi une voie pour la production d'énergie propre.
- Production de "carburants solaires" : La réduction photocatalytique de  $CO_2$  permet la production de "carburants solaires" par photosynthèse artificielle, offrant une approche innovante pour la conversion de l'énergie solaire en carburants.

#### II.5-Exemples sur les semiconducteur appliqués dans l'élimination de Cr (VI) par photocatlyse hétérogène

Tableau II- 2: photo réduction de Cr(VI) par photo catalyse hétérogène

Semi-conducteur	[CrVI] (mg/L)	$S_{BET}$	Taux de dégradation	Temps (min)	Mode de synthèse	Band de gap (eV)	[Ref]
MPal/NZVI/CN	100	86,5	98,4%	120min	polymérisation	2,45	[67]
TiO <sub>2</sub> /MCrO <sub>4</sub>	53,7	224,4	100%	3h-80min	Sol-gel	3,25	[68]
BiOI/AgI/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5	28,8	99,8%	30min	dopage	2,31/2,25	[69]
NHT Cds	200	631	99,3%	1h-60min	Dosage par complexassions	2,25	[70]

FeVO <sub>4</sub> /BiOCl	5	77,35	99,8%	30min	Le chauffage par micro-ondes	2,05/3,5	[71]
--------------------------	---	-------	-------	-------	------------------------------	----------	------

- **Comparaison entre TiO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Comparé au TiO<sub>2</sub>, le MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente une susceptibilité magnétique élevée, une grande capacité d'adsorption et une excellente biocompatibilité. Des études antérieures ont montré qu'il pouvait être utilisé comme catalyseur pour l'élimination des ions métalliques des eaux usées. Cependant, sa capacité d'élimination du Cr(VI) reste faible. Pour améliorer sa capacité photocatalytique, Ali et al ont préparé un spinelle de ferrite Cd<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui a réduit l'énergie de la bande optique à 1,46 eV lorsque du Cd a été introduit. Le mécanisme de photo-réduction implique la génération d'électrons et de trous à partir de la ferrite Cd<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradiée.

Augmentation des contaminations de l'environnement mondial par les composés de colorants et les ions de métaux lourds ont attiré une grande attention car ils représentent une menace grave pour l'environnement et la santé humaine (Deng et al. 2017 ; Dhal et al.2013). Par exemple, le méthylorange (MO) et leCr(VI) sont des contaminants courants dontLa toxicité,la mutagénicité et la cancérogénicité sont proverbiales. Toxicité, mutagènes et cancérigènes (Brown et Devito 1993 ; Deng et al. 2017 ; Dhal et al. 2013 ; Li et al. 2016). Ainsi, il est hautement souhaitable de développer une méthode efficace pour éliminer ces pollutions dans L'eau. Comparée aux méthodes de traitement traditionnelles, la photo catalyse à semi-conducteurs présente de nombreux avantages uniques, à savoir vertes, sûres, économiques et renouvelables. A été largement reconnue comme unetechnologie prometteuse pour l'élimination des polluants toxiques dans l'air et dans l'eau (Huang et al.2017 ; Wang et al. 2018b). Bien qu'un grand nombre de semi-conducteurs aient été explorés en tantque photo catalyseurs pour la dépollution de l'environnement, aucun matériau unique qui soit à la fois efficace et suffisant. Par conséquent, la conception rationnelle et la fabrication facile de nouveaux photo-catalyseurs efficaces sont hautement souhaitables et indispensables. En tant que membre de la famille des oxydes apparentés à l'Aurivillius, les Oxy halogénures de bismuth (BiO<sub>x</sub>, X : Cl, Br et I) ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés uniques. Ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur structure cristalline structure cristalline en couches unique, leurs bonnes propriétés optiques et leurs photo catalytiques potentielles (Bai et al. 2017 ; Dong et al.2017). Le BiOI à un grand potentiel d'applications dans le domaine de la photo catalyse en Raison de sa bande interdite étroite de 1,7~1,5 eV. Étroite de 1,7~1,83 eV (Chang et al. 2014 ; Dong et al.2017).

Cependant, son activité photo catalytique a été limitée par la faible efficacité du transfert de charge et la forte recombinaison des électrons et des trous photo générés et des trous photo générés (Bai et al. 2017 ; Gao et al. 2017). De nombreuses stratégies ont été proposées pour surmonter ces problèmes, notamment la morphologie (Huang et al. 2017 ; Pan et al. 2015), le dopage (Tian et al. 2016) et le couplage avec d'autres semi-conducteurs (Bai et al. 2017 ; Niu et al. 2018). La construction hétérojonctions en combinant deux ou plusieurs matériaux simples s'est avérée être une approche efficace pour améliorer la l'efficacité de séparation et de transfert des porteurs de charge (Cai et al. 2017 ; Masimukku et al. 2018). En conséquence, un plusieurs hétérojonctions à base de BiOI ont été préparées, telles que AgI/BiOI, BiPO<sub>4</sub>/BiOI et BiOI/BiOCl. BiOI/BiOCl, mais les efficacités quantiques de ces matériaux sont encore faibles (Cao et al. 2013a ; Cao et al. 2013b). Par conséquent, il est hautement souhaitable de développer des hétérojonctions efficaces pour améliorer l'efficacité quantique de ces matériaux (Cao et al. hétérojonctions efficaces afin d'améliorer encore ses performances photo catalytiques. Traduit avec DeepL.com (version gratuite) ment pour des applications pratiques (Huang et al. 2018 ; Sun et al. 2015) [ref].

## II.6-Conclusion

Les procédés d'oxydation avancée, tels que la photo catalyse, offrent des solutions efficaces pour le traitement des eaux contaminées par divers polluants, y compris les pesticides et les composés organiques persistants. La photocatalyse, en particulier, est influencée par des paramètres tels que la nature de la photocatalyser, la longueur d'onde de la lumière utilisée, et la concentration des polluants dans l'eau. Ces procédés permettent de dégrader et de minéraliser les contaminants, même en présence de matière organique, contribuant ainsi à améliorer la qualité de l'eau et à réduire les risques pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques.

L'efficacité des procédés d'oxydation avancée, comme la photocatalyse, repose sur la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs, tels que les OH, qui sont capables de dégrader les polluants présents dans l'eau. Ces procédés peuvent être catalytiques, électrochimiques et/ou photochimiques, et leur application permet d'obtenir une purification efficace de l'eau en éliminant les substances polluantes sur une large gamme de concentrations.

En conclusion, les procédés d'oxydation avancée, notamment la photo catalyse, représentent une approche prometteuse pour le traitement des eaux contaminées, offrant des avantages significatifs en termes de dégradation des polluants et de préservation de la qualité de l'eau. Ces techniques jouent un rôle crucial dans la protection de l'environnement et de la



santé publique en contribuant à la réduction de la pollution et à la préservation des ressources hydriques.

## **Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par des semiconducteurs**

---

### **III.1-Introduction**

La photocatalyse hétérogène est l'une des technologies innovantes récemment mises en évidence. Cette méthode permet l'oxydation complète et la photo-dégradation des polluants inorganiques. Elle présente de nombreux avantages, y compris son efficacité à température et pression ambiantes.

Ce chapitre est composé de deux parties, la première partie présente les matériels utilisés, produits et réactifs et méthodologie expérimentale de synthèses et d'applications des matériaux préparés dans le domaine de photocatalyse. Tandis la deuxième partie présente l'études d'adsorption et la cinétique de photo-réduction du chrome VI par les matériaux synthétisés.

## **III.2-Partiematériaux et méthodes**

---

### **III.2.1-Matériels utilisés**

#### ***a) Spectrophotomètre UV-Visible***

On a utilisé la spectrophotométrie pour évaluer l'absorbance afin de déterminer la concentration de Cr(VI) dans la solution. Dans cette étude, le spectrophotomètre UV-Visible a été employé.

#### ***b) Réacteuravecunelampevisible***

Le réacteur photochimique employé est un réacteur agité, avec une lampe visible installée sur la surface latérale du réacteur pour générer de la lumière artificielle. Autour de cette lampe, on a installé un système de circulation d'eau afin d'éviter l'échauffement de l'agitateur et, par conséquent, du milieu réactionnel.

### **III.2.2-Produits et réactifs**

#### ***a) Le sujet d'étude : le chrome VI***

Le Cr (VI) est une substance polluante extrêmement dangereuse qui a des effets cancérigènes et mutagènes sur des organismes particuliers. La Chine limite la concentration maximale autorisée dans l'eau potable à 0.05 mg / L. D'autre part, le Cr (III) présente une toxicité bien inférieure à celle du Cr (VI) et peut être précipité facilement sous forme de Cr (OH)<sub>3</sub> dans des solutions neutres ou alcalines.

Le Cr (VI) est libéré dans les effluents par des sources industrielles comme le chromage, l'électronique, la métallurgie, la transformation du bois et le tannage du cuir. Il est nécessaire de traiter ces effluents avant de les rejeter dans les eaux de surface. L'adsorption, l'échange d'ions et la réduction par des méthodes chimiques sont les techniques couramment employées pour traiter les eaux usées contenant du chrome hexavalent. Il apparaît que les eaux sortent des stations d'épuration avec des concentrations en Cr(VI) faibles même après le traitement[72].

#### ***b) Chimie du chrome VI***

Le Cr est l'isotope le plus répandu du chrome. Comme pour d'autres métaux de transition, le chrome est composé de plusieurs types de composés en fonction du nombre de valences. Les

composés les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates). L'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Mais il n'y a que les états d'oxydation (III) et (VI) dans l'environnement.

Le chrome à l'état d'oxydation (+IV) et (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome .Le tableau III-1 présente les diverses propriétés physiques du chrome hexavalent[73].

**Tableau III- 1: Divers propriétés physiques du chrome hexa valent[73]**

<b>Etat ordinaire</b>	<b>Solide</b>
<b>Nom technique</b>	Chromates
<b>Oxyde</b>	Acide
<b>Point de fusion</b>	1 875°C
<b>Point d'ébullition</b>	2 671°C
<b>Énergie de fusion</b>	16,9 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Énergie de vaporisation</b>	344,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Volume molaire</b>	7,23×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>

### *c) Toxicité du chrome VI*

Chrome hexavalent, a également soluble dans l'eau, est considérée comme un des polluants les plus dangereux pour les organismes humains et à grande santé. Industries comme métal finissage, sidérurgie et production d'inorganique chimiques peuvent libérer le chrome dans l'environnement, et sa toxicité est inversement en fonction de sa concentration et d'oxydation.

### III.2.3-Méthodologie expérimentale

#### a) Préparation de la solution du chrome (VI)

On a préparé la solution mère du chrome (VI) à une concentration de 100mg/L en dissolvant une quantité de chromate de potassium solide dans 500ml d'eau distillée. Les solutions standard pour établir la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations souhaitées. La concentration du chrome (VI) est suivie dans le temps à l'aide de la spectrophotométrie UV/Visible.

#### b) Analyse des solutions de chrome VI par spectrophotométrie UV-Visible

Les quantités de Cr(VI) restantes (résiduelles) ont été mesurées lors du processus de photocatalyse hétérogène en utilisant une méthode de spectrophotométrie UV-Visible.

#### c) Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse quantitative de la spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. L'approche repose sur la loi de Beer-Lambert.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'intensité lumineuse diminue en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant et est proportionnelle à la concentration de la substance chimique en solution.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Eq. III- 1

**A**:absorbance

**l**:Longueur du chemin optique (longueur de la solution à traverser).

**$\epsilon$** :Coefficient d'absorption molaire.

**C** : la concentration.

On utilise fréquemment la spectrophotométrie pour étudier quantitativement les solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

#### d) Courbe d'étalonnage du chrome VI

On obtient la courbe d'étalonnage en traçant les absorbances selon les différentes concentrations de chrome VI.

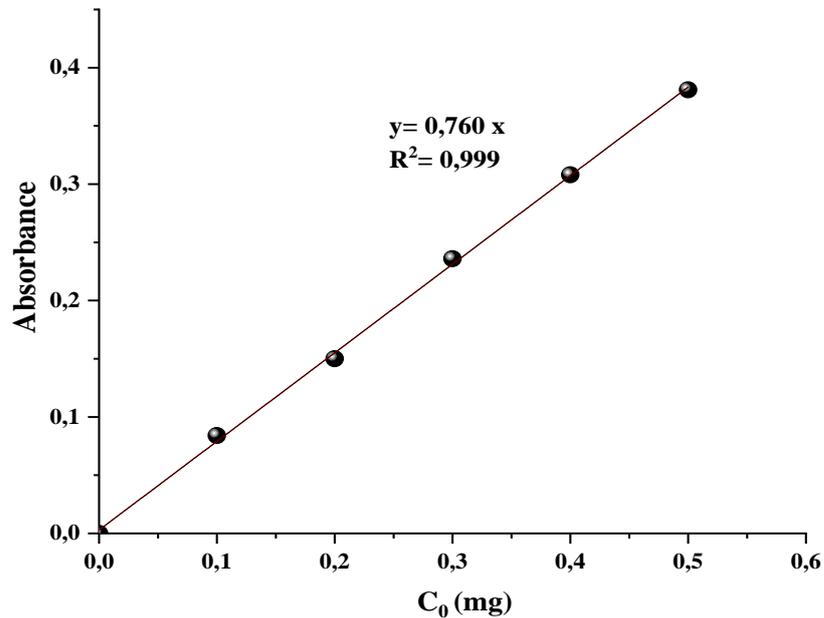


Figure III- 1: Courbe d'étalonnage du Cr(VI) à  $\lambda_{\max}=542\text{nm}$

#### e) Synthèse et préparation des matériaux

La synthèse des matériaux a été réalisée en dissolvant deux oxydes métalliques distincts. Une solution contenant une quantité d'un oxyde "C" dissous dans de l'eau à l'aide d'un agitateur ultrasonique a été mélangée avec une autre solution contenant une quantité d'un autre oxyde métallique "D" et le PVP dissous respectivement dans de l'alcool et l'eau. Le mélange a été placé dans un autoclave, puis dans une étuve chauffée à  $140^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Le matériau obtenu a été séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau et une fois à l'éthanol, puis séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Ce matériau est désigné par l'acronyme SA. Le matériau avec le support a été synthétisé de la même manière, sauf qu'un support dispersé dans 10 ml d'eau à l'aide d'un agitateur à ultrasons a été doucement ajouté à la solution d'oxyde métallique C. Le matériau obtenu après avoir suivi toutes les autres étapes a été désigné par l'acronyme SA-S1-P150. Schéma 1 illustre le procédé global de la synthèse de non matériau

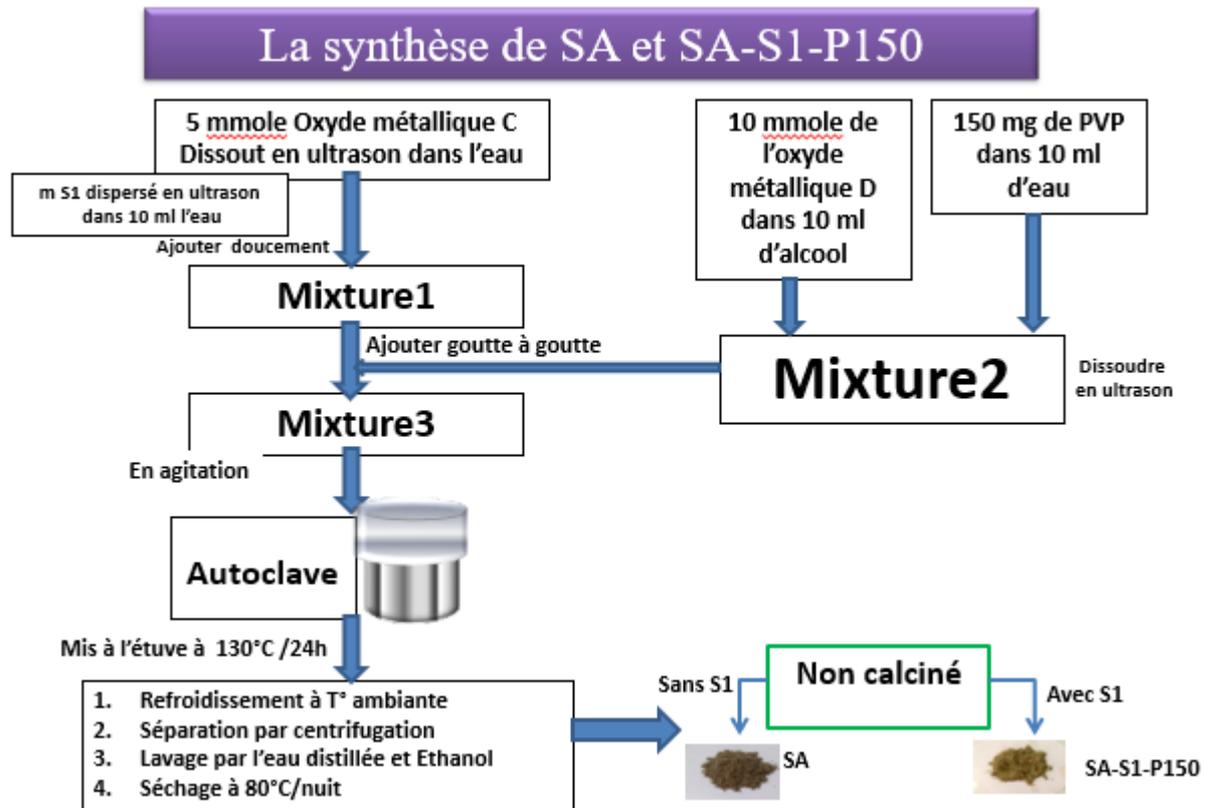


Figure III- 2 : Synthèse des matériaux SA et SA-S1-P150

### f) Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

Après avoir été adsorbés à l'abri de la lumière, l'étude de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en présence de deux matériaux SA et SA-S1-P150 a été réalisée. Dans un bécher de 250mL à température ambiante, cette étude a été menée. On a ajouté 100mg de catalyseur dans 100mL de solution de chrome VI, ce qui correspond à un rapport solide/liquide de 1g/L. Après avoir mis la solution sous l'agitation à l'ombre pendant 30 minutes, un échantillon a été prélevé pour être analysé ( $t=0\text{min}$ ). Par la suite, l'irradiation a continué à agiter et des prélèvements d'environ 5mL ont été réalisés à intervalles réguliers jusqu'à 120min. On a procédé à la centrifugation des échantillons prélevés et on a analysé les concentrations résiduelles en Cr(VI) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 542nm.

***g) En présence de deux matériaux SA et SA-S1-P150***

La cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) a été étudiée après avoir été adsorbés à l'abri de la lumière en présence de deux matériaux SA et SA-S1-P150. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250mL à température ambiante. Dans 100mL de solution de chrome VI, on a ajouté 100mg de catalyseur, ce qui représente un rapport solide/liquide de 1g/L. Suite à l'agitation de la solution à l'ombre pendant une durée de 30 minutes, un échantillon a été prélevé afin d'être analysé (t=0min). L'irradiation a ensuite continué à se déplacer et des prélèvements d'environ 5mL ont été effectués à intervalles réguliers jusqu'à 120min. Les échantillons prélevés ont été centrifugés et les concentrations résiduelles en Cr(VI) ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 542nm.

***h) Influence de la concentration de Cr(VI)***

On a examiné et effectué une étude similaire à celle de la cinétique en présence de deux matériaux SA et SA-S1-P150, mais dans cette situation, la concentration de la solution a été modifiée. Cette recherche a été menée à des niveaux de Cr(VI) allant de 7 à 25 mg/L, avec un rapport solide/solution de 1g/L, à un pH naturel de 6,88 et à température ambiante.

***i) L'influence du pH de la solution***

On a examiné l'impact du pH de la solution sur la vitesse de photo-réduction du Cr(VI). Cette recherche a été réalisée à l'aide d'une lampe visible, avec une concentration de 10 mg/L de Cr(VI) et un rapport solide/solution de 1g/L. On a testé deux milieux acides différents : pH=3 et pH=10.6. En ajoutant des solutions diluées de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M), on a modifié le pH de la solution.

## **II.3-Partie résultat et discussion**

---

### **III.3.1-Etude d'adsorption de chrome Cr(VI)**

#### ***a) Cinétique d'adsorption***

Les matériaux SA et SA-S1-P150 ont été utilisés pour étudier la cinétique d'adsorption du chrome VI dans un bécher de 250mL contenant une solution de 100mL de chrome VI, avec un rapport solide/solution de 100mg/100ml. Pendant une période de 30 minutes à température ambiante, les solutions sont agitées magnétiquement à l'abri de la lumière, puis des volumes d'environ 5 ml sont prélevés et centrifugés. Après une période de 30 minutes d'agitation à l'ombre, la lampe est mise en marche et l'adsorption continue en présence de lumière. Il est nécessaire de prélever des volumes d'environ 5ml à des intervalles de temps réguliers (10-20 min) pendant 2 heures et de les centrifuger. Une fois que la centrifugation a été terminée, 1mL de la substance surnageante a été prélevée et mélangée avec de l'eau distillée (l'eau distillée a été ajoutée jusqu'au ménisque). Par la suite, on a ajouté 0.5mL de diphénylcarbazide à cette solution afin de créer le complexe coloré de chrome VI et de diphénylcarbazide. On étudie les concentrations en chrome VI à l'équilibre dans le surnageant à 542 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-vis.

#### ***b) Détermination du temps d'équilibre***

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption par les deux matériaux sont présentés dans la figure III-5. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact rapide. En effet, l'équilibre est atteint après 30 minutes de temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides. Il est observé que les deux matériaux présentent des capacités d'adsorption différent. La capacité d'adsorption de SA-S1-P150 est plus élevée, ce qui peut être attribué à la présence d'un support. En effet, environ 10 et 15 mg de CrVI respectivement par g de SA et SA-S1P150 sont adsorbé à l'équilibre après un temps de 100 min.

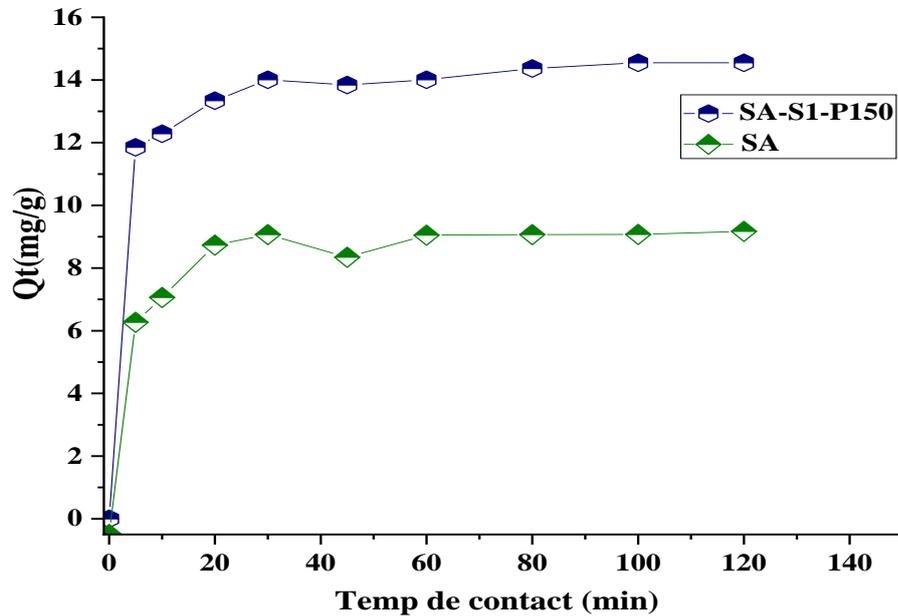


Figure III- 3: Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

### c) Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles d'adsorption cinétique indiquent la vitesse à laquelle les réactifs se déplacent à la surface des pores. Ces représentations sont des lois de cinétiques de premier ou de second ordre.

- **Simulation cinétique du pseudo premier ordre**

Le modèle cinétique du premier ordre est fourni par l'équation de Lagergren. Elle est exprimée de la manière suivante.

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. III- 2}$$

L'intégration de l'équation (a) de  $t=0$  à  $t=t$  donne la forme linéaire de l'équation de Lagergren.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{Eq. III- 3}$$

Avec ;

$Q_e$  : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche.

$Q_t$  : représente les quantités de l'adsorbat adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

$K_1$  (**min<sup>-1</sup>**) : la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent.

La trace  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$  donne une droite de pente  $-K$  avec l'ordonnée à l'origine de  $\ln(Q_e)$ .

- **Simulation cinétique du pseudo-second-ordre**

Le modèle cinétique du second ordre est fourni par l'équation de Ho et McKay. L'équation s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. III- 4}$$

L'intégration de l'équation (b) de  $t=0$  à  $t=t$  donne la forme linéaire de l'équation de Ho et McKay.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. III- 5}$$

Avec ;

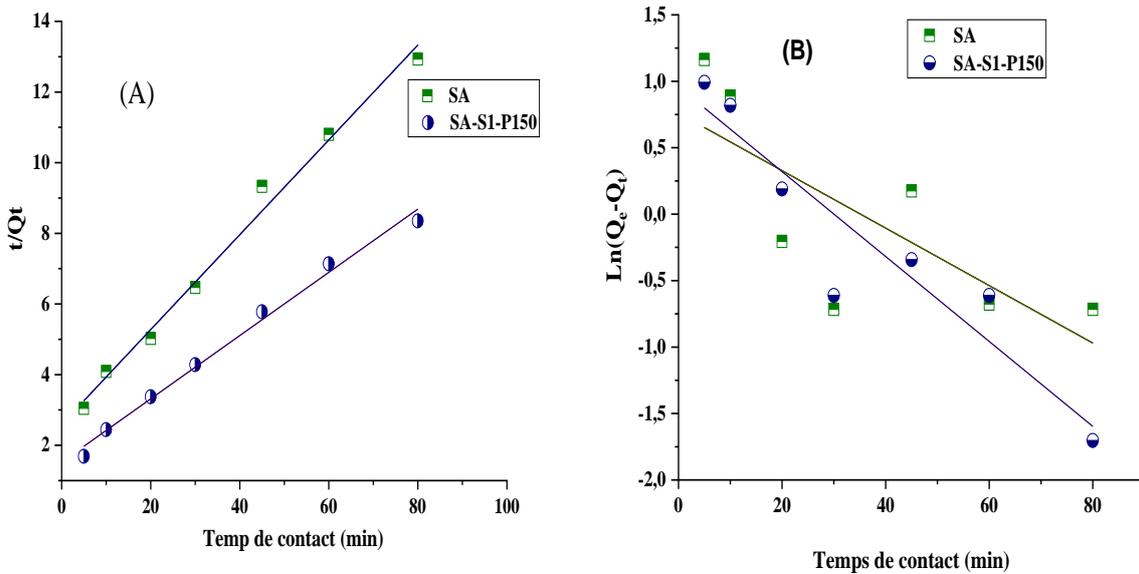
$Q_e$  : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant (g) à l'équilibre.

$Q_t$  : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

$K_2$  (**g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>**) : la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent.

Le graphe de  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  donne une pente de  $\frac{1}{Q_e}$  et l'ordonnée à l'origine de  $\frac{1}{Q_e^2 K_2}$ .

Les graphiques suivants illustrent les résultats d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux selon les deux modèles :



**Figure III- 4 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (A) et second ordre (B) à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux**

Le tableau III-2 présente les paramètres calculés des deux modèles appliqués de la cinétique d'adsorption, obtenus à partir des graphiques pour les deux matériaux préparés SA et SA-S1-P150. Selon les coefficients de corrélation  $R^2$  qui supérieurs à 0,98, on peut dire que le modèle pseudo-second étants en adéquation avec les résultats obtenus. En outre, la quantité d'adsorption à l'équilibre théorique de CrVI par SA et SA-S1-P150 du model second ordre et proche de celle expérimentale

*Tableau III- 2: Présente les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux*

Matériaux	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_{e,the}$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ (mg/g) <sup>-1</sup> min <sup>1</sup> )	$Q_{e,the}$ (mg/g)	$R^2$
SA	9,4	0,05	2,15	0,5719	0,008	7,47	<b>0.9899</b>
SA-S1-P150	14,6	0,08	2,7	0,8832	0,006	11,4	<b>0.9914</b>

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

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

#### *d) Isotherme d'adsorption*

Des modèles mathématiques régissent l'isotherme d'adsorption en établissant une corrélation entre la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. L'isotherme d'adsorption est donc le diagramme de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante.

Les résultats de l'isotherme d'adsorption de Cr<sup>6+</sup> par les deux adsorbants (SA et SA-S1-P150) sont illustrés dans la figure III-7, ce qui suggère que le tracé suit une isotherme de type I. Dans ce genre d'isotherme, il est possible d'utiliser différents modèles d'adsorption afin de déterminer les paramètres d'adsorption, notamment la capacité d'adsorption du matériau utilisé. Deux de ces modèles sont les plus couramment employés, le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

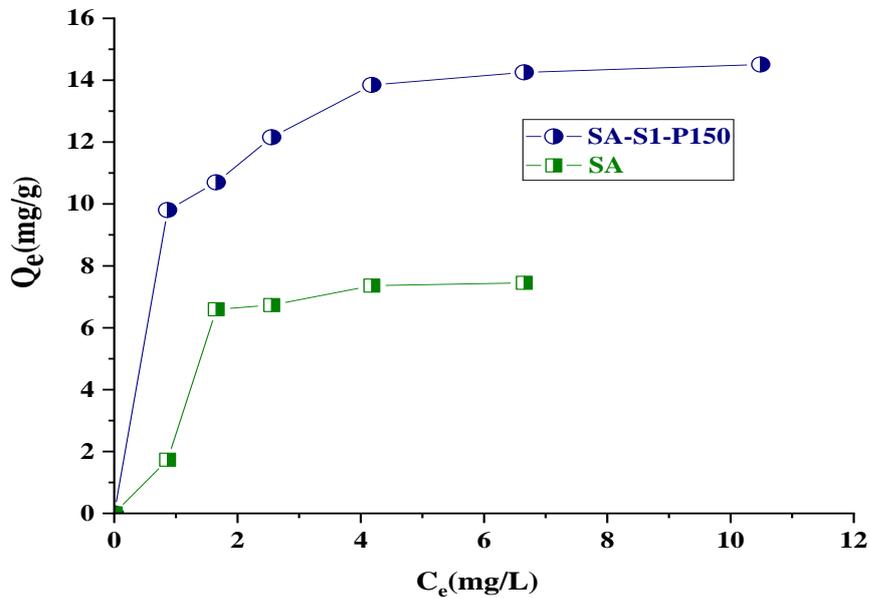


Figure III- 5: Isotherme d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

#### *Le modèle Freundlich*

Selon Freundlich, il existe plusieurs catégories de sites d'adsorption d'énergie distinctes. Il est supposé dans ce modèle que les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont divers et qu'il existe des interactions entre les molécules ou atomes d'adsorbat. Une loi empirique peut être utilisée pour représenter ces isothermes de type-1 ;

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. III- 6}$$

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme linéaire logarithmique :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K \quad \text{Eq. III- 7}$$

En traçant  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K)$  est obtenue (Figure 8 ).

*Le modèle Langmuir*

Plusieurs hypothèses ont été avancées par Langmuir (1916) pour élaborer un modèle cinétique de processus d'adsorption, dont certaines sont :

- L'adsorption est uniformisée et en monocouche, et elle est de type 1.
- Chaque site d'adsorption sur la surface de l'adsorbant est identique et peut adsorber une seule molécule.
- Les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont tous identiques et chacun peut adsorber une seule molécule.
- Chaque site d'adsorption sur la surface de l'adsorbant est identique et peut adsorber une seule molécule.

Il n'y a pas d'interaction entre les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. L'isotherme de Langmuir peut aussi être défini par l'expression suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{Eq. III- 8}$$

Avec :

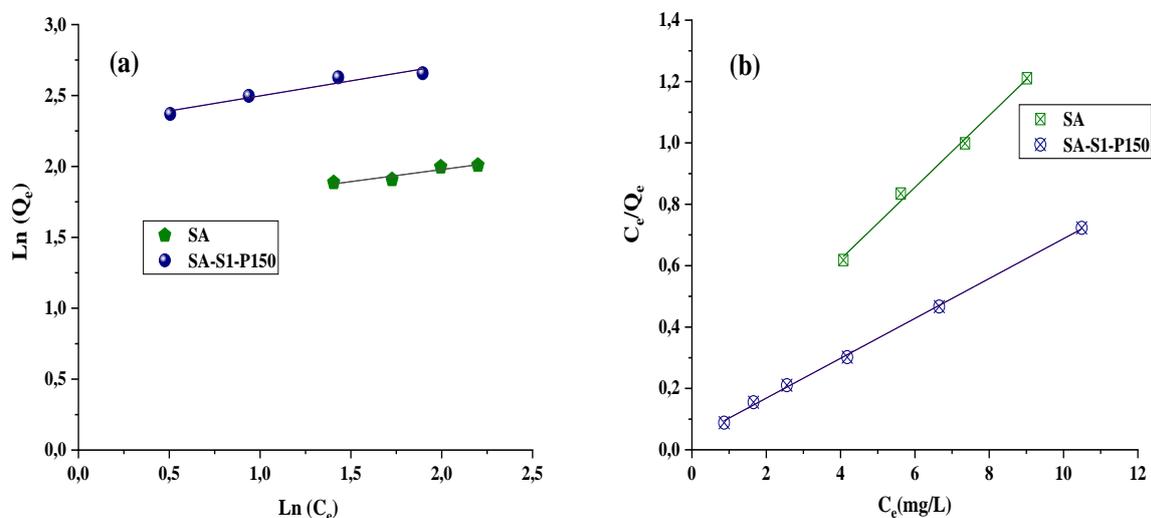
$C_e$  : Concentration de la solution à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

$Q_e$  : quantité de l'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

$b$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ( $L \text{ mg}^{-1}$ )

Tracé de  $\frac{C_e}{Q_e}$  en fonction de  $C_e$ , une droite de pente  $1/Q_m$  et l'ordonnée à l'origine de  $1/Q_m * b$  est obtenu et c'est représenté par la figure suivante. A partir de ces droites, les paramètres  $Q_m$  et  $b$  sont déterminées.



**Figure III- 6: Représentation du modèle linéaire de (a) Freundlich et (b) Langmuir à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux**

Les équations linéaires déterminent les paramètres des deux modèles, qui sont regroupés dans le tableau III-3. D'après les graphiques ci-dessus, il est évident que les résultats de l'élimination de Cr(VI) par les deux matériaux sont beaucoup plus conformes au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich. Le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ( $R^2 > 0,99$ ) est en effet bien plus élevé que celui du modèle de Freundlich.

**Tableau III- 3: Présente les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux**

Matériaux	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R <sup>2</sup>	b (L/g)	Q <sub>max</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>
SA	5,85	5,18	0,9069	0,77	8,58	0,9950
SA-S1-P150	4,77	9,88	0,9398	0,04	15,34	0,9991

### III.3.2-Etude de photo-réduction deCr(VI)

#### a) La photolyse

L'étude de la photo-réduction de Cr (VI) par photolyse dans la lumière visible en concentrations de 5mg/L pendant 60 minutes est présentée dans la figure III-9. Il apparaît à partir du graphede cette figure que le Cr (VI) résiste bien aux irradiations de la lumière visible.

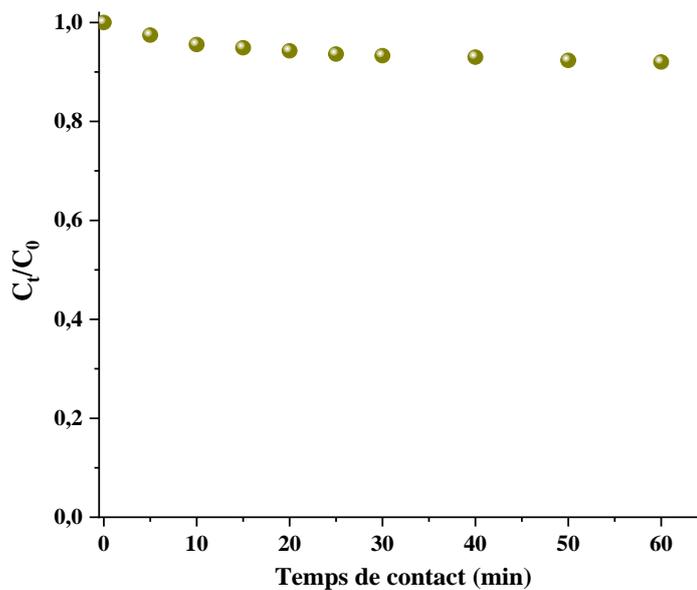


Figure III- 7: Cinétique de photo-réduction de [CrVI]=5mg/Len absence de matériau

#### b) Analyse des conséquences de la présence de matériaux

Les résultats de la photo-réduction photocatalytique de Cr(VI) à différentes concentrations par les deux matériaux sont illustrés dans la figure III-10. La figure présente le diagramme de  $C_t/C_0 = f(t)$  pour SA et SA-S1-P150 à différentes concentrations. Pour toutes les concentrations testées, les courbes montrent que le Cr(VI) est converti en chrome (III) par l'irradiation de la lumière visible en présence du matériau. On constate que le SA-S1-P150 réduit le Cr(VI) plus rapidement que le SA.

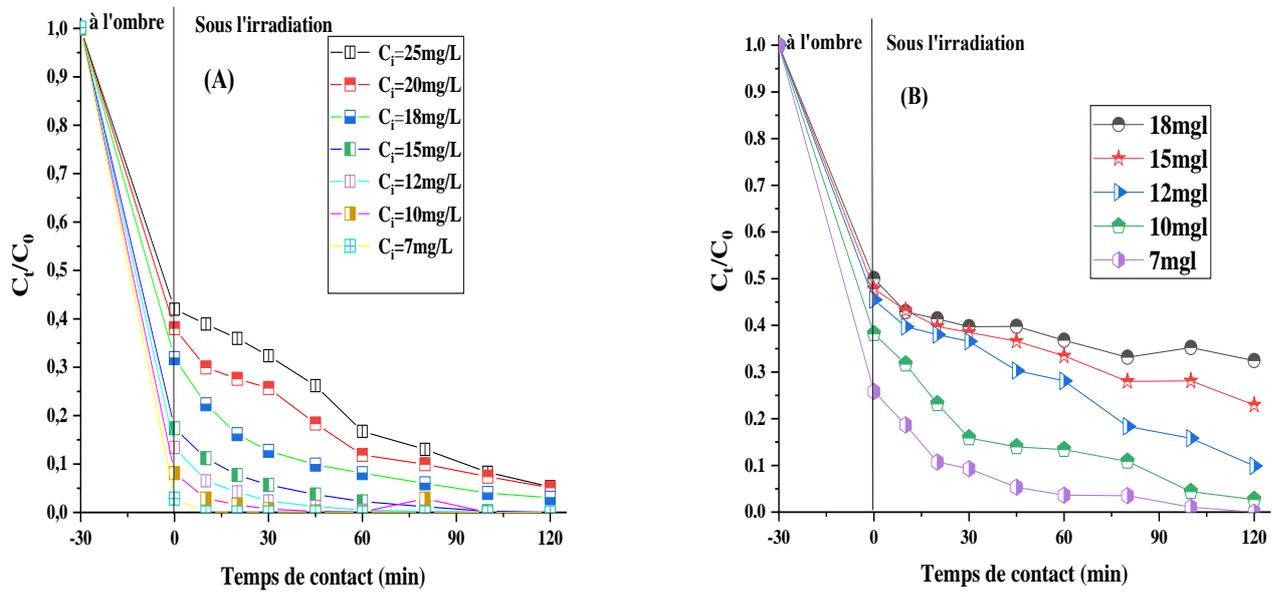


Figure III- 8: Cinétique de photo-réduction à différentes concentrations de CrVI par (A) SA-S1-P150 et (B) SA

#### c) Simulation de la vitesse de photo-réduction de la CrVI

Selon plusieurs études, le modèle cinétique du pseudo premier ordre est utilisé pour décrire la cinétique photo réduction de la plupart des composés inorganiques. Ce modèle est représenté par l'équation ci-dessous ;

$$-\frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad \text{Eq. III- 9}$$

Par l'intégration de l'équation Y aux condition limites  $C_t=C_i$  à  $t=0$ ), l'équation linéaire de forme  $Y=aX$  est obtenu.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_t}\right) = K_{app}t \quad \text{Eq. III- 10}$$

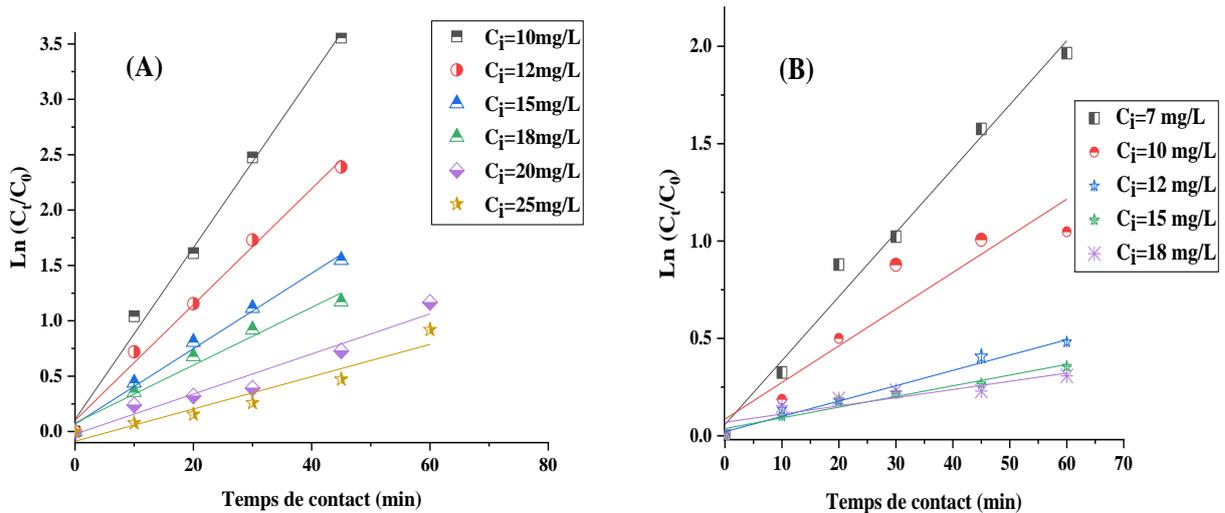
Avec :

$K_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : Constante apparente de vitesse de réaction.

$t$  : Temps d'irradiation en minute.

Selon le modèle linéarisé du pseudo-premier-ordre, les résultats de la photo-réduction de  $\text{Cr}^{6+}$  par les deux matériaux sont tracés dans la figure ci-dessous. Le graph de  $\text{Ln}\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = f(t)$  donne la pente de  $K_{\text{app}}$ .

La valeur  $k_{\text{app}}$  a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée pour chaque valeur de la concentration initiale.



**Figure III- 9 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de CrVI par (A) SA-S1-P150 et (B) SA.**

La figure III-11 présente la forme linéarisée du modèle premier ordre qui représente les résultats de la cinétique de la photo-réduction des matériaux SA et SA-S1-P150 sous irradiation visible à différentes concentrations initiales. Les coefficients de corrélation  $R^2$  sont utilisés pour vérifier la conformité des résultats représentés avec le modèle linéarisé. Ainsi, en se basant sur les équations des droites représentées, on regroupe les valeurs de la constante cinétique apparente  $k_{\text{app}}$  et de  $R^2$  dans le tableau III-4

Les constantes de vitesse  $K_{app}$  de SA-S1-P150 sont supérieures à celles de SA, ce qui prouve l'efficacité de l'effet de support sur le matériau SA-S1-P150, comme le montre le tableau III-4. En outre, les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) fluctuent entre 0,9943 et 0,9470 pour l'irradiation visible dans la plage de concentration initiale se situant entre 7 et 25 mg/L.

Tableau III- 4 : Présente les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de Cr(VI)

Matériau	[Cr(VI)] <sub>i</sub> (mg/L)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$r_0$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
SA	7	0,035	20,3	0,007	0,995
	10	0,021	33,4	0,09	0,964
	12	0,009	82,6	0,05	0,99
	15	0,007	108,4	0,05	0,98
	18	0,006	119,6	0,06	0,93
SA-S1-P150	10	0,082	8,57	0,07	0,999
	12	0,057	12,52	0,092	0,996
	15	0,037	19,3	0,092	0,996
	18	0,029	24,4	0,164	0,989
	20	0,018	39,4	0,14	0,983
	25	0,013	55,5	0,131	0,948

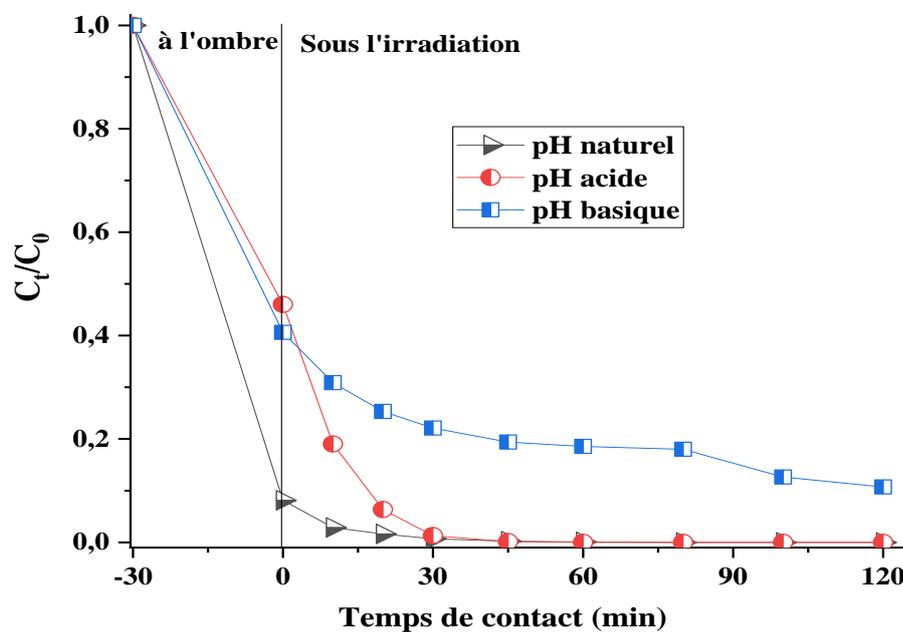
#### *d) Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)*

Les résultats de la photo-réduction du Cr(VI) sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la figure III-12. D'après cette figure,

pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de réduction du Cr(VI), Le taux de réduction du Cr(VI) est maximum (100%) pour un pH acide (pH=3), après 60 min d'irradiation et une concentration 10mg/L de CrVI, cependant, ce taux diminue légèrement durant la même

période à  $pH_{naturel}=6,88$  (99,91%), et diminue encore à pH neutre ( $pH=10,6$ ). Ce résultat peut être expliqué probablement par deux raisons :

- 1) Le potentiel standard de réduction de Cr (VI) au Cr (III) varie de 1,32 V à pH 0 jusqu'à 0,38 V à pH 7.
- 2) La charge de la surface du photo-catalyseur change en fonction du pH, elle est probablement chargée positivement à pH acide ce qui peut expliquer l'attraction électrostatique entre les ions chromates et la surface de SA-S1-P150



**Figure III- 10 : Effet du pH en solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par SA-S1-P150 matériaux sous irradiation de la lampe visible. ( $[Cr(VI)] = 10mg/L$ )**

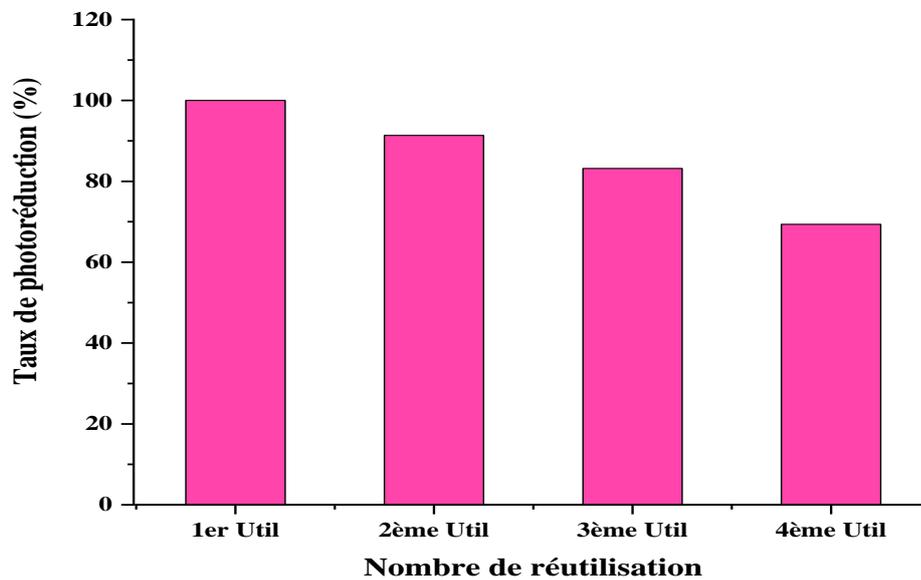
Le tableau III.5 présente des constantes de vitesse ( $k$ ) de la cinétique de photo-réduction du Cr (VI) par SA-S1-P150 à différentes valeurs de pH, obtenus à partir de graphique l'effet du pH. On constate que la vitesse augmente à pH acide (3).

**Tableau III- 5 : Présente des constantes de vitesse ( $k$ ) de la cinétique de photo-réduction de  $[Cr(VI)]=10mg/L$  à différents pH en solution de matériau SA-S1-P150**

pH	3	6,88	10,6
<b>K(min<sup>-1</sup>)</b>	0,13	0,081	0,0224
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,998	0,9480

*e) Etude de réutilisation du photo-catalyseur*

La stabilité de SA-S1-P150 comme photo-catalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testé après quatre cycles dans les mêmes conditions pendant 120minutes pour chaque utilisation. (Figure III-13). Le photo-catalyseur présente une diminution, Dès la deuxième utilisation avec un taux de 92% ,suivie d'une diminution lors de la troisième et de la quatrième utilisation, avec un taux de photoréduction de 83% et 70% respectivement.



**Figure III- 11 : Etude de la stabilité de SA-S1-P150 dans la photo-réduction de CrVI après 4 utilisations sous lumière visible, ( $C_i = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6,188$ , rapport solide/solution =  $1\text{g/L}$ ).**

*f) Histogramme de comparaison :*

La figure III.14 présente un résumé de la comparaison de l'efficacité de la photo réduction de Cr (VI) par différents matériaux SA-S1-P150, le SA et SA-P150 et SA-S1. Cependant, le taux de photo-réduction est diminué respectivement 100%, 87%, 71%,54%.

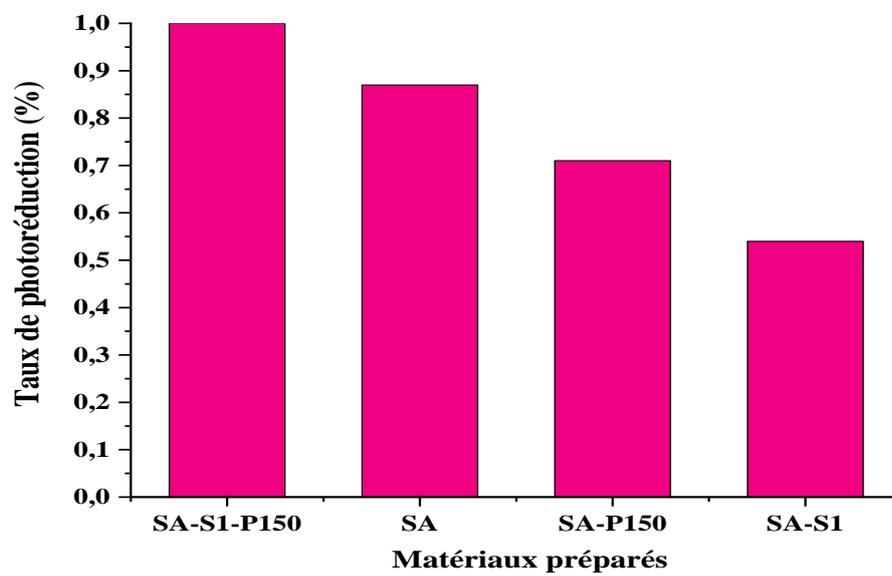


Figure III- 12 : Récapulatif des résultats de photo-réduction du Cr(VI) par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, pH naturel=6,88)

## Conclusion Générale

---

L'objectif de cette étude est d'évaluer un procédé d'oxydation avancée (POA), notamment la photocatalyse hétérogène, en tant qu'alternative- aux traitements traditionnels de l'eau pour éliminer un métal lourd présent dans l'eau.

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée, son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo-catalyseurs, l'oxyde de titane un semi-conducteur très convoité et très utilisé donne par sa phase anatase des bons rendements de photo-dégradation. Son inconvénient est qu'il n'absorbe que dans la région de l'UV.

En effet, l'objectif de cette étude a été divisé en deux parties ; la première partie présente la synthèse différente des deux nouveaux matériaux (SA et SA-S1-P150) semi-conducteurs qui sont capables d'absorber la lumière dans le domaine visible. La synthèse des matériaux était réalisée par voie hydrothermale en présence d'un support (SA-S1-P150) et en absence d'un support (SA). La deuxième partie présente les caractérisations et l'études de l'application des matériaux synthétisés dans la photo réduction du chrome hexavalent le métal lourd choisi comme polluant.

Dans ce travail l'étude de l'efficacité photo-catalytique sous la lumière visible a été menée en comparaison les deux matériaux avec et sans support.

Les résultats obtenus montrent que la réduction photo catalytique de chrome (VI) est corrélée à l'adsorption de ce polluant sur la surface du catalyseur.

D'après l'isotherme d'adsorption du chrome (VI) par les deux matériaux, le matériau avec un support SA a une adsorption inférieure par rapport au matériau non supporté SA-S1-P150. La cinétique d'adsorption révèle que l'équilibre d'adsorption est atteint après 30 minutes pour les deux matériaux. Par ailleurs, les données de modélisation de la cinétique d'adsorption sont conformes au pseudo second ordre pour les deux matériaux. De plus, les capacités d'adsorption sont faibles pour les deux matériaux. En effet, environ 9 et 14,5 mg de Cr-VI respectivement sont adsorbés par gramme de SA et SA-S1-P150 pour une concentration initiale en polluant de 18 mg/L pour une durée de 120 minutes.

Selon les isothermes d'adsorption pour les deux matériaux, il s'agit d'isothermes de type 1 et la modélisation de ces résultats pour les deux matériaux correspond d'avantage au modèle de Langmuir que celle de Freundlich. En effet les capacités maximales d'adsorption pour les deux matériaux égales 8,5 et 14,5mg de Cr-VI respectivement sont adsorbés par gramme de SA et SA-S1-P150.

Les résultats de la photo-réduction de chrome (VI) obtenus lors de l'étude photo catalytique par la photolyse est résisté bien aux irradiations de la lumière visible. Alors que la présence de matériaux en différent concentration le chrome (VI) est converti en chrome (III) et le SA-S1-P150 réduit le chrome (VI) plus rapide.

Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure à des valeurs de pH acide en présence de SA-S1-P150.

La stabilité de SA-S1-P150 dans la photo-réduction a été testé 4 fois. Le photo catalyseur commencé à diminuer dans la deuxième réutilisation avec un taux de 92%. En effet, un taux de photo-réduction de 70% est atteint après 4 utilisations.

De manière pratique et à long terme, la photo catalyse présente des perspectives prometteuses en matière de désinfection et de décontamination des eaux usées. L'exploitation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photo catalyseurs), fait de ce procédé une option durable et respectueuse de l'environnement par rapport aux agents de désinfection classiques. On peut voir ce procédé comme une technologie respectueuse de l'environnement.

Cependant, il convient d'enlever le photo catalyseur après le traitement. Il sera donc indispensable d'effectuer un post-traitement, qui implique une étape de séparation entre le solide et le liquide. Ainsi, il faudra réaliser des travaux dans ce domaine.



---

## Référence bibliographique

---

- [1]- Angèle Renaud, « management et contrôle de gestion environnemental », 2015, 200
- [2]. F. Li, T. Zhou, Effects of objective and subjective environmental pollution on well-being in urban China: A structural equation model approach. *Social Science et Medicine*, (2020).112859.
- [3]. Ferchichi, M., Ghrabi, A., &Grasmick, A. (1994). Epuration d'eau usee urbaine par biodisques et lit bacterien. *Water Research*, 28(2), 437–443.
- [4]. Adjroud, Khadidja, Etude physico-chimique et organique des eaux usées de la ville d'AinBeida, et leur impact sur l'irrigation. Mémoire de fin d'étude. Université de oum elbouaghi : Faculté des Sciences et Sciences Appliquées.2015.115P.
- [5]. Gromaire·Mertz, M. C. (2000). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines. *La Houille Blanche*, (2), 66–70.
- [6]. N. Abdullah, R. Othaman, I. Abdullah, N. Jon, A. Baharum. Studies on the adsorption of phenol red dye using silica-filled ENR/PVC beads. *J Emerg Trends Eng Appl Sci* 2012; 3: 845-50.
- [7]. hazourli s., boudiba l., ziati m, caracterisation de la pollution des eaux residuaires de la zone industrielle d'el-hadjar, annaba, larhyss journal, issn 1112-3680, (2007), pp. 45-55.
- [8]. Taha Hocine Debieche, « Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle : application à la basse plaine de la Seybouse Nord-Est algérien ». Thèse doctorat en science de la terre, université de Franche-Comté. UFR des sciences et techniques, 2002.



- 
- [9]. El Mostafa hassoune et al, « Effets des rejets liquides domestiques et industriels sur la qualité des eaux souterraines au nord de la ville de Settat (Maroc) », Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie, 2006, n°28, 61-71.
- [10]. Kiss Alexandre-Charles. "Tchernobôle" ou la pollution accidentelle du Rhin par des produits chimiques. In: Annuaire français de droit international, volume 33, 1987. pp. 719-
- [11]. Mohamed Khamar;Driss Bouya;Claude Ronneau, Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains, Water Quality Research Journal (2000) 35 (1): 147–161.25
- [12].B. Hafida, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister, Université de Skikda, 2008
- [13]. D Mohan, K.P Singh. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural,Water Res. 36 (2002) 2304–2318.
- [14]. R. Naseem, .S.STahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Wat. Res. 33 (2001) 3982–3986.
- [15]. Z Reddad, C Gerente, Y Andres, P Le Cloirec, Adsorption of several metal ions on to a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, Environ. Sci. Technol. 36(2002) 2067–2073.
- [16]. R. Rautenbach, K. Vossenkaul, T. Linn, T. Katz, Waste water treatment by membrane processes New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis, Desalination 108 (1996) 247-253.
- [17]. GAAMOUNE Sofiane, « Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux », Mémoire de magister en biologie végétale, université farhat abbas –setif, algérie (2010).
- [18]. Abdulla M. et Chmielnicka J. (1990 ). New aspects on the distribution and metabolism



---

---

of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. *Biol Trace ElemRes.* 23 :25–53.

[19]. Barbier Olivier .., Grégory ,Jacquillet. , Michel, Tauc. , Marc, Cougnon . , Philippe, Poujeol. (2004). Nephron physiology effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol* 99 : 105–110.

[20]. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 569-574.

[21]. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top Catal.* 34(2005) 49-65.

[22]. G. Shams Khorramabadi, R. DarvishiCheshmehSoltani, A. Rezaee, A.R. Khataee, A. JonidiJafari, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 1539.

[23]. D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam (1993).

[24] Junpei N, Masahiro T, Hussein T. Z, Yoshinori K. Photocatalytic decolorization of azo-dyewith zinc oxidepowder in an external UV light irradiation slurryphotoreactor. *J. Hazard. Mater.These* (2006) 138.

[25] Akpan, U.G. and Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 170(2–3).

[26] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo-catalyse, thèse de doctorat, université de



---

---

Mostaganem(2015).

[27] S. C. Bouafia, dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Université Paris-Est et Saad Dahleb, 18 Octobre 2010.

[28] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier; Drinking water intended to human consumption; Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement;69; 2008; 496-505.

[29] A. Mizi, Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles, Thèse de doctorat (2006), Université de Badji Mokhtar Annaba.

[30]. C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, photo catalysis of titanium dioxide, Materials Chemistry and Physics. 86 (2004) 78– 82.

[31]. I. Sayah. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2014.

[32]. J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).

[33]. J.-C. Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales, Gastroen. Clin. Biol. (2009) 33S, F1-F6.

[34]. K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vas motors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. Endoscopy, 14 (1982) 119-123.

[35] SampaChakrabarti, BasabChaudhuri, SekharBhattacharjee, AjayK.Ray, Binay K. Dutta, Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst,

[36]. H. Gao, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, T. Li, W. Xia,. "Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw", J. Hazard. Mater. 150 (2008) 446– 452.



- 
- [37]. B.J. Alloway, *Heavy Metals in Soils*, Springer science and Business Media, 368, 1995.
- [38]. C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for Waste water treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [39]. A. El Hraiki, M. Kessabi, Y. Sabhi, P. Bernard, D. R. Buhler, Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev. Med. Vet.* 143 (1992) 49-56.
- [40]. C. P. Rooney, R. G. McLaren, R. J. Cresswell, Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot, *Water Air and Soil*, 116 (1999) 535-48.
- [41]. K. Nomiya, Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. *Proceeding of the international conference Health. Nashville (Tennessee) Pergamon Press*, (1973) 15-23.
- [42]. D. Purves, *Trace element contamination of the environment*. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. 170-82 (1977).
- [43]. H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [44]. S. I. Shupak, The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. *Environ. Health Perspect.* 92 (1991).
- [45]. J. H. Williams, *Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles* (1988).
- [46]. C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [47] Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 (1998) 243-255.
- [48]. Y. S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, *Water Res.* 40 (2006) 119-125.
- [49]. A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53-60.

- 
- [50]. S. Senthilkumaar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184–189.
- [51] Genesis. (2019, juin 20). Récupéré sur [genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process](http://genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process)
- [52] Genesis. (2019, juin 20). Récupéré sur [fr.genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process](http://fr.genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process)
- [53] Zhang, Y. H. (2018, 6 12). Facile fabrication of sandwich-like BiOI/AgI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- [54] KARTHEUSER, B. (s.d.). [techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/principe-de-la-photocatalyse-j1270](http://techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/principe-de-la-photocatalyse-j1270).
- [55] KARTHEUSER, B. (s.d.). [techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/principe-de-la-photocatalyse-j1270](http://techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/principe-de-la-photocatalyse-j1270).
- [56] Puzenat, E. (May 2015). <https://hal.science/hal-01155280>.
- [57] Shushu Wang, Z. W. (1992, 2 4). Photocatalytic reduction of the environmental pollutant
- [58] (13 juin 2007). <http://photocal.over-blog.com/article-10847854.html>.
- [59] Hammami, S. (9 octobre 2012). <https://theses.hal.science/tel-00740155/document>.
- [60] Rawach, D. (2020). PHOTOCATALYSEURS HÉTÉROGÈNES À BASE DE NITRURE.
- [62] Akpan, U.G. and Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 170(233): p. 520-529
- [63] Sudha, D. and Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015. 97: p. 112-133
- [64] Khodja, A.A., Sehili, T., Pilichowski, J.-F., Boule, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and*



---

Photobiology A: Chemistry, 2001. 141(233): p. 231-239

[65] Sudha, D. and Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015. 97: p. 112-133

[66] Rawach, D. (2020). PHOTOCATALYSEURS HÉTÉROGÈNES À BASE DENITRURE.

[67] Jing Zhang. (2020, 12 1). Efficient photocatalysis of CrVI and methylene blue by dispersive

[68] Joanna Kuncewicz a, P. Z. (2010, 10 7). Visible light driven photocatalysis in Chromate (VI)/TiO<sub>2</sub> systems—Improving.

[69] Shushu Wang, Z. W. (1992, 2 4). Photocatalytic reduction of the environmental pollutant.

[70] Chachvalvutiku, A. (2020, 1 13). Novel FeVO<sub>4</sub>/BiOCl nanocomposite as a highly efficient.

[71] Sampa Chakrabarti, Basab Chaudhuri, SekharBhattacharjee, AjayK.Ray, Binay K. Dutta, Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst

[72] M.T.Ikhllass, étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et Par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat, université de Tunis El-Manar, 2012.

[73] D.Amer, B.Basma, étude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, mémoire de master, université A. Mira-Bejaia, 2017