

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**ALILI Naima**  
**AZRAR Fatma**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

**Filière:** Sciences et Génie de l'environnement  
**Spécialité :** Génie de l'environnement

### Elimination de métronidazole par procédés de photocatalyse hétérogène et d'adsorption

A évaluer le 03 /12 / 2020

Devant le jury composé de :

Nom enseignants	Grade	Affiliation	Qualité
Mme. ARBIA L.	MCB	BOUIRA	Examineur
Mme. TALBI O.	MAA	BOUIRA	Examineur
M. AOUDJIT F.	MCB	BOUIRA	Encadrant

# **Remerciements**

***Avant tout, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné l'envie, le courage et la force pour mener à terme ce travail.***

***Nous aimerons adresser nos plus sincères remerciements à Monsieur Aoudjit Farid, docteur à la faculté des sciences et sciences appliqués, pour l'intérêt qu'il a accordé à notre travail de manière approfondie, ainsi que pour son soutien, sa disponibilité et son suivi permanent.***

***Nous aimerons remercier très chaleureusement les membres de jury, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.***

***Nous remercions aussi toutes les personnes qui nous ont aidés de près et de loin à la réalisation e ce mémoire.***

***Enfin je tiens à remercier toute la promotion de génie des procédés, particulièrement nos collègues de génie de l'environnement qui n'ont cesse de nous encourager à finaliser notre projet.***

## *Dédicaces*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé ce travail  
que je dédie :*

*A mon grand père et mes chers parents, pour l'éducation  
qui m'ont prodiguée avec tous les moyens et au près de  
tout les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour  
leur patience, leur amour et leurs encouragements.*

*A ma sœur Wissam et mes petits frères Ayoub et Smail.*

*A mon oncle Lhachimi et sa femme Atika sans oublier  
mes trois cousins Amir, Lyas, Adem.*

*A mon amour Arezki.*

*A mes amis pour leur soutien psychologique, et en  
particulier : Roza, Zouina, Ibtissam, Tilelli, Linda,*

*Rezqia.*

*A ma chère amie et collègue Naima.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*AZRAR Fatma*

## *Dédicaces*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé dans ce travail que je dédie :*

*A mes chers parents, pour l'éducation qui m'ont prodiguée avec tous les moyens et au près de tout les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leurs encouragements.*

*A mes petits frères Ali et Amine.*

*A mes chères tantes pour leurs encouragements Nassima, Djegdjiga, Naima, Wahiba, Lamia, Noura, Houria, Dalila. Sans oublier mes chers cousins.*

*A mes amis pour leur soutien psychologique, et en particulier : Roza, Zouina, Ibtissam, Dyhia DJALAI, Nassima, Zahra, Rezqia, Amar.*

*A ma chère amie et collègue Fatma.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*ALILI Naima*

*Liste des Notations et  
Abréviations*

## *Liste des Notations et Abréviations*

**HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

**PCB** : Polychlorobiphényles (diphényles polychlorés)

**POA**: Procédés d'oxydations avancées

**UV** : Ultraviolet

**COV** : Composés organiques volatils

**pH** : Potentiel Hydrogène

**q<sub>e</sub>**: Capacité d'adsorption à l'équilibre

**q<sub>t</sub>**: Capacité d'adsorption à l'instant

**K<sub>ad</sub>**: Constante de vitesse d'adsorption du substrat

**a**: Ordre de la réaction

**t** : Temps

**α** : Taux initiale d'adsorption (mg/g. min)

**β**: Constante de désorption

**IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée

**S** : Sites d'adsorption

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre. Exprimé en (mg/l)

**Q<sub>e</sub>**: Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/l)

**Q<sub>m</sub>** : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimé en (mg/l)

**K<sub>L</sub>**: Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir

**K<sub>f</sub> et 1/n** : Paramètres caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant et fonctions de la température

**R** : Constante des gaz parfaits

**K<sub>T</sub>**: Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption de Temkin

*Liste des Figures et des  
Tableaux*

# Liste des Figures

## Chapitre I : Pollution de l'eau et méthodes de traitement

<b>Figure I.1.</b> Différents procédés d'oxydation avancée.....	10
<b>Figure I.2.</b> La forme neutre de l'anion hydroxyde et le radical hydroxyle.....	12
<b>Figure I.3.</b> Caractéristiques de $\text{OH}^\circ$ .....	12
<b>Figure I.4.</b> Les principaux procédés d'oxydation avancés (OPA).....	14
<b>Figure I.5.</b> Mécanismes chimiques de dégradation par photolyse UV.....	15
<b>Figure I.6.</b> Schéma réactionnel de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone.....	17
<b>Figure I.7.</b> Traitement d'effluent par le procédé Fenton.....	18

## Chapitre II : Photocatalyse hétérogène

<b>Figure II.1.</b> Principe de la photocatalyse hétérogène.....	28
<b>Figure II.2.</b> Applications de la photocatalyse.....	33
<b>Figure II.3.</b> Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox de couples.....	35

## Chapitre III : Adsorption

<b>Figure III.1.</b> Schéma descriptif du phénomène d'adsorption.....	42
<b>Figure III.2.</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	44
<b>Figure III.3.</b> Isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC.....	47



# Liste des tableaux

## Chapitre I : Pollution d l'eau et méthodes de traitement

<i>Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques du Métronidazole.....</i>	<i>07</i>
<i>Tableau I.2. Les différents produits pharmaceutiques détectés dans l'environnement.....</i>	<i>08</i>
<i>Tableau I.3. Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques.....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau I.4. Les avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées.....</i>	<i>20</i>

## Chapitre II : Photocatalyse hétérogène

<i>Tableau II.1. La distribution des espèces chimiques en fonction du pH.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau II.2. Les semi-conducteurs les plus utilisés et leur bandes de gap.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II.3. Propriétés du dioxyde de titane.....</i>	<i>37</i>

## Chapitre III : Adsorption

<i>Tableau III.1. Distinction entre adsorption physique et chimique.....</i>	<i>43</i>
--	-----------



*Table Des Matières*

# Table Des Matières

Liste des abréviations et notations Liste des figures

Liste des tableaux

*Introduction Générale*..... 1

## *Chapitre I : Pollution de l'eau et méthodes de traitement*

I.1. Définition de la pollution de l'eau.....	4
I.2. Différents types de la pollution d'eau .....	4
I.2.1. La pollution chimique.....	4
I.2.2. La pollution organique .....	4
I.2.3. La pollution bactériologique .....	5
I.3. Pollution de l'eau par les médicaments.....	5
I.3.1. Généralités sur les médicaments.....	5
I.3.2. Composition des médicaments .....	6
I.3.3. Classement des produits pharmaceutiques.....	6
I.3.4. Médicaments et environnement .....	7
I.4. Procédés d'oxydations avancées (POA) .....	9
I.4.1. Définition.....	9
I.4.2. Réactivité du radical $\text{OH}^\circ$ .....	11
I.4.3. Différents types de procédés d'oxydations avancées .....	14
I.4.3.1. POA en phase homogène .....	14
I.4.3.1.1. Photolyse direct .....	14
I.4.3.1.2. Photolyse indirect.....	15
I.4.3.1.3. Ozonation.....	16

I.4.3.1.4. Procédés Fenton ( $\text{Fe}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	17
I.4.3.1.5. Procédé photo-fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) .....	18
I.4.3.2. POA en phase hétérogène .....	19
I.4.3.2.1. Photo-fenton en phase hétérogène .....	19
I.4.3.2.2. Photocatalyse hétérogène .....	19
<i>Références bibliographiques</i> .....	21

## *Chapitre II : La photocatalyse hétérogène*

II.1. Définition de la photocatalyse hétérogène .....	26
II.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène .....	26
II.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	29
II.3.1. Influence de la concentration initiale en polluant .....	29
II.3.2. Influence de la masse (dose) de photocatalyseur .....	30
II.3.3. Influence de l'intensité lumineuse .....	30
II.3.4. Influence du pH de la solution .....	31
II.4. Cinétique de la photocatalyse hétérogène .....	32
II.5. Application de la photocatalyse .....	33
II.7. Les catalyseurs et les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène .....	34
II.6. Avantages de la photocatalyse .....	37
<i>Références bibliographiques</i> .....	39

## *Chapitre III : Adsorption*

III.1. Définition .....	42
III.2. Mécanisme d'adsorption .....	43
III.3. Cinétique d'adsorption .....	44
III.4. Isotherme d'adsorption .....	46
III.4.1. Isotherme de LANGMUIR .....	47
III.4.2. Isotherme de FREUNDLICH .....	48

III.4.3. Isotherme de Temkin .....	48
III.5. Facteurs influençant l'adsorption .....	49
III.5.1. Nature de l'adsorbant.....	49
III.5.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	49
III.5.3. Concentration initiale .....	49
III.5.4. pH de solution.....	49
III.6. principaux adsorbants industrielle.....	50
III.6.1 Charbons actifs.....	50
III.6.2 Alumines activées .....	50
III.6.3 les zéolithes .....	50
III.6.4 Gel de silice .....	51
<i>Références bibliographiques</i> .....	52
<i>Chapitre IV : Synthèse bibliographique</i>	
IV.1. Synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène du métronidazole.....	53
IV.2. Synthèse bibliographique sur l'adsorption du métronidazole .....	54
<i>Références bibliographiques</i> .....	56
<i>Conclusion Générale</i> .....	59

# *Introduction Générale*

L'eau est le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine, elle est indispensable à la survie, au bien-être et au développement socioéconomique de l'humanité toute entière.

Environ 2.5% de l'eau du globe est douce, dont la majeure partie est difficilement accessible, car elle est sous forme de glace et neiges éternelles (70%), en fin des compte seulement 2.5% de l'eau douce du monde est aisément accessible pour des usages humains directs [1].

Actuellement un des problèmes environnementaux le plus grave est la pollution de cet élément vital ; ou dans un proche avenir en sera confrontés à une hausse draconienne des besoins en eau à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cet élément que nous n'avons pas respecté à son juste valeur.

Les substances pharmaceutiques, sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé humaine ou animale. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants résistants du fait de leurs propriétés intrinsèques. Bien ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes[2].

Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson. Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures...), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations[3].

Ces dernières années, les politiques sont devenues progressivement plus rigoureuses en ce qui concerne la protection de l'environnement. Par conséquent, cette pression environnementale politique, mais aussi sociale, a poussé au développement de différentes technologies et filières de traitements des eaux, que ce soit dans le domaine de l'alimentation en eau potable, de l'assainissement des eaux usées urbaines ou de l'épuration des eaux résiduaires industrielles. Dans ce cadre, les méthodes conventionnelles du traitement des eaux généralement employées (traitements physico-chimiques et biologiques), se sont avérées efficaces pour des pollutions bien maîtrisées. Néanmoins, ces technologies de traitements des

eaux sont génératrices d'autres problématiques secondaires, telles que l'utilisation supplémentaire des réactifs chimiques, à ce titre, les techniques d'oxydation avancée, productrices de radicaux hydroxyles HO• (puissant oxydant non sélectif  $E^\circ \text{H}_2\text{O}/\text{OH}\cdot = 2,81 \text{ V/ENH}$ ) s'imposent comme une solution alternative, située avant ou après les traitements conventionnels selon les configurations des filières. Ce sont des techniques plus propres et très efficaces [4]. C'est le cas de la photocatalyse hétérogène. Au cours des 20 dernières années, les études ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que de nombreux pesticides, herbicides, produits pharmaceutiques, surfactants et colorants sont complètement transformés en produits non toxiques en utilisant également le soleil comme source d'irradiation[5].

Ainsi, notre travail a fait l'objet de s'intéresser à l'élimination des polluants pharmaceutiques présent dans l'eau par le procédé de photocatalyse hétérogène en utilisant un matériau semi-conducteur.

Nous avons structuré l'ensemble de notre plan de travail en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons entamé la pollution de l'eau, ainsi que les différents types de cette pollution. Comme nous avons aussi parlé sur les médicaments et leurs impacts environnementaux. La dernière partie du chapitre est consacrée à l'étude des procédés d'oxydation avancés.

Le deuxième chapitre parle de la photocatalyse hétérogène, il regroupe le mécanisme et le principe de la photocatalyse, les différents facteurs influençant ce procédé, la cinétique du procédé de la photocatalyse ainsi que quelques notions sur les semi-conducteurs.

Le troisième chapitre est consacré au phénomène d'adsorption, les différents types isothermes avec la cinétique d'adsorption, les facteurs influençant ce phénomène. Nous avons clôturé le chapitre avec quelques généralités sur les adsorbants.

Le quatrième et dernier chapitre a fait l'objet d'une synthèse bibliographique, regroupant des résumés sur les différents travaux déjà effectués sur la photocatalyse hétérogène et sur l'adsorption des médicaments.



**References bibliographiques**

[1] WHO; World Health Organization Fact Sheet: "Health in Water Resources Development". (2006)

[2]MELISSA,B. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques. Synthèse documentaire. AgroParisTechENGREF. (2010).

[3] DEFARGES, T, GUERBET, M, MASSOL, J, et al. Impact des médicaments sur l'environnement: état des lieux, évaluation des risques, communication. Therapies, 2011, vol. 66, no 4, p. 335-340.

[4] DALHATOU, S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries. Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. 2014.

[5]ATHEBA, G P. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat.2009.

*Chapitre I*  
*Pollution De L'eau Et*  
*Méthodes De Traitement*

### **Introduction**

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration croissante de ses procédés, elle est continuellement confrontée aux difficultés de gestion des résidus et des produits usagés qu'elle produit. La plupart de ces produits sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient traités ou détruits systématiquement par des procédés convenables [1].

#### **I.1. Définition de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau se définit comme l'introduction de matières ou substances toxiques dans l'eau en quantités suffisamment importantes pour rendre son utilisation dangereuse et perturber l'écosystème aquatique.

Elle représente aussi la modification physicochimique ou biologique d'un écosystème aquatique[2].

#### **I.2. Différents types de la pollution d'eau**

On peut classer la pollution de l'eau en trois principaux types :

##### **I.2.1. La pollution chimique**

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques, parmi les produits chimiques on trouve une large gamme de produits utilisés dans la vie quotidienne, ce sont par exemple les produits pharmaceutique, les pesticides (les nitrate et les phosphates), les produits chimique industriels(les hydrocarbures) et domestique, les métaux lourds (mercure, plomb, cadmium.....), aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les sels, et les solvants .un grand nombre d'entre eux est toxique pour les êtres humains et les espèces animales aquatique[3].

##### **I.2.2. La pollution organique**

La pollution organique concerne les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. Elle provient principalement des excréments, des ordures ménagères, des rejets agricoles (lisier, purin) industriels de type alimentaire (conserverie, laiteries fromageries ..... ) et des déchets végétaux (papeterie)[4].

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la mortalité des poissons par asphyxie. La pollution organique présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine[5].

### **I.2.3. La pollution bactériologique**

Il s'agit des bactéries pathogènes qui proviennent principalement des rejets directs d'effluents contaminés non traités : eaux usées domestiques, ou déjections animales (lisier par exemple). Pour les zones les plus sensibles (notamment zones de ramassage décoquillées), un traitement spécifique des effluents est nécessaire[6].

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes[7].

Cette pollution est très variée, par conséquent il est difficile d'établir un inventaire complet des maladies provoquées par les organismes présents dans l'eau (maladies à transmission hydrique) parmi ces maladies nous citons [7] :

- le collera.
- la fièvre typhoïde.
- la dysenterie amibienne.
- la dysenterie bacillaire.

## **I.3. Pollution de l'eau par les médicaments**

### **I.3.1. Généralités sur les médicaments**

Un médicament représente toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques.

En générale nous pouvons dire qu'un médicament est une substance préparée pour servir de remède[8].

Les produits suivants font aussi partie de la famille des médicaments:

- ✚ Produits d'hygiène et produits cosmétiques contenant des substances vénéneuses.

- ✚ Produits diététiques ou destinés à l'alimentation animale qui refferment de substances non alimentaires.
- ✚ Tous médicaments préparés à l'avance présenté sous un conditionnement particulier et caractérisé par une dénomination spéciale[9].

### I.3.2. Composition des médicaments

Un médicament est composé d'un principe actif, c'est la molécule qui a un effet thérapeutique dans le médicament, et une partie inactive qui est sous forme d'un ou plusieurs excipients[10].

### I.3.3. Classement des produits pharmaceutiques

Les classes pharmacologiques les plus consommées et étudiées dans le monde sont :

- **Analgésiques ou antalgiques** : sont des principes actifs capables de soulager les douleurs, ce type de médicaments sont très consommés et peuvent être délivrés sans ordonnance [11].
- **Antibiotiques** : les antibiotiques sont des médicaments très importants, ce type de médicaments est utilisé pour traiter les infections bactériennes. La consommation mondiale d'antibiotiques est estimée entre 100 000 et 200 000 tonnes par ans [12].
- **Psychotropes** : ces médicaments améliorent l'activité mentale perturbée, utilisées pour des troubles mentales banales, ils sont devisés en trois familles [13] :
  - ✚ les antidépresseurs.
  - ✚ Les antiépileptiques.
  - ✚ Les anxiolytiques.
- **Hypolipidiments** : utilisés pour la réduction du cholestérol sanguin [14].

On trouve aussi :

- **Les bêtabloquants.**
- **Les branchoditacteurs.**
- **Les antinéoplasiques et anti-tumoraux.**
- **Agent de contraste.**
- **Les diurétiques.**

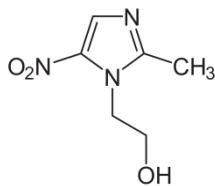
Un exemple d'un médicament appartenant à la famille des antibiotiques :

**✚ Métronidazole :**

Le métronidazole est un antibiotique, il appartient à la famille des nitro-5-imidazolés. Il est utilisé pour le traitement des infections liées à des bactéries anaérobies ainsi qu'à des protozoaires.

Les caractéristiques physico-chimiques du Métronidazole sont données dans le tableau I.1 :

*Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques du Métronidazole.*

Propriété	Valeur
Formule brute	$C_6H_9N_3O_3$
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	171,154
Solubilité dans l'eau (g/ml)	1/100
Température de fusion (°c)	159-163

### **I.3.4. Médicaments et environnement**

Les médicaments s'infiltrent dans le milieu environnemental (avec milieu environnementale on désigne les milieux aquatiques quelques soit des eaux souterraines ou des eaux de surfaces) par plusieurs voies [15].

Pour les produits pharmaceutiques à usage humain leur route principale vers l'environnement c'est les eaux usées municipales, les médicaments sont excrétés avec les urées ou les matières fécales dans l'eau [15].

Les médicaments non utilisés sont évacués par les eaux d'assainissement ou par les déchets ménagers [15].

Plus de 150 produits pharmaceutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le 1 ug/L comme les hormones, les régulateurs lipides, antibiotiques...etc.

**Tableau I.2. Les différents produits pharmaceutiques détectés dans l'environnement[16].**

<b>Groupe</b>	<b>Produits pharmaceutiques</b>	<b>Concentration</b>
<b>Antibiotique</b>	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acety- Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin	1.7
<b>Antidépresseurs</b>	Mianserin	0.004
<b>Antiépileptiques</b>	Carbamazépine	1.21
<b>Anti-inflammatoires/ Analgésiques</b>	Acide asétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol	10
<b>Agent de contraste</b>	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine	//
<b>Beta- Bloquants</b>	Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol	1.07

Les produits pharmaceutiques dans l'environnement représentent un danger écotoxicologique, des études ont mené à des résultats non standards que les rejets pharmaceutiques peuvent causer des modifications génétiques chez quelques espèces soit marines ou terrestres, ainsi une augmentation de l'activité cardiaque et une modification des comportements habituels de ces espèces[17].

Pour l'homme, ces substances pourraient être cancérigènes, mutagènes et toxiques, comme elles peuvent causer des effets pathogènes tels que les tumeurs[17].

### **I.4. Procédés d'oxydations avancées (POA)**

Au cours des 20 dernières années de nouveaux procédés de traitement efficaces et écologique ont été développées. Parmi ces procédés se trouve l'application des procédés d'oxydation avancés (POA) défini comme des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants[18, 19].

Comme il ya différents types de procédés d'oxydation avancée dans deux phase homogène et hétérogène.

#### POA en phase homogène

- ✓ Photolyse direct
- ✓ Photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV
- ✓ Ozonation
- ✓ Procédés Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- ✓ Procédés Photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

#### POA en phase hétérogène

- ✓ Photocatalyse hétérogène
- ✓ Photo-Fenton hétérogène

#### **I.4.1. Définition**

Les procédés d'oxydations avancées sont des procédés d'oxydation physicochimiques et ou électrochimiques, utilisées pour l'élimination des micropolluants, réfractaires, toxiques et non biodégradables [20,21].

Ces procédés d'oxydation avancés ont été appliqués dans plusieurs secteurs comme :

Le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, la désinfection ou le traitement des COV et le contrôle des odeurs...[22].

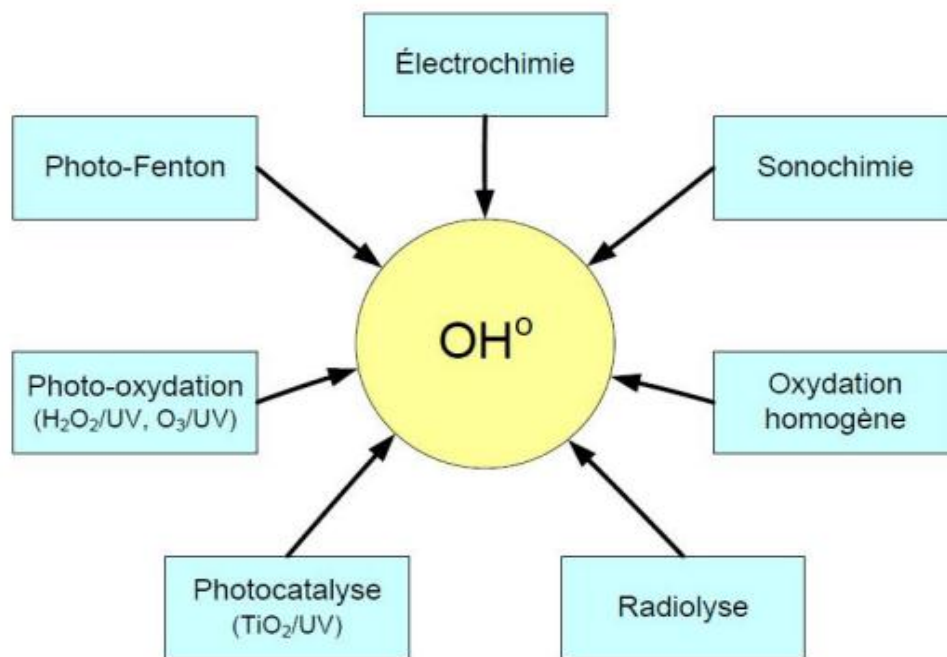
Ces POA permettent de[21, 23] :



- L'élimination des polluants et l'oxydation des molécules récalcitrantes.
- La minéralisation des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et en composés inorganiques.
- Eviter la formation des sous-produits plus toxiques que les produits initiaux.

Les POA sont basés sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> à conditions normales (pression atmosphérique et température ambiante) avec un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques comme Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>[24].

Le schéma suivant représente les différents procédés d'oxydation avancés :



**Figure I.1.** Différents procédés d'oxydation avancée.

Ces procédés sont caractérisés par une utilisation des radicaux hydroxyles (HO) qui réagissent rapidement et de manière non sélective sur la plupart des contaminants organiques complexes et non biodégradables afin de les transformer en produits finis à l'état ultime et après les éliminer[25].

Le tableau I.3 illustre les potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes.

**Tableau I.3.** Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques[26].

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$F_2(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2 HF$	3,05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2 F^-$	2,87
Radical hydroxyle	$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrique	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4 H_2O$	2,20
Ozone	$O_3(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O$	2,07
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Ion permanganate (I)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2(g) + 2 H_2O$	1,67
ion hydroperoxyl (I)	$HO_2^{\bullet} + 3 H^+ + 3e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,65
Ion permanganate (II)	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
ion hydroperoxyl (II)	$HO_2^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,36
Chlorure	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
Oxygène	$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-$	1,06

#### I.4.2. Réactivité du radical OH°

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères :

- Les radicaux hydroxyles n'induisent pas de pollutions secondaires.
- Ne sont pas toxiques.
- Ne sont pas corrosif pour les équipements.
- Sont relativement simple à impliquer.

Le radical hydroxyle OH• est la forme neutre de l'anion hydroxyde.

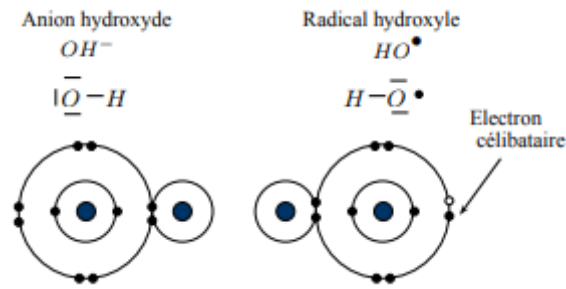
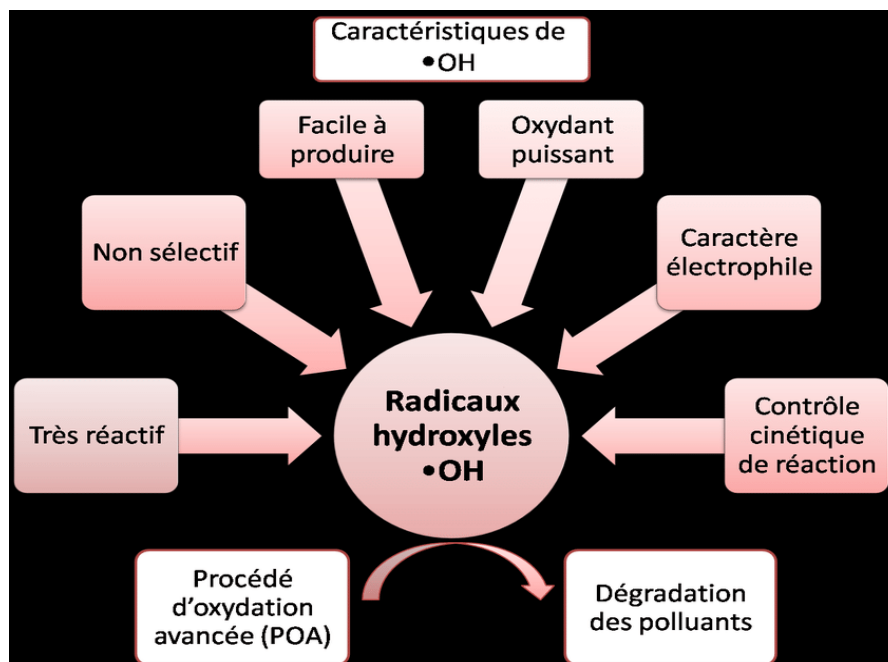


Figure I.2. La forme neutre de l'anion hydroxyde et le radical hydroxyle[27].

Le radical  $OH^\bullet$  est constitué d'un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène, possédant un électron non apparié sur son orbital externe, ces radicaux sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente pour former deux radicaux[28].

Les radicaux hydroxyles sont non sélectifs et réagissent avec la plus part des composés organiques, le potentiel d'oxydation de ces derniers est élevé ( $E_0 = 2.80$ ), donc il leurs donne la capacité d'attaquer quasiment tout les substrats organiques, organométalliques et minéraux ainsi de désactiver les bactéries [25].



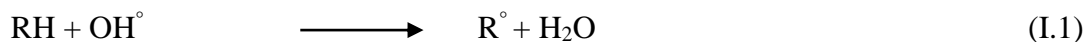
Figure

I.3. Caractéristiques de  $OH^\bullet$ [29].

En générale le mode de réaction du radical  $OH^\bullet$  se base sur la substitution de l'atome d'hydrogène, le transfert de l'électron ou sur la rupture de la double liaison, les molécules organiques seront transformés en sous-produits ou seront minéralisés en  $CO_2$  et  $H_2O$ [20].

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles se font selon trois mécanismes suivants :

➤ Arrachement d'un atome d'hydrogène :



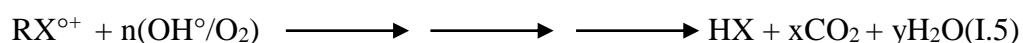
Cette étape représente l'abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées [28], dans ce cas nous avons trois réactions :

- **réaction d'initiation** : l'activation initiale de l'oxydant moléculaire génère des radicaux hydroxyles.
- **réaction de terminaison** : les radicaux organiques qui se forment vont réagir par la suite avec d'autres radicaux.
- **réaction de propagation** : dans cette étape des espèces radicalaires seront générées comme  $\text{H}_2\text{O}^\circ$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^\circ$ ... [30].

➤ Addition sur une double liaison :

Les radicaux hydroxyles s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés organiques aromatiques des alcènes et des alcynes.

➤ Transformation d'électrons : (réaction d'oxydoréduction) :



Ce mécanisme conduit à l'ionisation de la molécule, ces réactions doivent être inhibées avec des multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique[28].

### I.4.3. Différents types de procédés d'oxydations avancées

Les procédés d'oxydation avancée offrent différentes possibilités pour la formation du radical hydroxyle : l'activation peut être de nature photochimique ou non photochimique [31].

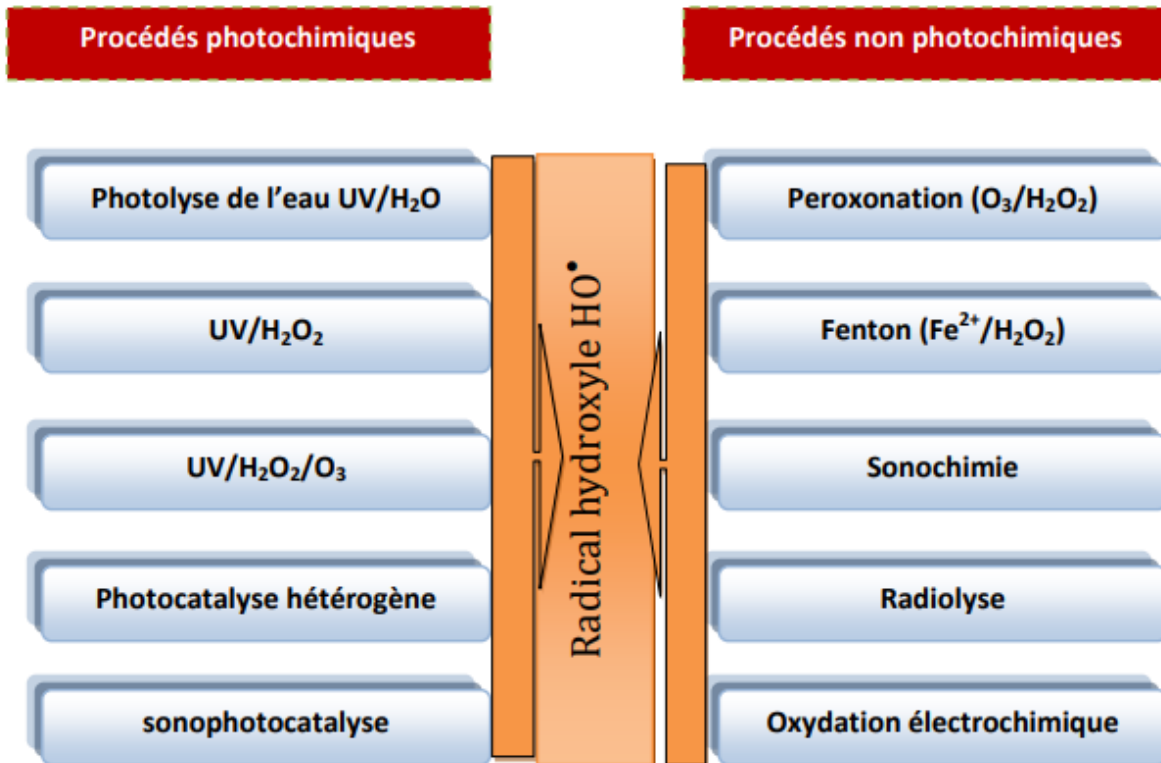


Figure I.4. Les principaux procédés d'oxydation avancés (OPA).

La dégradation des polluants organiques est possible à travers divers procédés dans deux phases homogène et hétérogène[32].

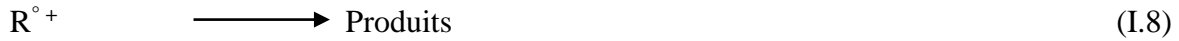
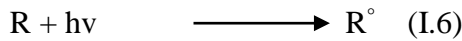
#### I.4.3.1. POA en phase homogène

##### I.4.3.1.1. Photolyse directe

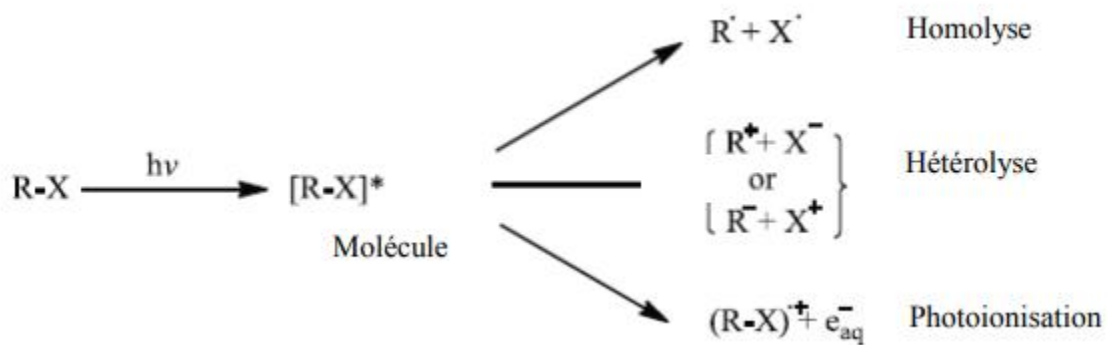
La photolyse directe consiste à faire irradier les effluents par un rayonnement UV visible de longueur d'onde appropriée. Pour effectuer une photolyse directe, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant [15].

En effet en raison de leur propriété d'absorber la lumière UV les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi des études ont montré que la photolyse est un procédé efficace d'oxyder que certains composés organiques[32].

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène en sous-produits.



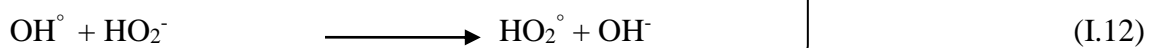
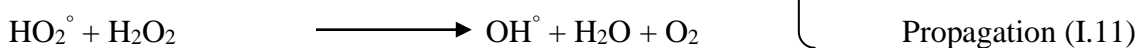
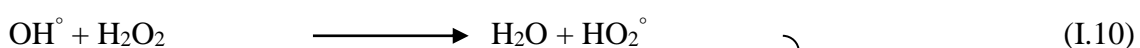
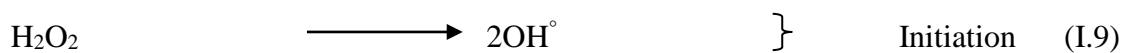
Le rayonnement UVC est capable d'induire la dégradation de molécules organiques par photolyse directe selon trois voies principales de dégradation, comme indiqué sur la Figure I.5 le rayonnement UV induit un état d'excitation de la molécule cible qui va entraîner soit une rupture homolytique et la formations de radicaux, soit une rupture hétérolytique générant un anion et un cation, soit une photoionisation générant un ion et un électron.

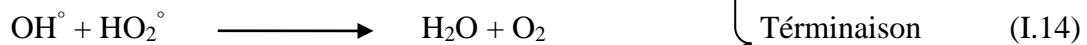
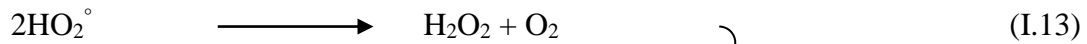


**Figure I.5.** Mécanismes chimiques de dégradation par photolyse UV.

#### I.4.3.1.2. Photolyse indirect

La photolyse indirect c'est irradier la solution contenant des polluants ainsi que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E<sub>0</sub>= 1.76 V/ESH a PH=0) par UV avec une plage de logeurs d'onde inférieurs a 280 nm (import.pdf) .ce la va provoquer une coupure homolytique de liaison O-O de la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit a la formation de radicaux hydroxyles OH° qui participent par la suite a la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [33].





} Terminaison

La réaction est plus rapide en milieu basique, car pour des PH inférieur à 10, les radiations UV seront absorbées par l'anion hydroperoxyde  $\text{HO}_2^-$ , et on aura des faibles vitesses de production [34].

On utilise souvent le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV pour :

- La décontamination des eaux souterraines.
- Elimination des cyanures dans les nappes phréatiques.
- Elimination des polluants comme le benzène.
- Décontamination bactérienne.

#### **I.4.3.1.3. Ozonation**

L'ozonation est un traitement chimique par oxydation. Cette technique qui utilise l'ozone a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants et dans l'amélioration des goûts, des odeurs et couleur.

L'zone absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 300nm, sa photolyse en solution aqueuse génère  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que l' $\text{O}_3$ . Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux  $\text{OH}^\circ$ [35].

‘ L'emploi de l'ozone pour la dégradation de certains médicaments a été étudié, ainsi l'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement[36].

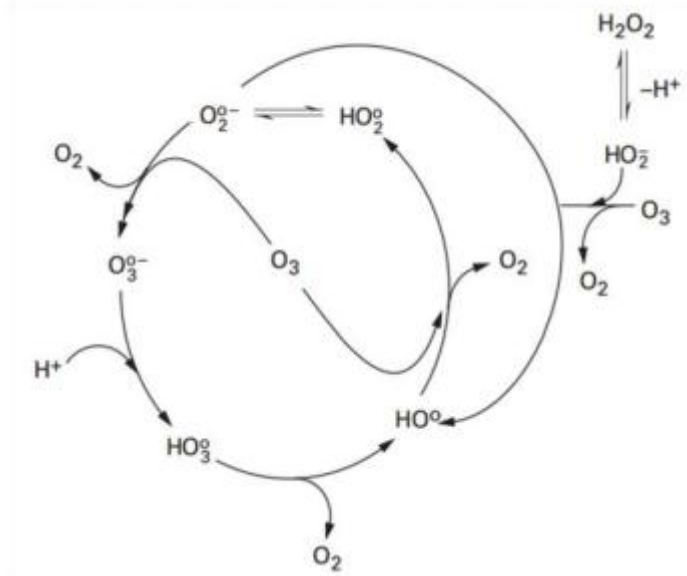


Figure I.6. Schéma réactionnel de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone [37].

#### I.4.3.1.4. Procédés Fenton (Fe<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Ce procédé a été découvert par Henry John Horstman Fenton en 1894 [38]. Basé sur la décomposition de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en présence de sels métalliques, en particulier le Fer (Fe<sup>+2</sup>) pour générer des radicaux hydroxyles [39].



D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas [19].



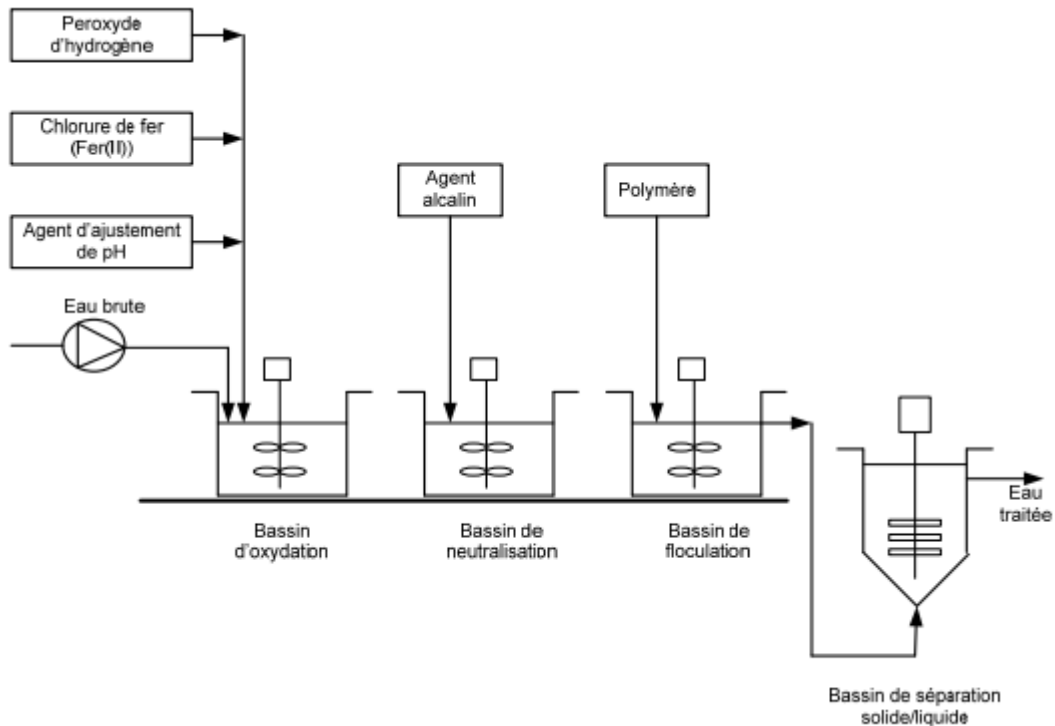


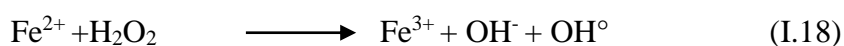
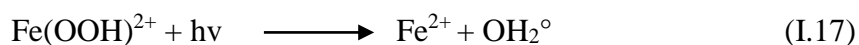
Figure I.7. Traitement d'effluent par le procédé Fenton[30].

#### I.4.3.1.5. Procédé photo-fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

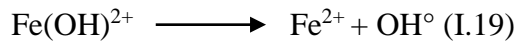
Le système photo-Fenton combine l'irradiation UV au procédé catalytique de décomposition du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (agent catalytique) en présence des ions ferriques  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyseur)[40], pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux  $\text{OH}^\circ$  par réaction de Fenton, mais sa contribution à la méthode photo-fenton est négligeable car  $\text{H}_2\text{O}_2$  a une faible absorbance de ces irradiations[38].

Dans un système Fenton, l'irradiation UV favorise la génération du  $\text{Fe}^{2+}$  à partir du  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le  $\text{Fe}^{2+}$  initiale est remplacé par du  $\text{Fe}^{3+}$  en quantités catalytiques. Les longueurs d'ondes des irradiations UV doivent être supérieures à 300nm, pour générer le fer in situ, qui va réagir par la suite avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire des radicaux hydroxyles régénérant ainsi le  $\text{Fe}^{3+}$ [19].



Lorsque le PH de la solution augmente (entre 2 et 5) le  $Fe^{3+}$  s'hydroxyle pour donner  $Fe(OH)^{2+}$  [41] :



L'efficacité du traitement photo-fenton dépend essentiellement des concentrations en ions  $Fe^{3+}$  et  $H_2O_2$  et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en  $Fe^{2+}$  et/ou  $H_2O_2$  augmente, plus la quantité d' $OH^{\circ}$  produite s'accroît et donc le taux de dégradation de polluant est important [38].

L'avantage de ce procédé est d'utiliser un oxydant économique et un système catalytique, constituant un système de décantation rapide[41].

### **I.4.3.2. POA en phase hétérogène**

#### **I.4.3.2.1. Photo-fenton en phase hétérogène**

Le principal inconvénient du procédé classique de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) est le fait que le Fer soluble, ajouté en tant que catalyseur ne peut être retenu dans le processus, car il entraîne une pollution de l'eau supplémentaire. Une boue de fer indésirable est générée, ce qui nécessite un traitement et une élimination appropriée.

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques[9].

#### **I.4.3.2.2. Photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse se base sur la photo-excitation d'un semi conducteur. Pour que la réaction ait lieu, l'énergie émise par les rayons UV doit être supérieure ou égale à l'énergie de gap de semi conducteur[42].

Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $GaP$  et  $CdS$ . Ces deux derniers ont l'avantage d'absorber par rapport au  $TiO_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ils sont instables durant l'action photocatalytique[43].

### I.5. Quelques avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée

*Tableau I.4. Les avantages et inconvénients des techniques d'oxydation avancées[44].*

Techniques	Avantages	Inconvénients
O <sub>3</sub> / UV	Oxydant puissant; production simple de radicaux libres ; formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux, réaction limitée par le transfert de masse; efficacité et durée de vie des lampes UV limitées, minéralisation souvent incomplète, sous-produits inconnus
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques	Apport constant en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , régénération limitée du catalyseur, transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles; 100 % de rendement quantique de la photolyse	Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , efficacité et durée de vie des lampes UV limitée, faible coefficient d'absorption de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , production de sous-produits inconnus
TiO <sub>2</sub> / UV	Installation simple, dégradation efficace des composés organiques	Limitation par le transfert de masse, nécessité de récupération du catalyseur après réaction, efficacité et durée de vie limitée des lampes UV

### Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques généralités sur la pollution de l'eau, ainsi que la pollution de l'eau par les médicaments qui a un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement.

Les POAs apparaissent comme les procédés de traitement les plus adaptés et appropriés à l'élimination des effluents organiques toxiques, qui permettent la minéralisation totale de ces polluants ou bien les transforment en sous-produits moins dangereux.

**Références bibliographiques**

- [1] Benchaabane, H et Chadouli, S. Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL Médéa). Mémoire du Projet de Fin d'Etude Pour l'obtention de diplôme Master. Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana. (2019).
- [2] FILALI, M S et SASSI I. La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO<sub>2</sub> fixe sur support. Mémoire du Projet de Fin d'Etude Pour l'obtention de diplôme Master. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2016).
- [3] Benkaddour, B. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie). Thèse de doctorat. Université de Perpignan Via Domitia et Université de Mostaganem. (2018).
- [4] OUBAGHA, N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister. Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. (2011).
- [5] FILALI, M S et SASSI, I. La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO<sub>2</sub> fixe sur support. Mémoire du Projet de Fin d'Etude Pour l'obtention de diplôme Master. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2016).
- [6] BRETAGNE, D. La pollution de l'eau d'origine industrielle-panorama 2007/2008. La pollution de l'eau d'origine industrielle-panorama, (2007), vol. 2008, p. 2008.
- [7] GUERGOUR, S. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Pour l'obtention du diplôme de Magister. Université Ferhat Abbas de Setif-1. (2014).
- [8] OSMANI, L et OULDHAMOUDA, C. La politique du médicament en Algérie: Les leviers mis en place. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. (2017).
- [9] MANAA, Z. Elimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goéthite et argile synthétique). Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution. Mémoire Pour l'obtention du Diplôme de Magister. Université Ferhat Abbas de Sétif -1-UFAS. (2015).

- [10] DANGOUMAU, J. Pharmacologie Générale. Edition 2006. Département de pharmacologie. Université Victor Segalen Bordeaux2. (2006).
- [11] DELATOUR, P et BESSE, S. Benzimidazole carbamate d'éthyle: effet tératogène et présence dans le lait de vache après administration de thiophanate. (1990).
- [12] WISE, Richard. Antimicrobial resistance: priorities for action. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, (2002), vol. 49, no 4, p. 585-586.
- [13] M.KERMIA, A-E-B. Etude des contaminants émergents des systèmes aquatiques : application aux substances pharmaceutiques dans les eaux naturelles et les eaux usées. Thèse de Doctorat. Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene. (2017).
- [14] IDDER, S. État de la contamination des eaux du département de la Dordogne par les résidus de médicaments. Thèse de doctorat. Université Bordeaux l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques. (2012).
- [15] KEZZIM, A. Etude pharmaceutique de l'Ibuprofène sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs. Thèse de doctorat. Université Houari Boumediene. (2017).
- [16] HARTEMANN, P., HAUTEMANIERE, A., et JOYEUX, M. La problématique des effluents liquides hospitaliers. Hygiènes (Lyon), (2005), vol. 13, no 5, p. 369-374.
- [17] BOCALY, M. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques. Synthèse documentaire, d'AgroParisTech-ENGREF. (2010).
- [18] Mr. Elaziouti, A. Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. Thèse de Doctorat. Université d'Oran Mohamed Boudiaf. (2014).
- [19] FLOTRON, V. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat. Institut National Agronomique Paris-Grignon. (2004).
- [20] HACHI, W. Elimination d'un polluant émergent par photocatalyse sur un oxyde semi conducteur. Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène de Alger. (2016).

[21] SAHMI, A. Dégradation et minéralisation d'une molécule organique phénolique par la technique de l'électrophotocatalyse. Thèse de doctorat. (2018).

[22] HARRISON, Philip G. et GUEST, Alan. Tin oxide surfaces. Part 17. An infrared and thermogravimetric analysis of the thermal dehydration of tin (IV) oxide gel. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, (1987), vol. 83, n° 11, p. 3383-3397.

[23] MELLEBENCHAABANE, H et CHADOULI, S. Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par (SAIDAL Medéa oxydation anodique). Application sur un rejet pharmaceutique. (2019).

[24] A. N. P. P. C. C. Pulgarin C, « Water Research,» n° 128, pp. 887-893, (1994).

[25] DALHATOU, S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble. (2014).

[26] Mr. Elaziouti A. Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran. (2014).

[27] ABOUZLAM, M. Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers. (2006).

[28] BELAISSA, Y. Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. (2018).

[29] DIDI, A. Synthèses des composites a bases nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran. (2019).

[30] Zaviska, F ; Drogui, P ; Mercier, G et Blais, J B. « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, (2009), p. 535-564.

- [31] HADDOU, M. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. (2010).
- [32] M<sup>me</sup> KERZABI, Y. Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse. Présenté pour l'obtention du diplôme de Master. Université AboubekrBelkaid de Tlemcen. (2015).
- [33] ZAVISKA, F. Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de Doctorat. Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement. (2011).
- [34] GUMUCHIAN, D. Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma /catalyse. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie. (2014)
- [35] R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $Fe^{2+}$  and UVA light, Applied catalysis Environmental B, 29, (2001), 135-145.
- [36] Andreozzi R., Marotta R., Praéxus N. A. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. Chemosphere. 50 : 1319-1330.
- [37] ABOUZLAM, M. Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers. (2006).
- [38] HALIMA, C. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de doctorat. Université Mentouri de Constantine. (2013).
- [39] NGUYEN, D-H. Optimisation de la conception et de fonctionnement des stations de traitement des eaux usées. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2014).
- [40] CHERGUI-BOUAFIA, S. et ALLOUNE, R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, (2007), p. 163-170.
- [41] KARROUT, O-E. Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ). Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Master. Université KasdiMerbah d'Ouargla. (2015).

[42] LANDRY CARTER, M. Le traitement d'eaux de détoxification de bois traité par procédés d'oxydation simple et avancée. Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Master. Université de Sherbrooke. (2017).

[43] Mr. DJELLABI, R. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse de doctorat en Chimie. Université Badji Mokhtar de Annaba. (2015).

[44] Kahoul, S; et Belhachani, N. Utilisation d'un procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux industrielles. Présenté pour l'obtention du diplôme de Master. Université KasdiMerbah d'Ouargla. (2016).



A blue dashed border surrounds the entire page content.

*Chapitre II*

*Photocatalyse Hétérogène*

## **Introduction**

La photocatalyse hétérogène est un processus d'oxydation avancée qui fait l'objet d'un grand nombre d'études liées à la préservation de l'environnement, comme la purification de l'air et de l'eau. Cette méthode permet de dégrader totalement les polluants organiques et inorganiques[1].

La photocatalyse est une technologie de traitement polyvalente peu coûteuse et respectueuse de l'environnement pour une multitude de polluants[2].

### **II.1.Définition de la photocatalyse hétérogène**

C'est un procédé d'oxydation avancée qui minéralise les contaminants organiques en utilisant un photocatalyseur semi-conducteur qui est généralement le TiO<sub>2</sub>[3].

La photocatalyse hétérogène peut être effectuée dans plusieurs milieux : phase gazeuse, phase liquide organique pure ou des solutions aqueuses[4].

### **II.2.Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène**

Le principe de base de la photocatalyse hétérogène, consiste en la combinaison de la photochimie et de la catalyse, donc c'est la lumière et le catalyseur qui sont nécessaires pour provoquer ou accélérer une réaction chimique [5].

Les catalyseurs utilisés sont des semi-conducteurs tels que le TiO<sub>2</sub>. La photocatalyse est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur, cela correspond à l'énergie requise pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction.

Il y a ainsi création de sites permettant la formation de radicaux [OH°] et favorisent les créations d'oxydation à la surface du semi-conducteur [6,7]. Des lacunes électroniques communément appelées trous ou holes (h<sup>+</sup>), sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydo-réducteur est créé selon la réaction suivante :

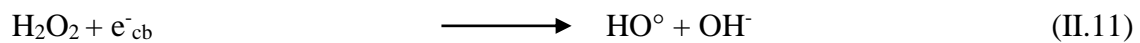
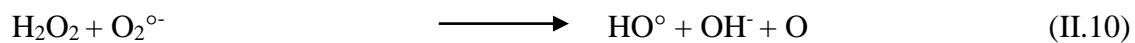


L'oxygène moléculaire se réduit en radical anion O<sub>2</sub><sup>°-</sup>, selon le pH suivant la réaction suivante :





Ces radicaux sont moins réactifs que le radical  $\text{HO}^{\circ}$ , qui peuvent réagir entre eux pour former le  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou les radicaux  $\text{HO}^{\circ}$  par la succession des réactions suivantes :



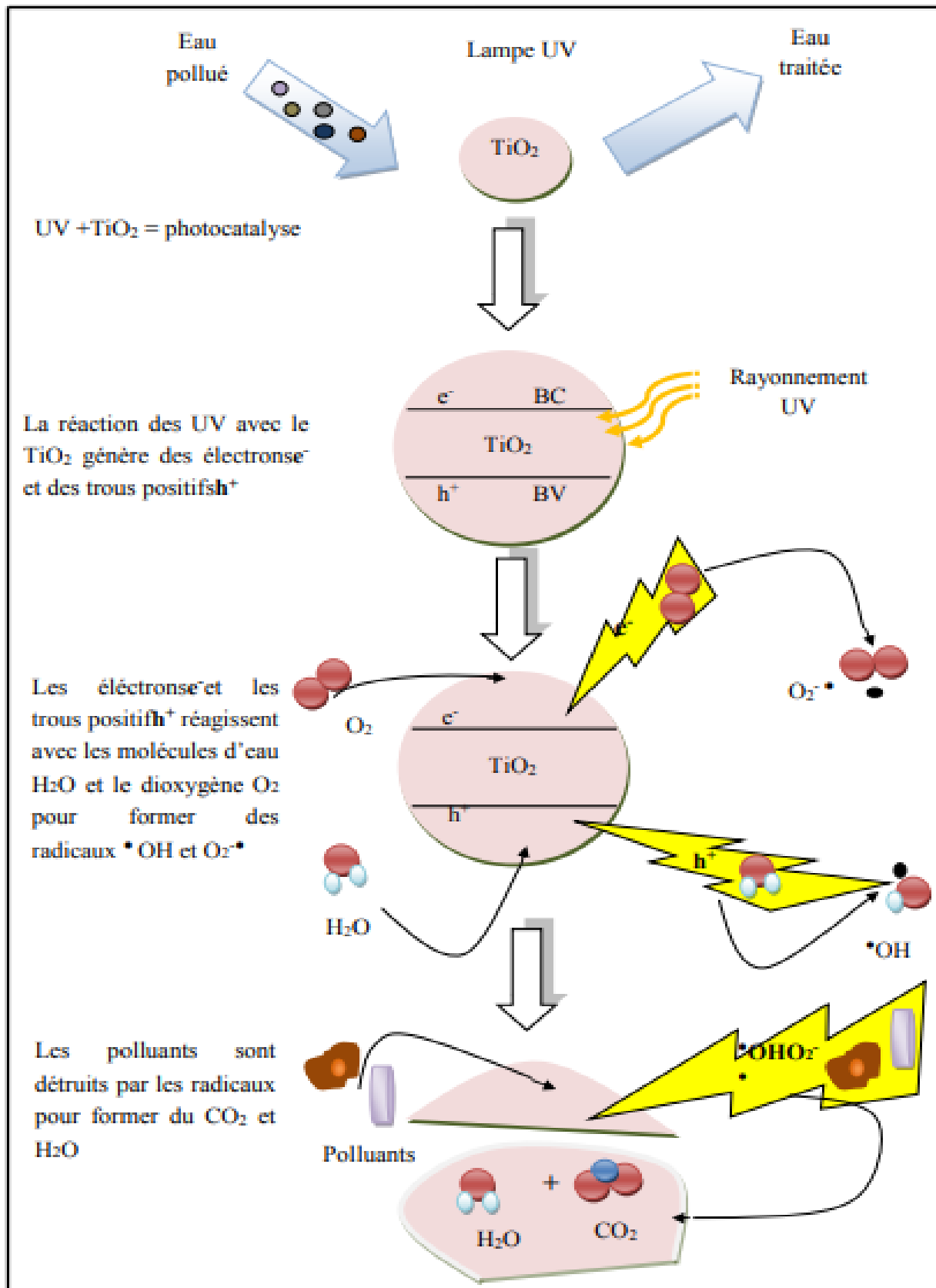


Figure II.1. Principe de la photocatalyse hétérogène[8].

### **II.3.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

L'efficacité du processus photocatalytique est affectée variations de plusieurs facteurs environnementaux et expérimentaux, tels que [9] :

#### **II.3.1.Influence de la concentration initiale en polluant**

La concentration en polluant organique à l'entrée du traitement est un paramètre qui n'est pas stable au cours du temps. L'influence de celui-ci sur l'efficacité d'un procédé de photocatalyse doit donc être étudiée. Théoriquement, quel que soit le modèle mécanistique envisagé, une même expression mathématique est obtenue (équation de Langmuir-Hinshelwood), donnée par équation (II.12)[10] :

$$r_0 = k \Theta_0 = k \frac{K_{ads}C_0}{1+K_{ads}C_0} \quad (II.12)$$

Où  $r_0$  est la vitesse de réaction initiale [ $\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{ppm.min}^{-1}$ ],  $\theta_0$  le taux de recouvrement de la surface,  $C_0$  [ $\text{mg.m}^{-3}$  ou  $\text{ppm}$ ] la concentration initiale du polluant,  $k$  la constante cinétique de la réaction [ $\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{ppm.min}^{-1}$ ] et  $K_{ads}$  la constante d'équilibre d'adsorption du composé étudié [ $\text{m}^3 .\text{mg}^{-1}$ ] ou [ $\text{ppm}^{-1}$ ]. L'équation (II.12). Suppose les hypothèses suivantes :

- L'adsorption des espèces se fait suivant la loi de Langmuir.
- Le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de composé organique volatil est adsorbée par site d'adsorption.
- L'étape limitante est la réaction chimique, les étapes d'adsorption et désorption sont très rapides.
- Les sites d'adsorption peuvent être libérés après réaction du substrat.

Le taux de recouvrement,  $\theta_0$ , peut dépendre aussi de la concentration d'autres composés présents (dont les intermédiaires) qui peuvent entrer en compétition à la surface du photocatalyseur et même le désactiver s'ils s'adsorbent trop fortement sur les sites actifs. En prenant en compte toutes les espèces présentes ( $j$ ), la vitesse de réaction initiale de chaque espèce  $i$  à la surface du photocatalyseur peut être exprimée par l'expression suivante [11] :

$$r_{i,0} = k \Theta_{i,0} = k \frac{K_{ads,i}C_{i,0}}{1+\sum_j K_{ads,j}C_{j,0}} \quad (II.13)$$

### **II.3.2. Influence de la masse (dose) de photocatalyseur**

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au dessus d'une certaine masse de catalyseur  $m$ , la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur[12]. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de catalyseur pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons[13]. Un catalyseur est plus efficace quand sa capacité d'adsorption sera élevée, cette capacité d'adsorption étant souvent liée à la surface spécifique de matériau[14].

### **II.3.3. Influence de l'intensité lumineuse**

Il a été démontré que la vitesse des réactions photo-catalytiques est proportionnelle au flux lumineux. A de faibles intensités lumineuses, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique (premier ordre). En revanche, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux. L'augmentation du flux photonique n'induit plus une augmentation dans la vitesse de dégradation mais ceci va favoriser la recombinaison des paires électrons-trous[15].

L'irradiation (énergie lumineuse par unité de surface) diminue avec le carré de la distance à la source. Il a été établi que pour tout type de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'éclairement. La relation entre l'intensité lumineuse ( $\Phi$ ) et la vitesse de dégradation ( $r$ ), s'exprime selon l'équation :

$$r = K \theta_i \Phi^\alpha \quad \text{et } 1/2 < \alpha < 1 \quad \text{Eq. (II.14)}$$

$k$  est une constante de vitesse et  $\theta_i$  est le taux de recouvrement de l'espèce réactive considérée. Il est souvent rapporté dans la littérature que la valeur de l'exposant  $\alpha$  varie en fonction de la puissance lumineuse reçue par le catalyseur [16] :

- pour les faibles intensités (0-20 mW/cm<sup>2</sup>), la vitesse de dégradation des molécules en solutions augmente linéairement avec l'intensité de la lumière (l'équation tend à être du premier ordre) ;
- pour des intensités intermédiaires (approximativement 25 mW/cm<sup>2</sup>), la vitesse évolue selon la racine carrée de l'éclairement;
- pour des intensités élevées, la vitesse de la réaction photocatalytique devient indépendante de l'éclairement ( $\alpha$  tend vers  $\frac{1}{2}$ ).

### II.3.4. Influence du pH de la solution

L'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquent affecte les processus adsorption-désorption et les paires photogénérées ( $h^+ - e^-$ ) à la surface de la particule du semi-conducteur. Le pH de la solution a donc une grande importance dans les phénomènes de la photodégradation[17,18].

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de zéro Charge ( $pH_{PZC}$ ) ou point isoélectrique (PIE). Comme un exemple, pour  $TiO_2$  ce  $pH_{PZC}$  est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de  $TiO_2$  est chargée positivement ( $TiOH_2^+$ ) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement ( $TiO^-$ ) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du  $pH_{PZC}$ ,  $TiO_2$  possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $TiO_2$  est alors favorisé[19].



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est représentée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.1.** La distribution des espèces chimiques en fonction du pH[20].

Ph	espèce chimique
pH < 3	TiOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ≥ 20%
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80%
pH > 10	TiO <sup>-</sup> ≥ 20%

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO<sub>2</sub>. [20]

#### **II.4.Cinétique de la photocatalyse hétérogène**

Parmi les modèles utilisés pour rationaliser le procédé de la photocatalyse, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus classique et celui le plus souvent rencontré dans la pratique[21].

Ce model est utilisé pour décrire la cinétique de la photocatalyse hétérogène des polluants afin de déterminer la constante cinétique de la vitesse de réaction. Le model (L-H) est approprié pour de faibles concentrations [22]. Ce dernier décrit l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants et repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption des espèces suit le model de Langmuir.
- Les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique.
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres[16].

L'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation (II.17) suivante :

$$r_0 = -\frac{dC_e}{dt} = \frac{K_r K_{l-H} C_e}{1 + K_{L-H} C_e}$$



Avec :

$r_0$  : La vitesse initiale de photoreduction.

$C_e$  : La concentration à l'équilibre.

$K_r$  : Constante de vitesse de la réaction.

$K_{L-H}$  : Constante d'adsorption.

$K$  : Constante de vitesse photocatalytique.

$K_{L-H}$  : Constante de l'équilibre d'adsorption de substrat sur le catalyseur sous irradiation.

On peut écrire l'équation (II.18) sous la forme linéaire  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  [23] :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_r K_{L-H}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{K_r}$$

### II.5. Application de la photocatalyse

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications :

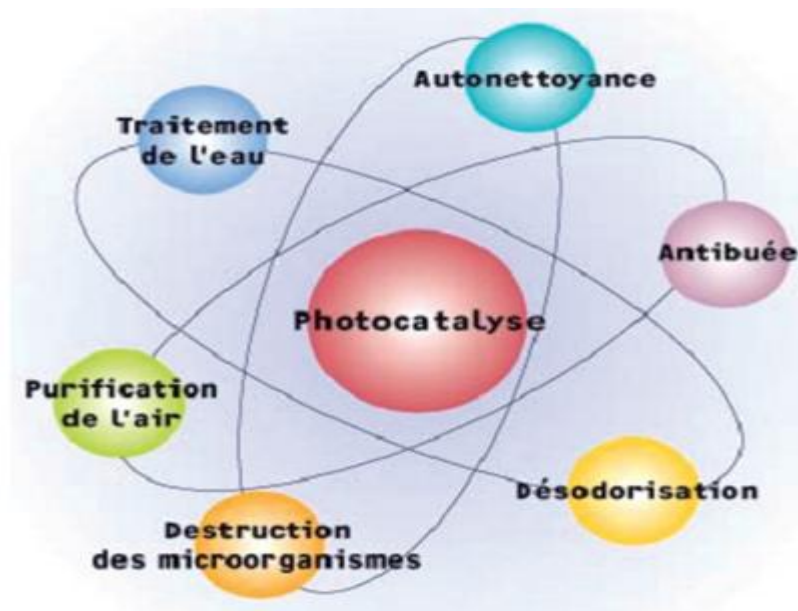


Figure II.2. Applications de la photocatalyse[24].

- **Traitement de l'eau**

La photocatalyse est utilisée pour la purification et potabilisation de l'eau et le traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques [24]. La photocatalyse hétérogène est considérée comme une alternative ou une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées en utilisant des sources lumineuses comme le soleil, qui présente une solution économique et adéquate pour dégrader des polluants organiques.

- **Traitement de l'air**

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Le traitement de l'air permet de dégrader plusieurs molécules toxiques présentent telles que : NO, NO<sub>2</sub>, CO et d'une façon générale les composés organiques volatils (COV) comme les solvants organiques [25].

- **Autres applications**

La désodorisation des environnements par l'utilisation de filtres imprégnés de TiO<sub>2</sub>, qui sous l'éclairage est capable de se dégrader substances provoquant une mauvaise odeur. Les peintures photocatalytiques pour les revêtements antibactériens et autonettoyants des murs des salles d'opération. Les verres et miroirs antibuée, où la caractéristique super-hydrophile du TiO<sub>2</sub> lorsqu'il est éclairé par de la lumière UV est utilisé. Dans ce cas, l'eau se répand rapidement en formant un film uniforme sur la surface au lieu de gouttelettes en évitant les embrassements[26].

### II.7. Les catalyseurs et les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène

Selon Hermann un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique  $\sigma$  varie exponentiellement avec la température T selon l'équation[27] :

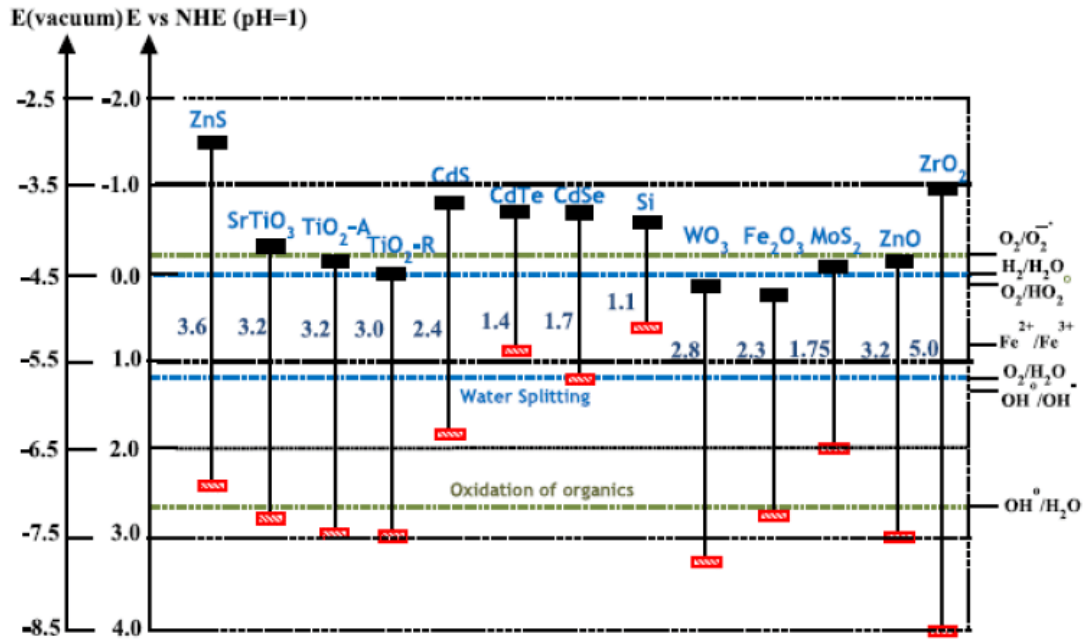
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H_e / RT) \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$\sigma_0$  : facteur pré exponentielle (S.m<sup>-1</sup>)

$\Delta H_e$  : enthalpie de conduction (Kj/mol)

Sur la figure II.3 sont représentés les potentiels redox des bandes de conduction et de valence et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs et les potentiels redox de couples.



**Figure II.3.** Potentiels redox des bandes de conduction et de valence et valeurs des bandes interdites de différents semi-conducteurs à pH 1 et les potentiels redox de couples[28].

Divers semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse hétérogène, on peut citer parmi eux les oxydes tels que ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, etc... et certains sulfures comme ZnS, CdS[29].

Le tableau ci-dessous montre les différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse :

Tableau II.2. Les semi-conducteurs les plus utilisés et leur bandes de gap [30].

Semi-conducteur	Largeur de la band interdite (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.2
ZnO	3.2
WO <sub>3</sub>	2.6
CdS	2.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.1	
CdSe	1.7

Il existe plusieurs matériaux connus pour leur activité photocatalytique dont la plupart sont des oxydes métalliques. Depuis la découverte de son effet photocatalytique par Honda et Fujishima en 1978, le dioxyde de titane est devenu le semi-conducteur le plus utilisé et étudié, car il présente beaucoup d'avantages, Il n'est pas couteux tout en ayant une faible énergie d'activation ( $E_g=3,2$ ) disponible, il est non-toxique et stable [31]. Le TiO<sub>2</sub> existe sous plusieurs formes cristallines selon la température d'élaboration dont les plus courantes sont : l'anatase, le rutile et la brookite[32].

Le TiO<sub>2</sub> s'est avéré le plus approprié pour les applications les plus courantes de la photocatalyse, les applications environnementales. Parce qu'il est biologiquement et chimiquement inerte, résistant à la corrosion chimique et peut travailler à température et pression ambiantes, sans ajout d'espèces chimiques [33].

Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau II.3 [34] :

Tableau II.3. Propriétés du dioxyde de titane.

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
Groupe de l'espèce	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (nm)			
a	0,4587	0,3782	0,9184
b	-	-	0,5447
c	0,2954	0,9502	0,5145
Densité (g/ml)	4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction	2,605- 2,903	2,561-2,488	2,583-2,7

### II.6. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique prometteuse pour la dépollution des eaux usées contenant des polluants organiques non biodégradables, elle présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air comme les traitements biologiques, l'électro-filtrage, etc... En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants ( $O_3$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O_2$ ...) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle, présence d'air humide)...etc[35].

On peut citer d'autres avantages de la photocatalyse hétérogène tel que:

- Minéralisation totale possible : formation de  $H_2O$  et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluant[36].

## **Conclusion**

A la fin de ce chapitre nous avons conclu que la photocatalyse représente un grand nombre d'avantages pour la dégradation et la minéralisation de polluants dans l'eau, elle est adaptée surtout aux faibles débits et aux faibles concentrations. Comme nous avons aussi parlé sur les semi-conducteurs (catalyseurs) utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

### Références bibliographiques

- [1] PALMISANO, G., GARCÍA-LÓPEZ, E., MARCI, G., et al. Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis. *Chemical Communications*, (2010), vol. 46, no 38, p. 7074-7089.
- [2] IBHADON, A-O et FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, (2013), vol. 3, no 1, p. 189-218.
- [3] SCZECHOWSKI, J-G., KOVAL, C-A., et NOBLE, R-D. A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, (1995), vol. 50, no 20, p. 3163-3173.
- [4] HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, (1999), vol. 53, no 1, p. 115-129.
- [5] CHEN, Dingwang, SIVAKUMAR, M., et RAY, Ajay K. Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, (2000), vol. 8, no 5-6, p. 505-550.
- [6] LANDRY CARTER, M. Le traitement d'eaux de détoxification de bois traité par procédés d'oxydation simple et avancée. Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Master. Université de Sherbrooke. (2017).
- [7] AL-RASHEED, R-A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. In : 4th SWCC acquired Experience Symposium held in Jeddah. (2005). p. 1-14.
- [8] ALAHIANE, S., QOURZAL, S., EL OUARDI, M., *et al.* Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>). *J Mater Environ Sci*, (2013), vol. 4, p. 239.
- [9] KEBIR, M. Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T. H.B. (2015).
- [10] Gervasi, J. Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles. Thèse de doctorat. Université de Mons. (2018).

[11]ADJIMI, S. Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils. Thèse de doctorat. L'université de Grenoble. (2012).

[12]CARRE, Gaëlle. Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes: application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants. Thèse de doctorat. université de Strasbourg. (2013).

[13]DJELLABI, R. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. These de doctorat-LMD en Chimie, UniversitéBadji Mokhtar–Annaba, (2015).

[14]LAPLANCHE, A. La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence. La revue trimestrielle du réseau Ecrin, (2005), vol. 60, p. 20.

[15]FOURLOUL, B. Etude comparative de la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B par des matériaux synthétisés différemment. Mémoire de fin d'études de master académique. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. (2019).

[16]MOKHBI, Y. Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution. Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister.UniversitéKasdiMerbah de Ouargla. (2011).

[17] SLEIMAN, M., VILDOZO, D., FERRONATO, C., et al. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. AppliedCatalysis B: Environmental, (2007), vol. 77, no 1-2, p. 1-11.

[18]CHEBLI D .Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas de Setif-1. (2018).

[19]HELALI, S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle(UV-A/UV-B). 2012. Thèse de doctorat. Université de Lyon. (2012).

[20]SIMON, J. C., DAUBY, B., et NONET, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). Revue scientifique des ISILF, (2008), vol. 22, p. 18-20.



[21] HALIMA, C. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de doctorat. Université Mentouri de Constantine. (2013).

[22] KEBIR, M. Procédés hybrides associant l'adsorption et la photocatalyse pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T. H.B. (2015).

[23] BOUKABOUS, H. étude de l'élimination d'un colorant en présence de catalyseurs à base TiO<sub>2</sub> supporté sur un silico-aluminophosphate microporeux. Pour l'obtention de diplôme de Master. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. (2017).

[24] CHERGUI-BOUAFIA, S. et ALLOUNE, R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen, (2007), p. 163-170.

[25] ATOUT, H. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée: Synthèse des matériaux photocatalytiques. 2018. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas de Setif-1. (2018).

[26] NOGUEIRA, Raquel FP, JARDIM, Wilson F., *et al.* Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. Química Nova, (1998).

[27] FILALI, M-S et SASSI, I. La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO<sub>2</sub> fixe sur support. En vue de l'obtention du diplôme de Master en Hydraulique. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2016).

[28] Mr. Elaziouti A. Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran. (2014).

[29] BOUHADOUN, S. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay. (2015).

[30] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, "Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis," in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, ed: Springer, 2017, pp. 19-40.

[31] CHAOUCH RAMDANE, A et BELMIR, C. Préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen. (2019).

[32] SAYAH, I. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Thèse de doctorat. Université Belfort-Montbéliard. (2014).

[33] YASMINA, M, MOURAD, K, MOHAMMED, S Hadj, *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. Energy Procedia, (2014), vol. 50, p. 559-566.

[34] ROMERO, A Manuel J. Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI. (2013).

[35] RAKOTOARISON, A B N. Synthèse de nanoparticule de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) pour la photocatalyse : application à la décomposition des polluants organiques. En vue de l'obtention du diplôme de M aster II. Université d'Antananarivo. (2018).

[36] KALLOUM, S., NASRI, B., GUERBOUZ, M., et al. Étude d'élimination d'une pollution colorante par la photocatalyse hétérogène. Thèse de doctorat. Université Ahmed Draia-Adrar. (2008).

A blue dashed border surrounds the entire page content.

*Chapitre III*  
*Adsorption*

### Introduction

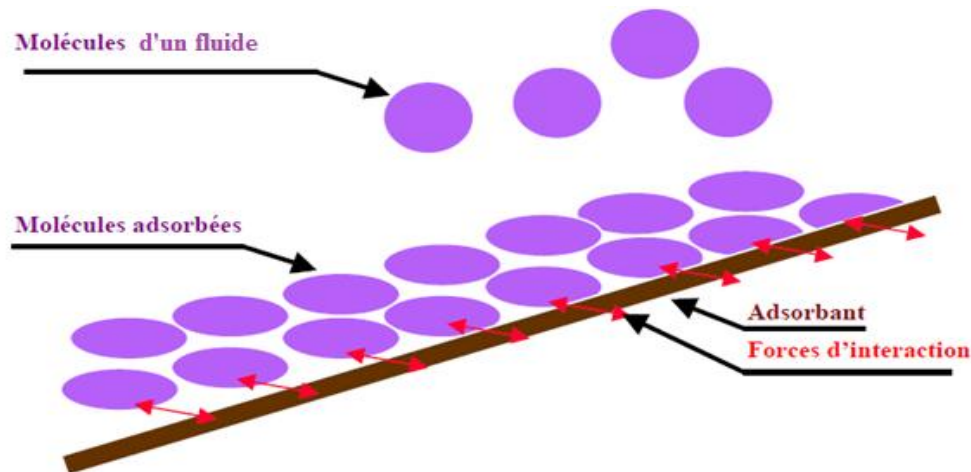
Les rejets de nombreuses industries (plastiques, cosmétique, pharmaceutique, papier et textile) sont lourdement chargés en polluants qui posent un problème esthétique et un impact toxicologique dangereux sur l'environnement [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'une des techniques les plus utilisées dans le traitement des rejets industriels qui est l'adsorption. C'est une technique facile à mettre en œuvre et largement utilisée dans le traitement des eaux usées.

#### III.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant (figure III.1) [2], cette technique consiste à fixer une substance (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) par des affinités physiques ou chimiques.

Dans le domaine du traitement des liquides, ce procédé est utilisé pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Il est également utilisé dans les industries chimiques et pharmaceutiques [3].



*Figure III.1. Schéma descriptif du phénomène d'adsorption [3].*

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont plus souvent de nature électrostatique donc faibles et réversibles, on parle alors de physisorption. Par opposition la chimisorption est un phénomène généralement irréversible qui fixe par des liaisons covalentes l'adsorbat à l'adsorbant [4]:

- **Adsorption physique**

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité, ce type d'adsorption est dû à des forces d'interaction moléculaire (forces Van der Waals) avec une variation d'énergie faible (quelques KJ/mol) [5].

- **Adsorption chimique**

Quand la variation de l'énergie est très importante l'enthalpie d'adsorption peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques (40 KJ/mol à 400Kj/mol est plus) [6]. Dans la chimisorption la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalente.

L'adsorption chimique met en jeu un échange d'électrons entre l'adsorbat et les couches atomiques superficielles de l'adsorbant (elle suppose la formation d'un composé chimique à la surface du solide, comme dans le cas d'une réaction chimique).

Le tableau ci-dessous regroupe quelques critères de distinction entre adsorption physique et chimique :

*Tableau III.1. Distinction entre adsorption physique et chimique[7].*

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

### III.2. Mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention d'adsorption, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption, ce processus se déroule en trois étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale (figure III.2) :

- **Diffusion externe**

Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains, ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

- **Diffusion interne**

Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs, les particules de fluides pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

- **Diffusion de surface**

Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

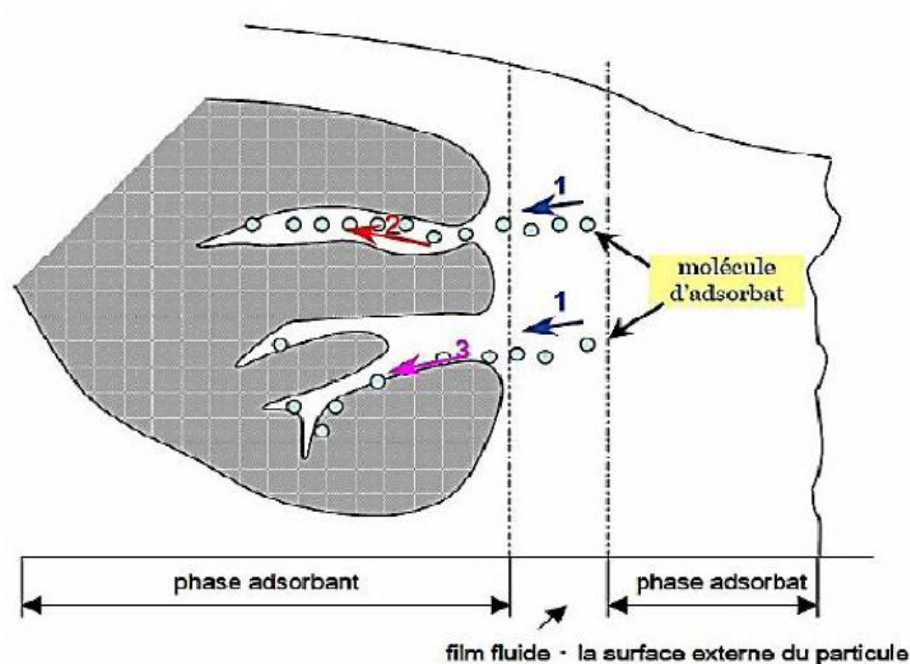


Figure III.2. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

### III.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption sert à la description du processus d'adsorption d'un fluide sur une surface solide jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint.

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Trois modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

- **Modèle cinétique de premier ordre de LAGERGREN**

Lagergren a montré que le taux d'adsorption du soluté sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et de suivi d'une équation de premier ordre, la forme non-linéaire est donnée comme suit :

$$dq/dt = K_{ad}(q_e - q_t)^a \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$q_e$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

$q_t$ : Capacité d'adsorption à l'instant  $t$ .

$K_{ad}$ : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

$a$ : Ordre de la réaction.

Dans le cas où  $a=1$  (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante  $K_{ad}$  à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées, notre équation devient :

$$dq/dt = K_{ad}(q_e - q_t) \quad [8](\text{III.2})$$

L'intégration se fait entre  $t=0$  et  $t$  d'une part et  $q_t=0$  d'autre part, l'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{ad} \cdot t \quad (\text{III.3})$$

Le tracé de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  donne une droite avec la pente égale à  $-K_{ad}$  et l'ordonnée à l'origine donne  $\ln q_e$ .

- **Modèle cinétique de deuxième ordre de LAGERGREN :**

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$dq/dt = K_{ad}(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

L'intégration se fait entre  $t=0$  et  $t$ , on aura l'équation suivante :

$$t/q_t = 1/(K_{ad} \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (\text{III.5})$$

La constante peut être déterminée en traçant la droite  $1/q_e = f(t)$  [9].

- **Modèle cinétique d'Elovich**

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$dq_t/dt = \alpha \exp(\beta q_t) \quad (\text{III.6})$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire suivante :

$$q_t = 1/\beta [\ln(\alpha\beta) + \ln(t)] \quad (\text{III.7})$$

$\alpha$  (mg/g. min) est le taux initial d'adsorption et  $\beta$  (g/mg) est la constante de désorption liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption[10].

#### III.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée [11]. Tracer les isothermes d'adsorption d'un système donné est un moyen permettant de caractériser toutes les propriétés thermodynamiques de la couche 2D sur la surface[12].

Les isothermes d'adsorption peuvent être classés en six types voire (figure III.3).

Les isothermes de type I sont obtenues avec les matériaux microporeux. La faible diversité concernant la taille des pores est à l'origine de la saturation atteinte à une pression relativement faible.

Les isothermes de type II montrent une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée passant d'un remplissage monocouche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isothermes obtenu avec adsorbants non poreux ou macroporeux.

Les isothermes de type III sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elles sont caractérisées par de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.

Les isothermes de type IV sont identiques à celle de type II aux basses pressions. Un palier de saturation est toutefois observé aux pressions élevées. Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants méso poreux. Généralement l'adsorption n'y est pas réversible. et on observe une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption.

Les isothermes de type V sont caractérisées par de faibles interactions adsorbant-adsorbant avec présence d'hystérésis. Elles sont obtenues aussi avec les adsorbants méso poreux.

Les isothermes de type VI sont des isothermes l'adsorption sur une surface quasi uniforme. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.



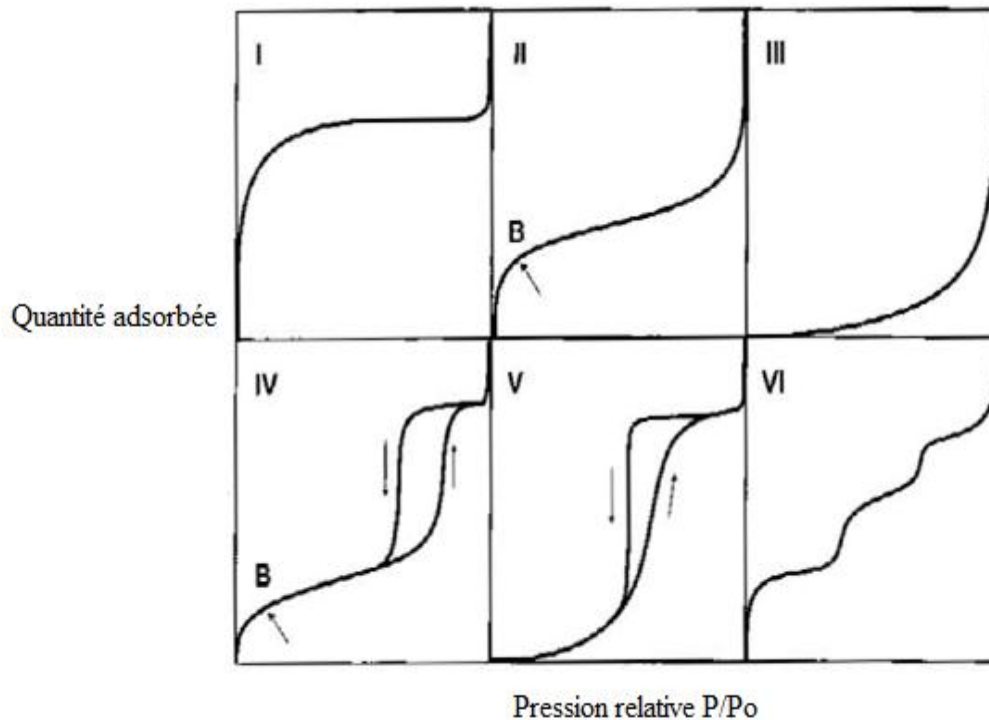


Figure III.3. Isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC[13].

Pour déterminer la quantité adsorbée on utilise différents modèles mathématiques d'isothermes qui sont comme suit :

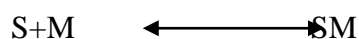
#### III.4.1. Isotherme de LANGMUIR

Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quelque soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.

les sites d'adsorption S, à la surface d'un solide sont occupés par l'adsorbat de la solution M. on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



Ou SM représente l'adsorbat sur un site d'adsorption.

L'équation de LANGMUIR s'écrit sous la forme suivante :

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{III.8})$$

Avec :

$C_e$  : concentration à l'équilibre. Exprimé en (mg/l)

$Q_e$  : quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/l)

$Q_m$  : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimé en (mg/l)

$K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption

L'équation peut également s'écrire sous sa forme linéaire :

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/K_L C_e Q_m) \quad (\text{III.9})$$

#### III.4.2. Isotherme de FREUNDLICH

Selon ce modèle empirique, l'équation décrivant les isothermes de type I s'écrit :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{III.10})$$

Avec :  $K_f$  et  $1/n$  des paramètres caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant et fonctions de la température, ces paramètres sont déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivant :

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (\text{III.11})$$

Ce modèle n'admet pas de valeur maximale pour la capacité d'adsorption contrairement au modèle de Langmuir[14].

#### III.4.3. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement :

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e / Q_m = (RT) / (\Delta Q \cdot \ln K_T \cdot C_e) \quad [\text{15}](\text{III.12})$$

### **III.5.Facteurs influençant l'adsorption**

Les équilibres d'adsorption dépendent non seulement des paramètres de fonctionnement du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Les différents facteurs influençant le phénomène d'adsorption sont:

- Nature de l'adsorbant.
- Nature de l'adsorbat.
- Concentration initiale en polluant.
- pH de la solution.

#### **III.5.1.Nature de l'adsorbant**

Les caractéristiques des adsorbants qui jouent un rôle important au cours d'une opération d'adsorption sont :

- surface spécifique qui est liée à la granulométrie et à la porosité.
- Distribution de tailles des pores.
- Polarité : certains adsorbants présentent une forte polarité électrique, comme le gel de silice ou l'alumine, et adsorbent préférentiellement les corps polaires, d'autres, à faibles polarité comme le charbon actif, adsorbent les corps polaires.

#### **III.5.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration [16].

#### **III.5.3.Concentration initiale**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

#### **III.5.4.pH de solution**

Le pH joue un rôle prédominant dans les processus d'adsorption,et détermine notamment la charge de surface de l'adsorbant et la solubilité des composés organique, il a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des

cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [17].

### **III.6. principaux adsorbants industrielle**

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption a la même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte: résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [18].

#### **III.6.1 Charbons actifs**

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire [19].

#### **III.6.2 Alumines activées**

Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires.

Grace aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de H<sub>2</sub>S) [20].

#### **III.6.3 les zéolithes**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux (naturelle ou synthétique), résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> joints par les atomes d'oxygène qu'il partage [21], cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux.

Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes synthétiques sont développées [22].

### **III.6.4 Gel de silice**

Fabriquée à partir des solutions colloïdales d'acide silicique et employée pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [23].

#### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté l'adsorption comme une des techniques de traitement des fluides et qui a la capacité de fixer les molécules d'un polluant sur sa surface (sites actifs) avec sa capacité d'échange cationique.

Le procédé d'adsorption est une technique, bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, encore pur et en mélange.

**Références bibliographiques**

- [1] FAYOUD, N., YOUNSSI, S. Alami, T, S., et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on woodashes). *J. Mater. Environ. Sci.*, (2015), vol. 11, p. 3295-3306.
- [2] KHELIFAOUI, N. Etude de l'adsorption d'un solvant organique par un matériau alumineux silicate de la ville de Sig.
- [3] ETTLILI, N. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. (2008).
- [4] MARSTEAU, S. Traitement des composés organiques volatils dans le secteur des industries graphiques. Les Cahiers de notes documentaires-Institut national de sécurité, (2005), vol. 199, p. 55-64.
- [5] MOUTON – CHAZEL, V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide –gaz par l'étude du phénomène de polarisation. THESE de doctorat. Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc. (1994).
- [6] YOUNG, D M. CROWELL, A D. Physical adsorption of gases. (1962).
- [7] YAHIAOUI, N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, Hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. (2012).
- [8] BAGHRICHE, O. Contribution de méthodes destructives (Photolyse et POA's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. (2005).
- [9] BELAID, K. KACHA, S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 24, no 2, p. 131-144. (2011).
- [10] TRIFI, I M. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat. (2012).
- [11] KLOUTSE AYEVIDE, F. Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières. (2015).

[12] GUESMI, H. Etude expérimentale et théorique des mécanismes d'adsorption/désorption de l'antimoine sur une surface de silicium(111). Thèse de doctorat. (2005).

[13] BABAA, M R. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1. (2004).

[14] PASCAUD, P. Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse: étude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. (2012).

[15] KAVITHA, D. et NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresourcetechnology*, (2007), vol. 98, no 1, p. 14-21.

[16] Allinger et al, Chimie organique : T1, T2, T3, Edition McGraw Hill, (1979).

[17] Benjama, A. Thèse de Magister, Université d'Alger, Algérie (1981).

[18] GUIVARCH, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne-la-Vallée. (2004).

[19] Parker, L M., Milestone, N.B. Newman, R.H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202. [20] Anabuki, H., Mayata, S. *Eur. Patent*, 611(1982) 75.

[21] Brecket Donald W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use.* ohn. Wiley& Sons, New-York. (1974).

[22] SANTOS, V. Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques. THESE de doctorat. Université de Poitiers.

[23] Intorre, B I., Martell, A E, *Chem, J Am. Soc.* 82 (1960) 358.

# *Chapitre IV*

## *Synthèse Bibliographique*



### **IV.1.Synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène du métronidazole**

Aoudjit et al [1], ont synthétisé des matériaux mésoporeux type hydroxydes doubles lamellaires qu'ils ont testé afin d'évaluer son pouvoir d'élimination des polluants organiques en faisant la dégradation photocatalytique en batch de métronidazole. Les résultats expérimentaux permettent de constater que la dégradation photocatalytique obéit au modèle cinétique de 1er ordre de Langmuir-Hinshelwood. Les paramètres qui influent le processus d'élimination sont la dose de photocatalyseur, le pH de la solution et la concentration initiale de métronidazole.

Ranjith et al [2], ont synthétisé le  $\text{Bi}_2\text{WO}_5$ -cds pour la dégradation photocatalytique de métronidazole en choisissant la lumière visible comme source d'irradiation, ils ont conclu que le photocatalyseur était capable d'éliminer 92% de métronidazole à une durée de 100 min d'irradiation avec une masse de 0.1 mg de photocatalyseur.

Ding et al [3], ont mené une étude sur la photodégradation de métronidazole, en présence de Ag/ZnO et AgI/ZnO dans 100 ml de solution à un temps de 30 min, à un pH optimum de 8 et une dose de photocatalyseur de 0.5 mg/l. Les rendements d'élimination obtenus sont 53% pour AgI/ZnO.

Tran et al [4], ont mené une étude sur l'élimination de métronidazole par dégradation photocatalytique sous les rayons UV avec une lampe UV de 100 W en présence de  $\text{TiO}_2$  et ZnO comme photocatalyseurs. Les rendements d'élimination obtenus sont 86.1% pour le  $\text{TiO}_2$  et 60.32% pour le ZnO dans les conditions opératoires optimales suivantes : pH=6, dose de photocatalyseur 1.5 g/l et temps de réaction de 60 min.

Lors d'une étude relative à l'élimination de métronidazole sur le  $\text{TiO}_2$  imprégnés sur l'oxyde de graphène sous l'irradiation visible, Bashiri et al [5], ont un meilleur rendement d'élimination avec les conditions optimums, masse de photocatalyseur 0.75 g, pH=4 et concentration initiale de métronidazole de 20 mg/l.

LUO et al [6], ont montré que la dégradation photocatalytique de métronidazole sur le matériau BiOCl donne un rendement d'élimination de 98.3%, à un pH égale à 3, une concentration initiale de métronidazole de 5 mg/l, et une dose de photocatalyseur de 2.5 g/l.

Les résultats de travail de Farzadkia et al [7], sur la photocatalyse hétérogène de métronidazole sur les particules de  $\text{TiO}_2$  en présence de la lumière UV montrent que l'efficacité de photodégradation est de 100% en présence de 0.5 g/l de photocatalyse.

El-Sayed et al [8], ont étudié l'élimination de métronidazole sur l'oxyde de cuivre en présence d'une lampe UV à 15 W. Les conditions opératoires optimum sont la dose de photocatalyseur de 0.1 g/l et la concentration initiale de métronidazole est de 10 mg/l.

Zhao et al [9], ont trouvé un rendement d'élimination de métronidazole de 80% avec une durée d'irradiation de 60 min avec une lampe UV. Les conditions opératoires sont, la concentration initiale de métronidazole de 10 mg/l, la dose de photocatalyseur initiale est de 0.05 g/l et le catalyseur utilisé est le  $C_3N_3/CO_3O_4$ .

La dégradation photocatalytique de métronidazole d'une concentration de 10 mg/l sur le  $TiO_2$  imprégnés sur le céramica été l'objet de l'étude réalisée Ahatau et al [10]. Le résultat d'élimination obtenu est de 95.32%.

### **IV.2.Synthèse bibliographique sur l'adsorption du métronidazole**

Habibi et al [11], se sont intéressés à l'utilisation de la palygorskite pour éliminer le métronidazole. Les essais ont montré que le pH optimal est de 4 et la quantité d'adsorbant optimum est de 0.1 g.

L'isotherme d'équilibre est bien décrite par l'équation de Freundlich et la cinétique d'élimination est d'ordre 2.

Noori. Sepehr et al [12], ont étudié l'élimination de métronidazole sur le matériau Mg/Al-hydroxyles doubles lamellaires. Un optimum d'adsorption de 48.6% est obtenu à un pH de 9 pour un temps d'équilibre de 120 min. L'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Langmuir.

Une étude a été menée par Nouh et al [13], sur l'adsorption de métronidazole sur la polyaniline. Un rendement d'adsorption de 75% a été obtenu pour les conditions optimums suivantes, pH de la solution est égal à 10, dose d'adsorption est de 0.5 g/l et concentration initiale de métronidazole est de 10 mg/l.

Azarpira et al [14], ont synthétisé un matériau nanotube qu'ils ont testé afin d'évaluer son pouvoir d'adsorption en faisant l'étude cinétique en statique de métronidazole. Les résultats expérimentaux permettent de constater que l'adsorption obéit au model de Langmuir. Différents paramètres ont été étudiés : pH, concentration initiale en métronidazole, température, et masse d'adsorbant.

Nasseh et al [15], ont synthétisé des matériaux nanocomposites  $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{CuS}$  qu'ils ont testé sur l'élimination de métronidazole par adsorption. Le rendement d'élimination atteint 56.15% à un temps d'équilibre de 180 min.

Les travaux de Malakootian et al [16], ont montré que la fixation de métronidazole sur  $\text{COFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$  est favorisée par un pH 8, dose d'adsorbant de 450 mg/l, et une concentration initiale de métronidazole de 22.35 mg/l.

Balarak et al [17], ont étudié l'élimination de métronidazole sur les oxydes de graphène. Une capacité d'adsorption optimum de 72 mg/l est obtenue avec la concentration initiale de 200 mg/l à un temps d'équilibre de 150 min.

Belhassen et al [18], ont mené une étude sur l'adsorption de métronidazole sur le charbon actif, en présence masse d'adsorbant de 0.5 g dans 50 ml de solution à un temps d'équilibre de 30 min. L'adsorption obéit au modèle de Langmuir et la cinétique de 1ere ordre.

Asgari et al [19], ont utilisé le matériau  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{chitosan}$  pour l'élimination de métronidazole. La réaction d'adsorption suit la cinétique de 2eme ordre, l'isotherme de Freundlich et le mieux adapté pour décrire l'équilibre de la réaction.

Les paramètres optimums sont : une dose d'adsorbant de 2 g/l, pH égale à 2, une concentration initiale de métronidazole de 10 mg/l et un temps d'équilibre de 90 min.

### **Références bibliographiques**

- [1] Farid Aoudjit, Fouzia Touahra, Lamine Aoudjit, OuizaCherifi, DjamillaHalliche. Efficient solar heterogeneous photocatalytic degradation of metronidazole usingheterojunction semiconductors hybrid nanocomposite, layered double hydroxides. *Water Science and Technology* (2020): 519.
- [2]RanjithRajendran, KrishnakumarVaradharajan, VenkatesanJayaraman, BoobasSingaram&JayaprakashJeyaram. Photocatalytic degradation of metronidazole and methylene blue by PVA-assisted Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-CdSnanocomposite film under visible light irradiation. *Applied Nanoscience* 8, 61–78 (2018).
- [3] Chao Ding, Kun Fu, Yishuai Pan, Jia Liu, Huiping Deng and Jun ShiComparison of Ag and AgI-Modified ZnOasHeterogeneousPhotocatalysts for Simulated SunlightDrivenPhotodegradation of Metronidazole. *Catalysts* (2020), 10, 1097.
- [4] M. Tran, Chun-Chieh Fu, R. JuangRemoval of metronidazole by TiO<sub>2</sub> and ZnOphotocatalysis: a comprehensive comparison of process optimization and transformation products. *Environmental Science and Pollution Research*. 25, 28285–28295 (2018).
- [5] Bashiri, F. and Khezri, S.M. and Kalantary, R.R. and Kakavandi, B. Enhanced photocatalytic degradation of metronidazole by TiO<sub>2</sub> decorated on magnetic reduced graphene oxide: Characterization, optimization and reaction mechanism studies. *Molecular Liquids*, 314.
- [6] LUO Wei, FENG Xiao-qing, HUANG Ying, XIE Hong-jie, SONG Xiong-wei, XU Zi-song, HUANG Wen-yu. Photocatalytic degradation of metronidazole using flower-like BiOCl prepared by microwave hydrothermal method. *CHINA ENVIRONMENTAL SCIENCECE* » (2020), 40(4): 1545-1554
- [7] Mahdi Farzadkia1 ,EdrisBazrafshan , Ali Esrafil, Jae-Kyu Yang and Mehdi Shirzad-Siboni. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO<sub>2</sub> nanoparticles . *Journal of Environmental Health Science & Engineering* (2015) 13:35.
- [8] G. O. El-Sayed, H. A. Dessouki , H. S. Jahin and S. S. Ibrahiem. Photocatalytic Degradation of Metronidazole in Aqueous Solutions by Copper oxide nanoparticles. *Journal of Basic and Environmental Sciences* 1 (2014) 102 – 110

[9] Zhao, Z., Fan, J., Deng, X. & Liu, J. (2019) One-step synthesis of phosphorus-doped g-368 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dots from vitamin B12 with enhanced visible-light photocatalytic activity for metronidazole degradation. *Chemical Engineering Journal* 360, 1517–1529.

[10] Khataee, A. R., Fathinia, M. & Joo, S. W. (2013) Simultaneous monitoring of photocatalysis of three pharmaceuticals by immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Chemometric assessment, intermediates identification and ecotoxicological evaluation. *Spectrochim Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 112, 33–45.

[11] Abderrahman Habibia, Lala Setti Belarouia, b,\*, Abdelkader Bengueddacha, Alberto López Galindo c, Claro Ignacio Sainz Díaz c, Aránzazu Peña. Adsorption of metronidazole and spiramycin by an Algerian palygorskite. Effect of modification with tin. *Microporous and Mesoporous Materials* 268 (2018) 293-302.

[12] Mohammad Noori Sepehr a, Tariq J. Al-Musawi b, Esmail Ghahramani c, Hossein Kazemian d, Mansur Zarrabi. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* 10, 5, 2017, 611-623.

[13] Nouh Aarab, Mohamed Laabd, Mohammed Bazzaoui et Abdallah Albourine. Elimination d'un médicament, le métronidazole, par adsorption sur la polyaniline (Elimination of a medication, the metronidazole, by adsorption on the polyaniline). *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (5) (2015) 1234-1242.

[14] Hossein Azarpirani<sup>1</sup>, Yousef Mahdavi<sup>2</sup>, Omid Khaleghi<sup>3</sup> and Davoud Balarak<sup>4</sup>. Thermodynamic Studies on the Removal of Metronidazole Antibiotic by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Der Pharmacia Lettre*, 2016, 8 (11):107-113.

[15] Negin Nasseh<sup>a</sup>, Behnam Barikbin<sup>b</sup>, Lobat Taghavi<sup>a</sup>, Mohammad Ali Nasser. Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). *Composites Part B: Engineering* Volume 159, 2019, 146-156.

[16] Mohammad Malakootiana, b, Alireza Nasiria, Hakimeh Mahdizadeh. Metronidazole adsorption on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon@chitosan as a new magnetic biocomposite: modelling, analysis, and optimization by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 164 (2019) 215–227

[17] Davoud Balarak<sup>1</sup>, FerdosKord Mostafapour<sup>1</sup>, Hossein Azarpira<sup>2</sup>, Ali Joghataei. Mechanisms and Equilibrium Studies of Sorption of Metronidazole Using Graphene Oxide. *Journal of Pharmaceutical Research International* 19(4): 1-9, 2017.

[18] HabibiBelhassen 1,\* , IbtissemGhorbel-Abid 1,2 and Lahsini Rim. Removal of metronidazole from aqueous solution using activated carbon. *European Journal of Chemistry* 8 (3) (2017) 310-313.

[19]EsrafilAsgariAmirSheikhmohammadiJaberYeganeh. Application of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *International Journal of BiologicalMacromolecules*164, (2020), 694-706.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

La pollution des eaux et des sols causée accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques constitue une source de dégradation de l'environnement. Parmi les polluants chimiques on trouve les produits pharmaceutiques, leurs présences dans les eaux environnementales est une préoccupation, car les contaminants antibiotiques pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

Ces dernières années l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption et photocatalyse hétérogène s'avère être très efficace pour la dégradation des polluants émergent et une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux à cause de la simplicité et la rapidité de ce procédé.

L'efficacité du procédé d'adsorption peut dépasser 50%, citons par exemple l'étude menée par Nouh et al. sur l'adsorption de métronidazole sur la polyaniline. Un rendement d'adsorption de 75% a été obtenu. Par contre L'efficacité de procédé de photocatalyse hétérogène de métronidazole peut atteindre un rendement d'élimination de 100%. Comme dans le cas du travail effectué par Farzadkia et al. sur la photocatalyse hétérogène de ce polluant pharmaceutique sur les particules de TiO<sub>2</sub> en présence de la lumière UV qui a atteint une efficacité de 100% en présence de 0.5 g/l de photocatalyse.

En perspectives, nous proposons :

- D'envisager des essais d'adsorption et de photocatalyse sur des solutions synthétique et sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux ou bien des rejets industriels.
- Optimiser les paramètres opératoires des procédés d'adsorption et de photocatalyse à savoir : dose photocatalyseur, concentration initiale de polluant, pH de la solution et température.
- Tester différents matériaux dans l'adsorption et la photocatalyse de métronidazole
- Couplage de procédé d'adsorption et de photocatalyse hétérogène.
- Investigation de la faisabilité du traitement en mode continu.
- Investigation de la faisabilité d'utilisation des rayons solaire comme source lumineuse dans la photocatalyse hétérogène.



## *Résumé*

Ces dernières années la pollution par les produits pharmaceutiques a causé divers types de répercussions nuisibles et significatives sur l'environnement, la santé humaine et les services écosystématique. Pour remédier à cette pollution, on utilise deux méthodes de traitement qui sont la photocatalyse hétérogène et l'adsorption.

La photocatalyse hétérogène est une technique prometteuse pour la dépollution des eaux usées, elle peut être réalisée à température ambiante et ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants. L'adsorption est une technique facile à mettre en œuvre et largement utilisée dans le traitement des eaux usées, elle peut être appliquée au traitement des sources à faibles débits et aux faibles concentrations. Ces deux procédés peuvent apporter des réponses aux exigences réglementaires pour l'environnement.

**Mots clés :** adsorption, pollution, photocatalyse, métronidazole, eau usée

## *Abstract*

In recent years, pollution from pharmaceuticals has caused various types of significant adverse impacts on the environment, human health and ecosystem services. To remedy this pollution, two treatment methods are used: heterogeneous photocatalysis and adsorption.

Heterogeneous photocatalysis is a promising technique for wastewater remediation, it can be carried out at room temperature and does not require the addition of oxidizing chemicals. Adsorption is an easy to implement and widely used technique in wastewater treatment, it can be applied to the treatment of sources with low flow rates and low concentrations. Both processes can provide answers to environmental regulatory requirements.

**Keywords:** adsorption, pollution, photocatalysis, metronidazole, wastewater

## *ملخص*

في السنوات الأخيرة، تسبب التلوث الناجم عن المستحضرات الصيدلانية في أنواع مختلفة من التأثيرات الضارة والخطيرة على البيئة وصحة الإنسان وخدمات النظام البيئي. لعلاج هذا التلوث، يتم استخدام طريقتين للعلاج، وهما التحفيز الضوئي غير المتجانس و الامتزاز.

التحفيز الضوئي غير المتجانس هو تقنية واعدة لإزالة التلوث من مياه الصرف الصحي، ويمكن إجراؤه في درجة حرارة الغرفة ولا يتطلب إضافة عوامل كيميائية مؤكسدة. الامتزاز هي تقنية سهلة التنفيذ تستخدم على نطاق واسع في معالجة مياه الصرف الصحي، ويمكن تطبيقها على معالجة المصادر ذات معدلات التدفق المنخفضة والتركيزات المنخفضة. يمكن أن توفر هاتان العمليتان إجابات للمتطلبات التنظيمية للبيئة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التلوث، التحفيز الضوئي، ميترونيدازول، مياه الصرف.