



# Mémoire de Master

Présenté au

Département : Chimie

Domaine : SM

Filière : chimie

Spécialité : chimie de l'environnement

Réalisé par :

Taileb Ilhem

Et

Semmar Amina

## Thème

*Traitement des eaux de rejet industriel par photo  
catalyse solaire en présence de ZnO*

Soutenu le: 02 /07/2023

Devant la commission composée de :

|                     |       |              |              |
|---------------------|-------|--------------|--------------|
| Mme Halem Zohra     | M.C.A | Univ. Bouira | Président    |
| Mr Aoujit Lamine    | M.R.A | UDES         | Rapporteur   |
| Mme Mansouri Sadia  | M.C.B | Univ. Bouira | Examinatrice |
| Mr Berriche Lakhdar | M.C.B | Univ. Bouira | Examinateur  |

## *Dédicace*

*J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail qui ne serai pas réalisé  
sans l'aide d'Allah le tout puissant*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est  
sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère*

*A mon père, école de mon enfance, qu'a été mon ombre durant  
toutes mes années d'étude, et qui a veillé tout au long de ma vie à  
m'encourager.*

*A mon frère et ma chère sœur,*

*A celui qui est tout le temps proche de moi, celui qui prend mon  
main et touche mon cœur A tous ceux qui me sont chère*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*

*Ilhem*

---

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mon père Nourredine*

*Et ma mère Nadia qui m'ont soutenu et*

*Encouragé durant ces années d'études.*

*A ma grande sœur samar*

*A ma petite sœur bouchra*

*Qui m'ont toujours supporté tout au long de*

*Mon parcours.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours Encouragé.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Amina*

---

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous tenons à remercier  
ALLAH, tout puissant, qui nous aide et que  
nous ont donné la force et la santé pour  
accomplir ce Modest travail.*

*Nous tenons ensuite à remercier notre  
encadreur AOUDJIT Lamine qui nous a  
encadré et guidé avec disponibilité et beaucoup  
de gentillesse.*

*Nous remercions chaleureusement  
notre Co-encadreur monsieur BERRICHE  
Lakhdar pour tous ses efforts et pour son  
soutien et sa guidance tout au long de ce projet d'étude.*

*Nous remercions aussi les membres de jury madame Halem Zohra et  
madame Mansouri Sadia pour l'examen de notre travail, et les  
remarques et les conseils.*

*A la fin nous remercions tout le corps professionnel au  
sein du laboratoire de chimie à l'université de BOUIRA*

*pour leur soutien .*

*Ilhem et Amina*

## Résumé

Dans le but d'améliorer le domaine de traitement des eaux usées industrielles, une nouvelle méthode plus écologique a été mise en place, la photocatalyse hétérogène. Comme une source de lumière on a utilisé les rayonnements solaires et comme un catalyseur ZnO. Pour déterminer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène à l'élimination des polluants, plusieurs paramètres physico-chimiques seront mesurés avant et après le traitement. Tous les valeurs des paramètres diminuent durant et après le traitement, en particulier les métaux lourds.

## Abstract

In order to improve the field of industrial wastewater treatment, a new more ecological method has been implemented, heterogeneous photocatalysis. As a light source we used solar radiation and as a catalyst ZnO. To determine the effectiveness of heterogeneous photocatalysis in the elimination of pollutants, several physico-chemical parameters will be measured before and after the treatment. All parameter values decrease during and after treatment, especially heavy metals.

## ملخص

من اجل تحسين مجال معالجة مياه الصرف الصناعي، تم اللجوء الى طريقة جديدة أكثر بيئية، ألا وهي التحفيز الضوئي الغير متجانس. كمصدر للضوء استعملنا أشعة الشمس و كعامل حفاز استخدمنا اوكسيد الزنك. لتحديد فعالية هذه الطريقة في التخلص من الملوثات الموجودة في المياه قمنا بقياس مجموعة من المعايير الفيزيائية والكيميائية للعينات قبل وبعد المعالجة. في النهاية كل قيم هذه المعايير انخفضت بشكل ملحوظ خاصة المعادن الثقيلة.

## Table des Matières

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Remerciements .....        | I    |
| Résumé .....               | II   |
| Table des Matières .....   | III  |
| Liste des Figures.....     | VI   |
| Liste des Tableaux.....    | VIII |
| Liste des abréviation..... | IX   |

### **Introduction Générale 1**

### **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

|   |    |
|---|----|
| I. Généralités sur les eaux usées .....                                     | 3  |
| I.1 Pollution de l'eau.....   | 3  |
| I.2 Les eaux usées .....  | 4  |
| I.3 Composition des eaux usées .....  | 4  |
| I.4 Caractéristiques des eaux usées .....                                   | 5  |
| I.5 Paramètre physico-chimique et biologique d'eau usée .....               | 5  |
| I.5.1 Paramètres organoleptiques .....                                      | 5  |
| I.5.2 Paramètres physiques .....  | 5  |
| I.5.3 Paramètres chimiques .....  | 6  |
| I.5.4 Paramètres biologiques .....  | 7  |
| I.6 Traitement des eaux usées industrielles .....                           | 8  |
| I.6.1 Traitement primaire .....   | 8  |
| I.6.2 Traitement secondaire .....   | 8  |
| I.6.3 Traitements tertiaires .....  | 8  |
| I.7 La photocatalyse .....  | 8  |
| I.8 La photocatalyse hétérogène.....  | 8  |
| I.9 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène .....                          | 8  |
| I.10 Différentes grandeurs influençant la dégradation potocatalytique ..... | 10 |
| I.11 Le catalyseur .....  | 11 |
| I.12 Oxyde de zinc ZnO .....  | 11 |

|  |    |
|--|----|
| I.13 Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse ..... | 13 |
|--|----|

## **Chapitre II : Matériel et méthodes expérimentales**

|   |    |
|---|----|
| II.1 Introduction .....   | 14 |
| II.2 Echantillonnage .....  | 14 |
| II.2.1 Source des eaux usées .....                                  | 15 |
| II.2.2 Prélèvement .....  | 15 |
| II.2.3 Conditions de conservation d'échantillons prélevées .....    | 15 |
| II.3 Expériences photocatalytique .....                             | 15 |
| II.3.1 Les produits chimiques .....                                 | 15 |
| II.3.2 Dispositif expérimentale .....                               | 16 |
| II.4 Analyse des paramètres physico-chimiques .....                 | 17 |
| II.4.1 Mesure du pH .....   | 17 |
| II.4.2 La conductivité électrique .....                             | 18 |
| II.4.3 La turbidité .....   | 19 |
| II.4.4 Détermination de la demande chimique en oxygène DCO .....    | 20 |
| II.4.5 Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO ..... | 20 |
| II.4.6 Détermination du carbone organique total .....               | 22 |
| II.4.7 Dosage des chlorures par la volumétrie.....                  | 23 |
| II.4.8 Analyse des métaux lourds par absorption atomique .....      | 24 |
| II.4.9 Détermination des matières en suspension (MES) .....         | 24 |

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introduction .....                           | 26 |
| III.2 Résultats d'analyses physico-chimiques ..... | 26 |
| III.2.1 Effet de Potentiel Hydrique pH .....       | 26 |
| III.2.2 Effet de la conductivité électrique .....  | 26 |
| III.2.3 Effet de la turbidité .....                | 27 |
| III.2.4 Effet de la masse du catalyseur .....      | 28 |

|   |           |
|---|-----------|
| III.2.5 La demande chimique en oxygène (DCO) .....  | 29        |
| III.2.6 La demande biochimique en oxygène DBO <sub>5</sub> .....                                      | 30        |
| III.2.7 Les matières en suspension MES .....  | 31        |
| III.2.8 Effet de la photolyse sur le COT .....  | 31        |
| III.2.8.1 Comparaison entre les valeurs de COT obtenues par la photocatalyse et la<br>photolyse ..... | 32        |
| III.2.8.1 Effet de la masse de ZnO sur le COT par photocatalyse .....                                 | 32        |
| III.2.9 Détermination de la teneur en Chlorures Cl <sup>-</sup> .....                                 | 33        |
| III.2.10 Détermination du pourcentage des hydrocarbures totaux (HC).....                              | 34        |
| III.2.11 Le taux de métaux lourds dans les eaux usées .....   | 35        |
| III.2.12 Détermination de la teneur en ion nitrite .....  | 35        |
| III.2.13 Autre paramètres physico-chimiques .....   | 36        |
| III.2.13.1 Détermination de taux de cyanure .....   | 36        |
| III.2.13.1 Phénol.....  | 37        |
| <b>Conclusion Générale</b>  | <b>38</b> |
| <b>Références</b>   | <b>39</b> |

# *Listes Des figures*

**Figure (I.1) :** Pollution par les rejets des eaux usées.

**Figure (I.2) :** Principales caractéristiques des eaux usées.

**Figure (I.3) :** Diagramme énergétique de transition électroniques.

**Figure (I.4) :** poudre de ZnO.

**Figure (I.5) :** Structure cristalline de ZnO hexagonale.

**Figure (I.6) :** Structure cristalline de ZnO cubique.

**Figure (I.7) :** Structure cristalline de ZnO Rock-Salt.

**Figure (II.1) :** Procédées de traitement de rejets industriels.

**Figure (II-2) :** Le montage expérimental utilisé.

**Figure (II-3) :** Image d'un pH mètre de type InoLab pH 7310.

**Figure (II-4) :** Image d'un conductimètre de type cond 3110.

**Figure (II-5) :** Image d'un turbidimètre de type HANNA, HI93703.

**Figure (II-6) :** a- Thermo réacteur, b- Spectrophotomètre.

**Figure (II-7) :** Réspiromètre de WURBURG.

**Figure (II-8) :** Spectrométrie infrarouge.

**Figure (II-9) :** Dosage des chlorures.

**Figure (II-10) :** Spectromètre ICP 8000 DV.

**Figure (III.1) :** Représentation schématique d'un échantillon avant et après le traitement .

**Figure (III. 2) :** Variation de la turbidité en fonction de la masse de catalyseur ZnO.

**Figure (III.3) :** Variation de la DCO avant et après le traitement.

**Figure (III. 4) :** Variation de COT en fonction de temps.

**Figure (III. 5) :** Variation de COT en fonction de la masse de ZnO.

**Figure (III. 6) :** Variation de [HC] en fonction de la masse ZnO.

**Figure (III.7) :** Représentation de changement de couleur avant et après la photocatalyse.

# *Listes Des Tableaux*

**Tableau (I.1) :** Valeur de rapport DCO/DBO.

**Tableau (I.2) :** Différentes grandeurs influençant la dégradation photocatalytique.

**Tableau (I.3) :** Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse.

**Tableau (II.1) :** propriétés physico-chimiques de ZnO.

**Tableau (II .2) :** Préparation de mélanges (eau usée/ ZnO).

**Tableau (II.3) :** Plages des concentrations.

**Tableau (III.1) :** Résultats d'analyses de pH.

**Tableau (III.2) :** Valeurs de la conductivité électrique.

**Tableau (III.3) :** Valeurs de la conductivité électrique.

**Tableau (III .4) :** Résultats d'analyses du DCO.

**Tableau (III .5) :** Les résultats des analyses du DBO<sub>5</sub>.

**Tableau (III .6) :** Les résultats des analyses du matière en suspension.

**Tableau (III.7) :** Résultats d'analyses du COT par photolyse.

**Tableau (III.8) :** Valeur de COT en fonction de la masse de ZnO.

**Tableau (III. 9) :** Teneur en chlorure.

**Tableau (III .10) :** Valeur des hydrocarbures totaux (HC).

**Tableau (III .11) :** Valeurs de concentrations des métaux lourds.

**Tableau ( III. 12) :** les résultats d'analyses des nitrites, nitrates, phosphates et sulfates.

**Tableau (III .13) :** Concentrations de cyanure.

**Tableau ( III. 14) :** Résultats des analyses du Phénol.

## *Liste des abréviations*

- T** : Température.
- pH** : Potentiel d'Hydrogène.
- C°** : Degré Celsius.
- CE** : Conductivité électrique.
- NTU** : Nephelometric Turbidity Unit.
- MES** : Matière en suspension.
- MVS** : Matière volatiles en suspension.
- MMS** : Matière minéral en suspension.
- DBO** : Demande biochimique en oxygène.
- DCO** : Demande chimique en oxygène.
- COT** : Carbone organique total.
- CT** : Carbone total.
- CI** : Carbone inorganique.
- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** : Nitrites.
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** : Nitrates.
- STEP** : Station d'épuration des eaux usées.
- ZnO** : Oxyde de zinc.
- TiO<sub>2</sub>** : Oxyde de titane.
- Cl<sup>-</sup>** : Chlorure
- HC** : Hydrocarbures totaux.
- Cu** : Cuivre.
- Zn** : Zinc.
- CN** : Cyanure.
- Pb** : Plomb.
- Pd** : palladium.

**Mn** : Manganèse.

**Fe** : Fer.

**Cr** : Chrome.

**Cd** : Cadmium.

**N** : Normalité de la solution de Nitrate d'argent.

**M** : Masse atomique du chlore en (mg)

**m1** : La masse du filtre vide (mg).

**m2** : La masse du filtre plein (mg).

**UV** : Ultra-Violet.

**BV** : Bande de valence.

**BC** : Bande de conduction.

**E g** : Energie de la bande gap.

**E c** : Energie de la bande de conduction.

**Ev** : Energie de la bande de conduction.

# Introduction Générale

L'eau est une ressource très importante pour la vie sur terre, elle entre dans différents usages comme les activités domestiques, agricoles ou bien industrielles. A cause de ces activités l'eau est soumise à différents types de pollution. Le développement industriel est une des très importantes causes de contamination qui rendent l'eau dangereuse pour la consommation ou le rejet, pour cela l'industrie est obligée de traiter ces eaux avant de les rejeter dans l'environnement [1].

Dans le domaine du traitement des eaux usées, diverses technologies ont été utilisées pour éliminer les polluants. Cependant, ces procédés généralement sont pas très efficaces et génèrent des déchets secondaires nécessitant un traitement supplémentaire. En effet, des nouvelles recherches sont consacrées pour ce domaine, parmi ces dernières les procédés d'oxydation avancés (POA). Une technologie basée sur la production d'espèces oxydantes très réactives comme le radical hydroxyle, pour dégrader les polluants [2].

La photocatalyse hétérogène est l'un de ces POA, la qualification hétérogène signifie que le catalyseur est solide tandis que le milieu réactionnel peut être soit gazeux, soit liquide. La photocatalyse hétérogène est une réaction basée sur l'activation d'un semi-conducteur par la radiation lumineuse. Cette méthode s'inscrit dans une perspective de développement durable, car elle utilise, la lumière naturelle (lumière du soleil) pour la réaction de la dépollution [3].

Notre objectif est de proposer une méthode de traitement des échantillons de l'eau de rejet industriel, par photocatalyse hétérogène à l'aide d'un semi-conducteur ZnO.

Pour cela, notre travail a été réparti en trois chapitres

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les eaux usées et leurs catégories, leurs traitements et leurs paramètres physico-chimiques et biologiques, ensuite un résumé sur la photocatalyse hétérogène et le semi-conducteur ZnO.

Le deuxième chapitre représente tout le matériel et la méthode utilisés durant la partie expérimentale de ce travail.

Le troisième chapitre comporte les résultats obtenus via les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans l'étude et leur discussion.

A la fin nous terminons par une conclusion générale sur les points les plus importants de ce travail.

# Chapitre I:

## Synthèse bibliographique

---

### I. Généralités sur les eaux usées :

#### I.1 Introduction :

La pollution de l'eau est se considère comme une altération de sa qualité ; en raison de changement de ses propriétés .La pollution peut être induite dans la nature elle-même , mais la plupart du temps, elle causée par les action humaines [4].

#### I.2 Les eaux usées :

Les eaux usées sont toutes les eaux de l'activité domestique, agricole et industrielle chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement [5,6].



**Figure I.1** : Pollution lie ou des eaux usées

### **I.3 Les types des eaux usées :**

On distingue trois famille :

#### **a. L'eau usées domestiques**

Ce sont les eaux utilisées par les gens pour des besoins domestiques [7]. Elles se composent :

- Des eaux cuisine
- Des eaux de buanderie
- Des eaux de salle de bains
- Des eaux de vannes [7].

#### **b. Les eaux usées industrielles**

Ce sont essentiellement les eaux pollués par les industries des usines dont la composition est différente est comme suit [7].

- Matières radioactives (centres nucléaires ; traitement des déchets radioactifs ...).
- Sels métalliques (traitement de surface ; métallurgie ...).
- Matières organiques et graisses (industries agroalimentaires ...).
- Acide ; bases ; produits chimiques divers (industries chimique ...).
- Eaux chaudes [7].

#### **c. Les eaux usées agricoles**

Il s'agit des eaux polluées par les produits fertilisant (engrais) et les produits phytosanitaires (herbicide, pesticide...) utilisés en excès , et qui ne pourront plus être absorbées par les plantes et le sol [8].

### **I.4. Caractéristiques des eaux usées :**

Le diagramme ci- dessous illustré par la figure I.2, regroupe les principales caractéristiques des eaux usées.

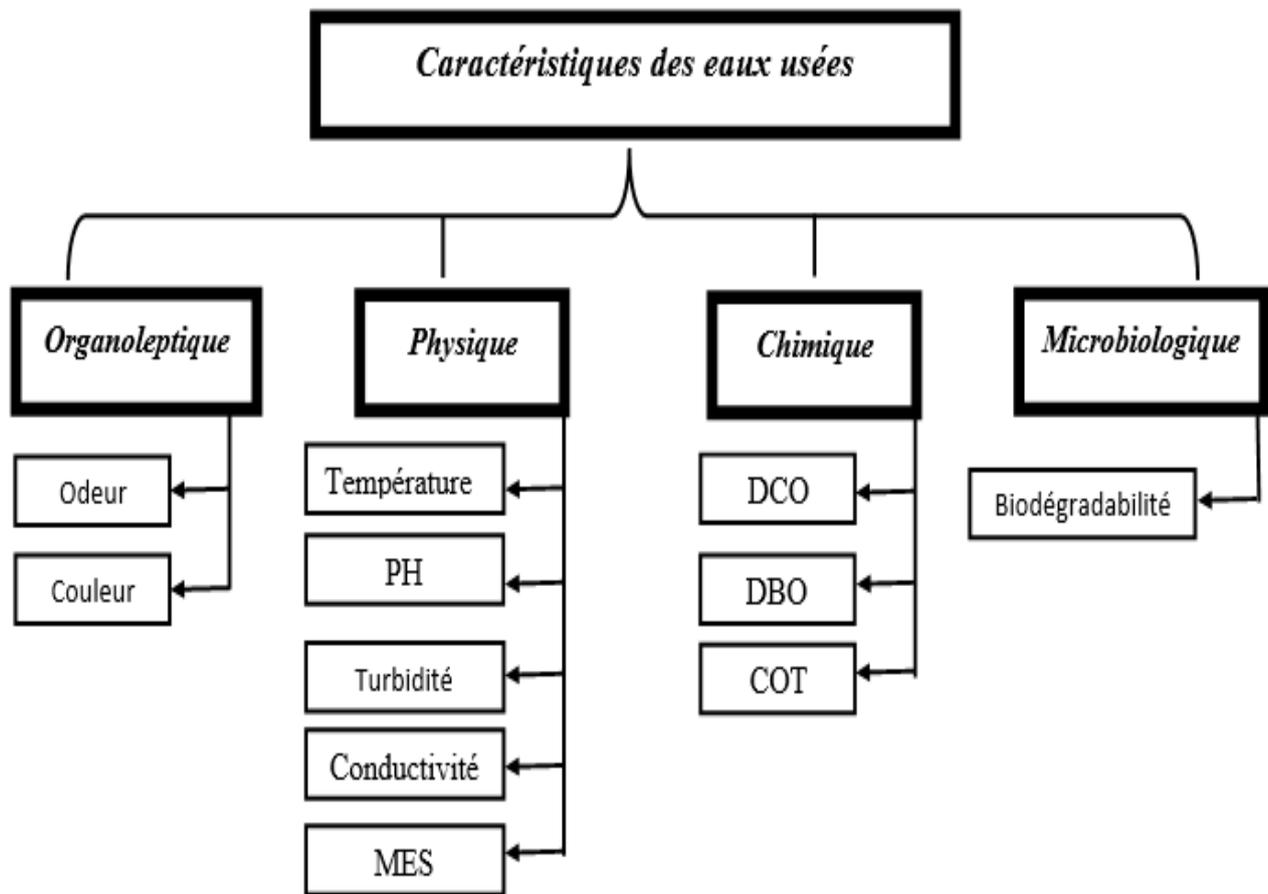


Figure I.2 : Principales caractéristiques des eaux usées.

## I.5 Paramètres physico-chimiques et biologiques d'eaux usées :

### I.5.1 Paramètres organoleptiques :

- **L'odeur**

L'origine de l'odeur est dû aux composés organiques décomposés dans l'eau [5].

- **La couleur**

La couleur des eaux usées donne l'information sur la présence de divers matières d'origine organique et chimique en suspension [4].

### I.5.2 Paramètres physiques :

- **La température :**

La température est parmi les facteurs les plus importants des caractéristiques des eaux usées car elle est liée aux paramètres d'analyse comme la conductivité [9].

- **Le potentiel d'hydrogène pH :**

Il s'agit d'une caractéristique fondamentale mesure la qualité de l'eau [9].

- **La turbidité :**

Il s'agit d'un paramètre qui donne l'information sur la turbidité de l'eau usée ou plus précisément, sa limpidité [12].

- **Les matières en suspension MES :**

Ce paramètre reflète le degré de pollution des eaux usées, il représente la totalité des matières minérales et volatiles [10].

Il est important de signaler également que MVS et MMS représentent respectivement les matières volatiles minérales en suspension [10].

- **La conductivité électrique (CE) :**

La conductivité est utilisée pour mesurer la teneur en sels dissous dans l'eau et permet d'évaluer sa minéralisation globale [11].

### I.5.3 Paramètres chimiques :

On distingue trois paramètres

- **La Demande chimique en oxygène (DCO) :**

Noté DCO, représente la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique des Matières organiques biodégradables dans l'eau [10].

- **La demande biochimique en Oxygène (DBO) :**

Noté DBO représente l'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques biodégradables [6].

Le rapport entre ces deux paramètres est donné dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Valeur de rapport DCO/DBO [12]

| Type d'eau usée | Rapport              |
|-----------------|----------------------|
| Urbaines        | DCO=1.5 à 2 fois DBO |
| Résiduaire      | DCO=1 à 10 fois DBO  |
| Industrielles   | DCO=2.5 fois DBO     |

- **Le carbone total organique CTO :**

Il exprime la quantité de carbone qui se trouve dans l'eau. [6].

### **I.5.4. Paramètre biologique :**

- **La biodégradabilité :**

Elle représente la capacité des constituants d'une eau usée à être dégradés ou s'oxydés biologiquement par l'action des micro-organismes [12]. Comme nous l'avons déjà mentionnée en haut, la notion de la biodégradabilité s'exprime par le rapport suivant :

$$K = \frac{DCO}{DBO_5}$$

### **I.6. Le processus de traitement :**

Cette étape est une nécessité cruciale car il permet de s'assurer que l'eau obtenue ne représente aucun risque sur l'environnement. A cet égard, il existe trois niveaux du traitement conventionnels.

#### **I.6.1 Traitement primaire :**

Extraire le maximum de matières en suspension et de matières organique et inorganique facilement décan tables, à l'aide de la décantation par exemple.

#### **I.6.2 Traitement secondaire :**

C'est l'étape qui suit l'étape précédente, elle est basée sur un procédé biologique de traitement [5].

#### **I.6.3 Traitements tertiaires :**

Ce sont des traitements avancés et qui s'articulent sur une voie physico-chimique et une voie biologique [13].

### I.7 La photocatalyse:

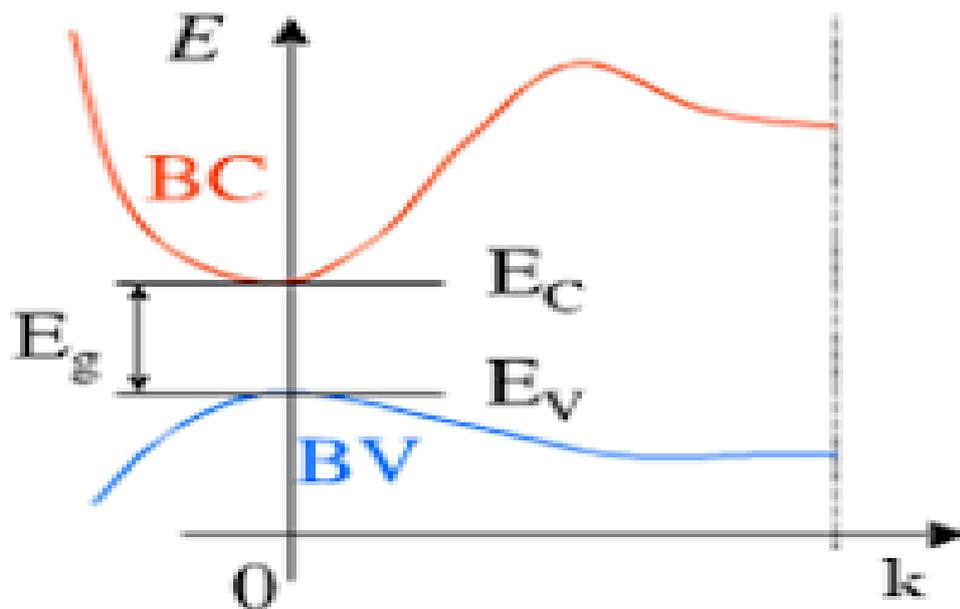
Si on veut donner une simple définition par rapport à la photo catalyse, on peut dire que cette discipline représente l'activation du catalyseur par la lumière, provoquant ainsi la dégradation de molécules polluantes [14].

### I.8 La photo catalyse hétérogène

Comme cela a été décrit dans la littérature, la photo catalyse hétérogène est considérée comme un domaine récent de la science. Ceci signifie que le catalyseur est à l'état solide tandis que le polluant se trouve à l'état liquide [15].

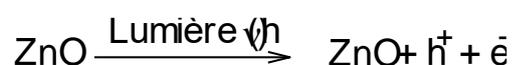
### I.9 Mécanisme:

De façon générale, le mécanisme se résume en l'absorption de la lumière (UV) par un catalyseur et la réaction avec un polluant en phase adsorbé. En revanche, l'écart énergétique permet aux électrons de s'échapper de l'état de valence et rejoindre l'état de conduction (Figure 3) [16].



**Figure I.3 :** Diagramme énergétique de transition d'électrons.

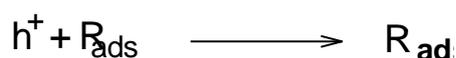
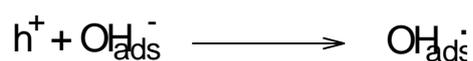
Ce phénomène permet la création des sites oxydants (lacune positive  $h^+$ ) dans la bande de valence et de sites réducteurs  $e^-$  comme le montre la réaction ci-dessous.



D'autre part, les paires  $e^-/h^+$  formées par l'irradiation lumineuse du catalyseur peuvent ensuite réagir avec les espèces polluantes présentes à la surface du catalyseur comme suit :

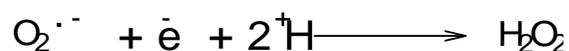
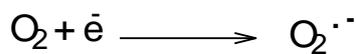
➤ **Formation de l'espèce oxydante**

Les lacunes positives  $h^+$  peuvent réagir avec les donneurs d'électrons comme  $H_2O$  et le groupe  $OH^-$  pour former des composés fortement oxydants de type radicaux hydroxyles  $OH^\cdot$ . Par conséquent, ces radicaux peuvent facilement dégrader les espèces polluantes adsorbées à la surface du catalyseur comme le montre les réactions suivantes ci-dessous [17].



➤ **Formation de radicaux superoxydes**

Comme illustré par les réactions ci-dessous, ce type de composés est obtenu par la réaction des électrons délocalisés  $e^-$  avec l'oxygène  $O_2$  [18].



**I.10 Différentes grandeurs influençant la dégradation photocatalytique :**

Ces grandeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau I.2 :** Différentes grandeurs influençant la dégradation photocatalytique [19]

| <b>Paramètres</b>          | <b>Effets</b>   |
|----------------------------|---|
| <b>Le Ph</b>               | Dégradation des substances ionisés.   |
| <b>La Concentration</b>    | Effet sur le rendement de dégradation.  |
| <b>Intensité lumineuse</b> | Effet sur l'efficacité photocatalytique.  |
| <b>La turbidité</b>        | Effet sur la pénétration de lumière.  |
| <b>Masse de catalyseur</b> | La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à assurer une forte absorption des photons. |

### I.11 Le catalyseur :

Historiquement, la photocatalyse est née en Europe vers 1960. Basée exclusivement sur deux catalyseurs, qui sont l'oxyde de Zinc et le dioxyde de Titane[20].

### I.12 Oxyde de zinc ZnO :

Ce catalyseur est parmi les catalyseurs les plus utilisés en photocatalyse, il présente une grande stabilité photochimique et photocatalytique. Il est inerte chimiquement et biologiquement et non toxique. De plus, il est relativement moins chère que le  $\text{TiO}_2$ . Il existe sous forme de poudre inodore de couleur blanche (figure 6) ou sous forme de cristal massif [21].



**Figure I.4 :** Poudre de ZnO.

#### ➤ Propriétés structurales de ZnO

Il peut exister sous trois formes cristallines différentes comme suit [21] :

**a. La structure hexagonale (Wurtzite) :** Représentée par la figure , elle est stable thermodynamiquement et joue un rôle important dans la photocatalyse.

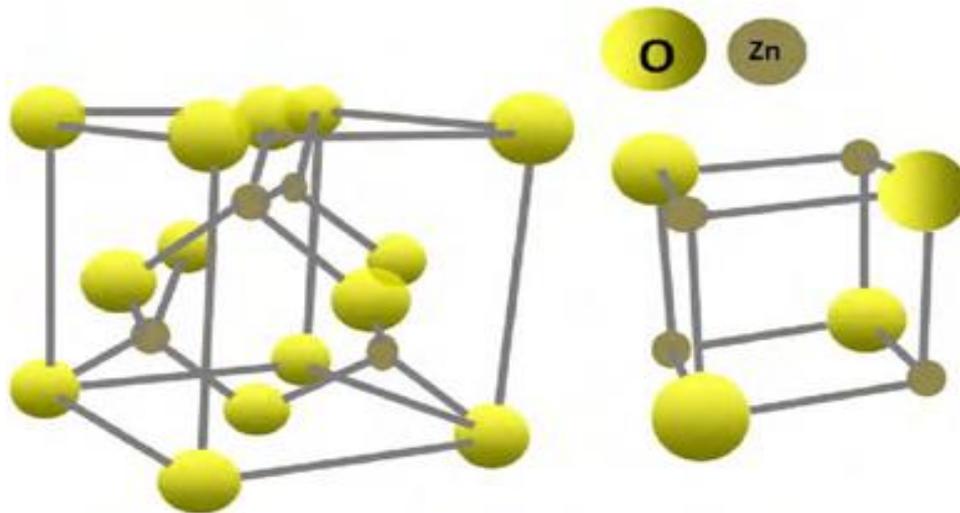


Figure I.5 : Structure cristalline du ZnO hexagonale.

**b. La structure cubique (blende) :** Cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées.

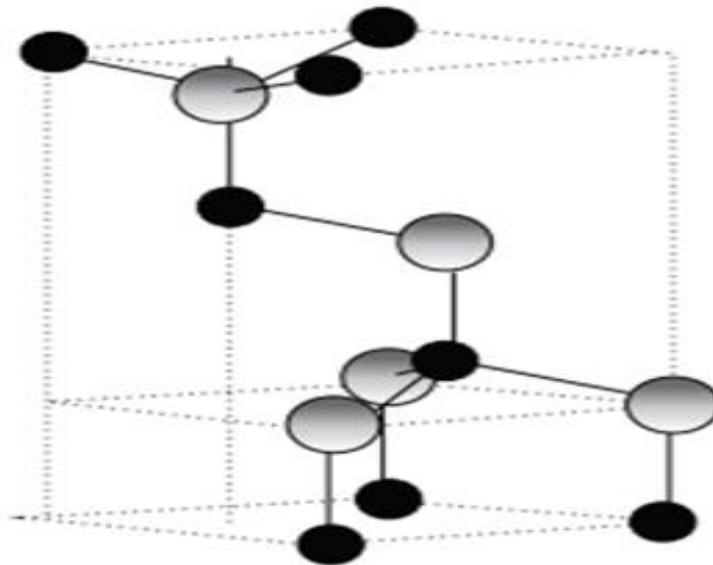
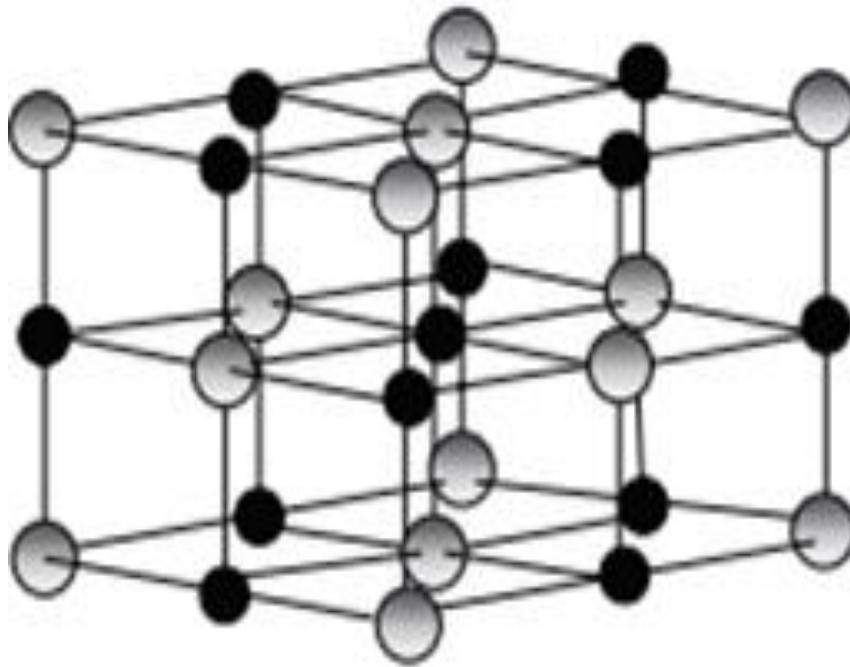


Figure I.6 : Structure cristalline du ZnO cubique.

**c. La structure Rock-Salt :** elle apparaît sous des pressions très élevées.



**Figure I.7 :** Structure cristalline du ZnO Rock-Salt.

# Chapitre II:

## Matériel et méthodes expérimentales

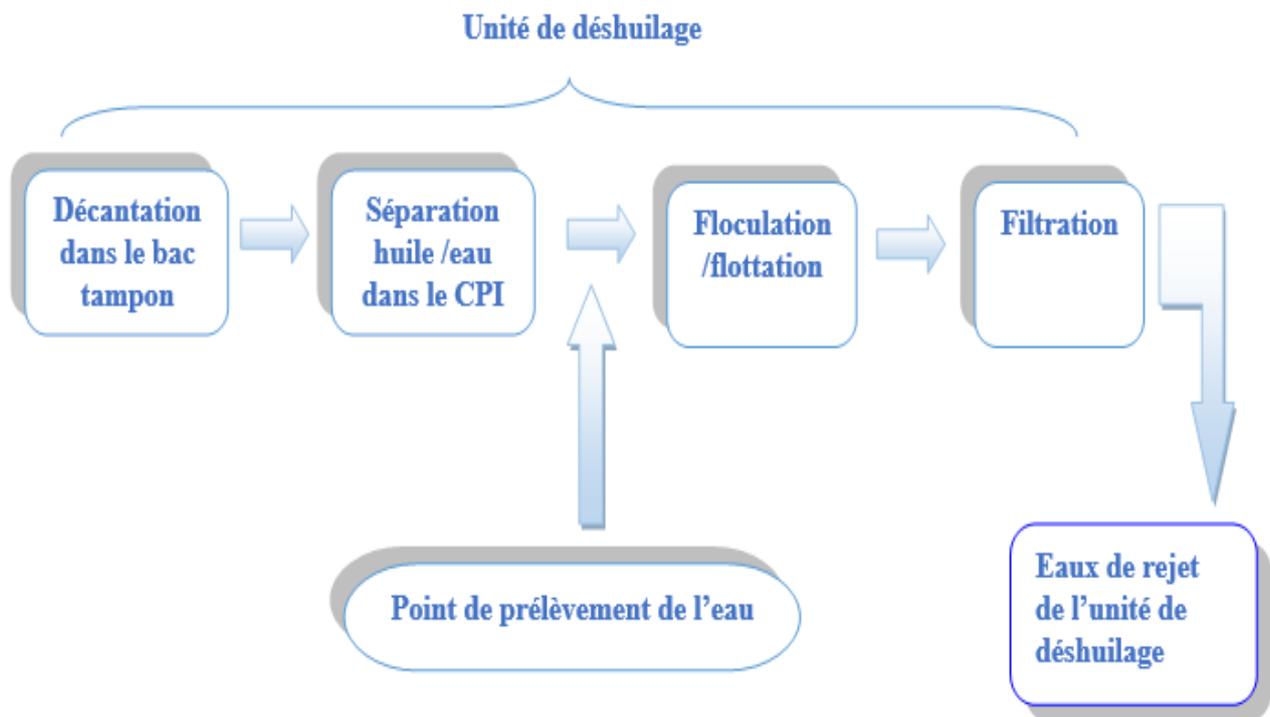
---

### II.1 Introduction :

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la présentation de matériels et méthodes expérimentales employées lors de la réalisation de ce travail, selon l'enchaînement suivant :

### II.2 Echantillonnage

L'eau usée est ramenée de rejets industriels de la zone de centre de Hassi R'mel. L'échantillonnage est illustré par la figure II.1 ci-dessous.



**Figure II.1 :** Procédées de traitement de rejets industriels.

#### II.2.1 Source des eaux usées

L'eau usée à traiter provient des centres de traitement des hydrocarbures ( Centre de Hassi R'mel).

### II.2.2. Prélèvement :

Les flacons en verre et jerrican conçue pour les prélèvements d'eau sont préalablement lavés, rincés soigneusement pour éliminer toute trace d'un éventuel contaminant. L'échantillon est prélevé dans des conditions de désinfection rigoureuse pour éviter toute contamination accidentelle durant la manipulation.

### II.2.3. Conditions de conservation d'échantillons prélevés :

Les flacons remplis sont fermés hermétiquement, étiquetés puis recouverts avec du papier aluminium pour assurer une double protection contre toute contamination probable.

### II.3. Expériences photo catalytique :

En ce qui concerne cette étape, l'opération consiste la disponibilité d'une source continue d'un rayonnement solaire est d'un catalyseur convenable au traitement des eaux usées. De ce fait, nous avons étudiés :

- L'effet de la masse du catalyseur.
- L'effet de temps.
- La photolyse.

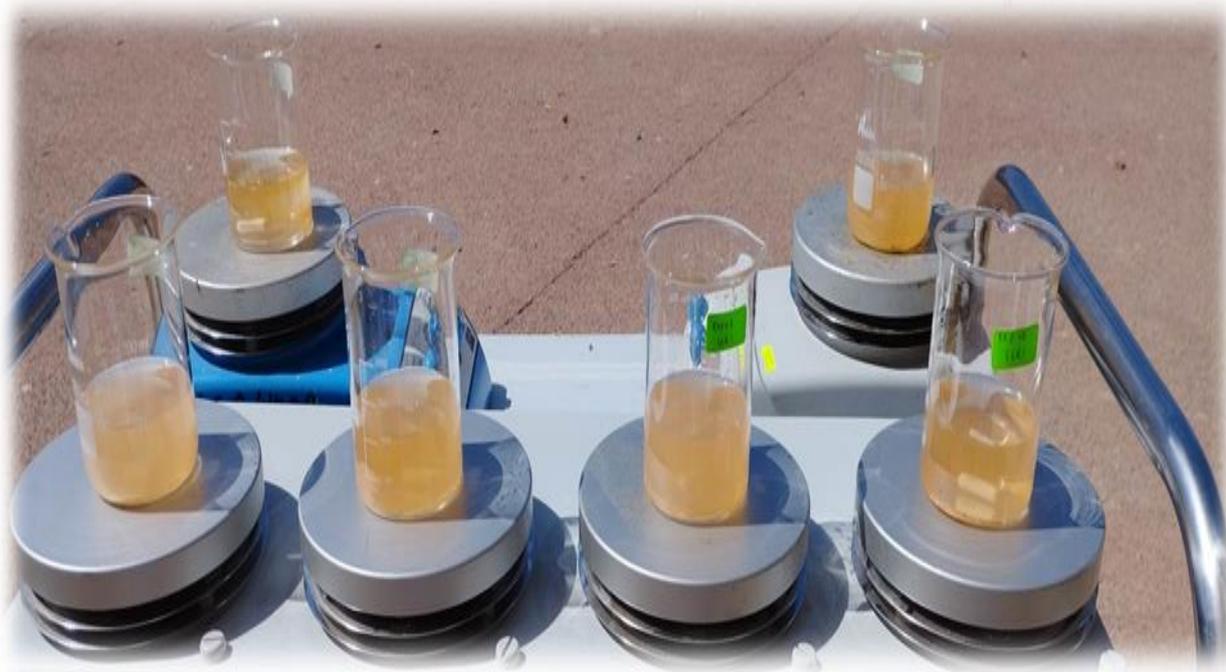
#### II.3.1. Les produits chimiques :

Le catalyseur utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO), dont les propriétés sont :

**Tableau II.1** : propriétés physico-chimiques de ZnO

| Formule chimique                       | ZnO            |
|--|----------------|
| Densité (g/cm <sup>3</sup> )           | 5.67           |
| Fournisseur                            | Sigma-Aldrich  |
| Etat physique                          | Poudre blanche |
| Pureté                                 | 100            |
| Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | 49             |
| pH en solution aqueuse                 | 6.5            |
| Taille moyenne des particules          | 12             |

**II.3.2. Dispositif expérimentale :**



**Figure II-2 :** Le montage expérimental utilisé.

Nous avons utilisés le montage illustré par la figure II-2:

- Agitateur magnétique.
- Bécher.

• **Mode opératoire :**

**a. Etude de l'effet de la masse de catalyseur :**

Les mélanges (eau usée + catalyseur) préparés à différentes masses de ZnO sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II .2 :** Préparation de mélanges eau usée/ ZnO

| Mélange 1 |       | Mélange 2 |       | Mélange 3 |       |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| m (g)     | V(ml) | m (g)     | V(ml) | m (g)     | V(ml) |
| 0.05      | 100   | 0.1       | 100   | 0.2       | 100   |

Les expériences ont été réalisées sous irradiation solaire avec agitation continue pendant 6 heures.

### **b. Etude de l'effet du temps :**

Pour avoir l'effet de temps sur la dégradation photo catalytique, nous avons réalisés les deux expériences suivantes :

- **Expérience 1** : une quantité de ZnO de 0.2 g a été rajouté à une solution de 100 ml d'eau usée. Le mélange est porté sous agitation sous irradiation solaire pendant 3h.
- **Expérience 2** : une quantité de ZnO de 0.2 g a été rajouté à une solution de 100 ml d'eau usée. Le mélange est exposé sous agitation sous irradiation solaire pendant 6h.

### **c. Etude de l'effet de photolyse (dégradation sans catalyseur) :**

L'effet de photolyse a été testé comme suit :

Un volume de 100 ml d'eau usée a été versé dans un bécher, puis porté sous agitation sous irradiation solaire sans catalyseur pendant 6 h.

Enfin, tous les échantillons une fois laissés décantés, sont filtrés à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer le catalyseur, puis récupérés et conservés sous de convenables conditions pour les analysés physico-chimiques.

## **II.4. Analyse des paramètres physico-chimiques :**

Les paramètres physico-chimiques suivants ont été déterminés.

### **II.4 .1. Mesure du pH**

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de type InoLab pH 7310 (Figure II-3). Les mesures ont été réalisées avant et après le traitement à la température ambiante . Les valeurs de pH sont affichées directement sur l'appareil.



Figure II-3 : Image d'un pH mètre de type InoLab pH 7310.

#### II.4 .2. La conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique ont été effectuées avant et après le traitement à l'aide d'un conductimètre de type cond 3110 (figure II-4).



Figure II-4 : Image d'un conductimètre de type cond 3110.

Les mesures ont été faites selon le mode opératoire suivant à la température de 21°C :

- Allumer et étalonner le conductimètre.
- Verser l'échantillon dans un bécher
- Choisir le calibrage sur le conductimètre.
- Introduire le sonde dans le bécher.
- Lire la valeur affichées.

### II.4 .3. La turbidité

La détermination de la turbidité des solutions avant et après le traitement a été effectuée à l'aide d'un turbidimètre (figure II .5) de type HANNA, HI93703, selon le mode opératoire suivant :

- Prélèver 10 ml de l'eau à analyse et on le met dans des flacons.
- Allumer l'appareille.
- Etalonner l'appareille avec 10 ml d'eau distillée (le blanc).
- Placer l'échantillon dans l'appareille et appuyer sur le bouton READ.



Figure II-5 : Image d'un turbidimètre de type HANNA, HI93703.

### II.4 .4. Détermination de la demande chimique en oxygène DCO

Ce paramètre a été déterminé en utilisant l'appareillage suivant (figure II-6) :

- Thermo réacteur ECO 8.

- Spectrophotomètre AL200.
- Micro pipette.



a



b

**Figure II-6 : a- Thermo réacteur, b- Spectrophotomètre.**

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

- Agiter l'échantillon à analyser pendant deux minutes.
- Allumer l'appareil et préchauffer à 148°C.
- Prélever 0.5 ml d'eau à analyser et les introduire dans la cuve d'analyse LCK014.
- Fermer hermétiquement le bouchon de tube.
- Procédé au mélange de l'échantillon.
- introduire le tube dans le thermo réacteur et chauffer pendant 1 minute.
- Eteindre le réacteur, mélanger le contenu de tube, puis laisser refroidir.
- La lecture de la DCO se fait par le spectrophotomètre AL200.

#### II.4.5. Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO

- **Principe :**

Concernant la détermination de ce paramètre, nous avons utilisés la méthode manométrique, basée sur le principe de respiromètre de WURBURG, à 20°C, au bout cinq jours et dans l'obscurité

- **Réactifs :**

- Pastilles de soude caustique(KOH).
- Allyle 2 Thio- urée

- **Matériels**

- Bouteille d'incubation de 500 ml, reliée à un manomètre de mercure ou fermée avec Bouchon rodé capteur de pression.
- Agitateur
- Boite hermétique à 20 °C

- **Mode opératoire**

- Verser un volume de 97 ml de l'échantillon dans le flacon
- Ajouter une pincé d'1-allyle-2-Thiourée.
- Mettre deux pastilles de KOH dans le bouchon intérieur
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon.
- Lancer l'agitation à 20 °C.
- Après l'équilibre fermer hermétiquement le bouchon.
- Voir les valeurs après cinq jours.

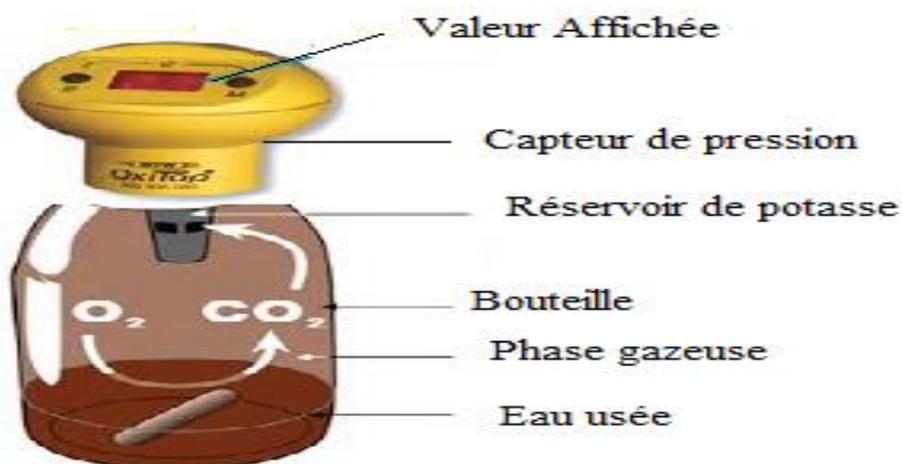


Figure II-7 : Réspiromètre de WURBURG.

#### II.4.6. Détermination du carbone organique total (COT)

- **Mode opératoire**

Le carbone organique total COT est détecté par spectrométrie infrarouge en deux étapes :

- **Détermination du carbone total (CT)** : le carbone totale se trouve dans les substances organique et inorganique de l'eau. Ces dernières sont oxydées à haute température (750°C - 950 °C) en CO<sub>2</sub>, le gaz vecteur (oxygène) entraîne le CO<sub>2</sub> vers le détecteur à infrarouge.
- **Détermination du carbone inorganique (CI)** : Ce dernier est contenu dans les substances minérales de l'échantillon, qui sont oxydées à une température ambiante et un maximum de température de 150 °C en CO<sub>2</sub> qui est entraîné vers le détecteur infrarouge par l'oxygène. Comme catalyseur on utilise l'acide phosphorique.
- **Le carbone organique total (COT)** :  $(COT) = (CT) - (CI)$ .



**Figure II-8** : spectrométrie infrarouge.

#### II.4.7. Dosage des chlorures par la volumétrie

- **Principe :**

Le principe est basé sur le dosage des ions chlorures est comme suit :

Dosage de (AgCl) par le nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>), l'indicateur coloré utilisé est le chromate de potassium (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).

- **Réactifs :**

- **Solution titrée de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> à 0,1N** : Cette solution est obtenue par Dissolution de 17 grammes d'AgNO<sub>3</sub> dans un litre d'eau distillée.

- **Chromate de potassium** : Indicateur coloré, préparé par dissolution de 100gde  $K_2CrO_4$

Dans 1 litre d'eau distillée avec les additifs tels que le bicarbonate de sodium et l'acide nitrique à 0,1 N.

- **Mode opératoire :**

- verser 25 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer.
- Ajouter le même volume d'eau distillée.
- Tester le pH (entre 6-8,5).
- Ajouter 5 gouttes (11 ml) d'indicateur coloré.
- Titrer à l'aide de la solution d' $AgNO_3$  jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge brune.
- Noter le volume d' $AgNO_3$  affiché par le dosimètre (figure II.9).



**Figure II-9** : Dosage des chlorures.

### II.4.8. Détermination des métaux lourds

Comme illustré par la Figure II-10 ci-dessous, la spectrométrie d'émission atomique par plasma est une des méthodes de référence pour le dosage des métaux lourds dans les eaux.

- **Principe**

- Aspiration de l'échantillon.
- Nébulisation de l'échantillon.
- Passage de l'aérosol dans le plasma entraînant l'excitation des atomes émettant à des longueurs d'onde caractéristiques.
- Les spectres d'émission atomique générés sont analysés par un système de détection optique.



Figure II-10 : Spectromètre ICP 8000 DV.

#### II.4.9. Taux des matier en suspension

La technique utilisée pour déterminer les matières en suspension est la filtration sous vide.

- **Solvants Utilisés**

On utilise le Chloroforme et l'eau distillée.

- **Appareillages :**

- Dispositif de filtration sous vide (sous pression réduite).
- Disques filtrants en fibre de verre type AP 20.

- **Mode opératoire :**

- Lavage de filtre par à l'eau distillée.
- Séchage jusqu'au 100 °C.
- Peser le filtre et noter sa masse à vide  $M_0$ .
- Prélever un volume de l'échantillon et le transvider sur le filtre.
- Procéder à la filtration.
- Récupérer le filtre après filtration, puis le placer dans une étuve à 105 °C pendant 1h 30min.
- Peser de nouveau le filtre, après séchage, puis noter sa masse  $M_1$ .

# Chapitre III:

## Résultats et discussions

---

### III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

### III.2.Analyses physico-chimiques :

#### III.2.1. Effet de Potentiel Hydrique pH :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1:** analyses de pH

| Expériences | pH               |                  |
|-------------|------------------|------------------|
|             | Avant traitement | Après traitement |
| 1           | 4.2              | 6.58             |
| 2           | 4.3              | 6.705            |
| 3           | 4.3              | 6.186            |
| 4           | 4.1              | 6,8              |
| 5           | 4.1              | 6.926            |
| 6           | 4.1              | 6.71             |

Il est clair que les valeurs de pH augmentent après le traitement, et tendent vers des valeurs proches de 7, ce qui indique qu'il s'agit d'une eau neutre. Cette augmentation est due essentiellement à la diminution de la matière organique qui est la source de la pollution des eaux usées.

#### III.2.2. Effet de la conductivité électrique :

Le tableau III.2 englobe obtenues pour ce paramètre.

**Tableau III.2 :** Valeurs de la conductivité électrique

| Expériences | $\sigma$ ( $\mu$ S/m <sup>2</sup> ) |                  |
|-------------|-------------------------------------|------------------|
|             | Avant traitement                    | Après traitement |
| <b>1</b>    | 78.5                                | 104.1            |
| <b>2</b>    | 79.0                                | 104.8            |
| <b>3</b>    | 79.9                                | 103.2            |
| <b>4</b>    | 79.1                                | 84 ,7            |
| <b>5</b>    | 79.4                                | 104.4            |
| <b>6</b>    | 78.9                                | 98.4             |

Comme nous pouvons le déduire de résultats obtenus, les valeurs de la conductivité électrique montrent un changement remarquable avec des valeurs croissantes après le traitement. Par ailleurs, ce résultat confirme la faible conductance des eaux usées huileuses [24]. Cette augmentation des valeurs de la conductivité est un phénomène révélateur d'une probable diminution de la pollution des eaux traitées.

### **III.2.3. Effet de la turbidité :**

L'évolution de turbidité des échantillons en début et fin de traitement de l'eau usée sont données comme suit:

**Tableau III.3:** Valeurs de la turbidité

| Paramètre      | Avant<br>Traitement | Après<br>Traitement (3h) | Après<br>Traitement (6h) | Valeur<br>Limite (Norme) |
|----------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Turbidité(NTU) | 156                 | 32                       | 4                        | 10                       |

Il est dans un premier temps important de se rappeler que la turbidité de l'eau usée est due essentiellement à la présence des particules en suspension dont notamment les matières organiques et inorganiques, les substances colloïdales, les argiles et les grains de silice. De ce fait, après traitement, les échantillons deviennent moins turbides, et la valeur de la turbidité passe de 156 à 4 NTU. Cet écart important de la diminution de la turbidité est dû essentiellement à l'élimination des substances en suspension. De ce fait, il est apparu aussi que plus la durée d'exposition des

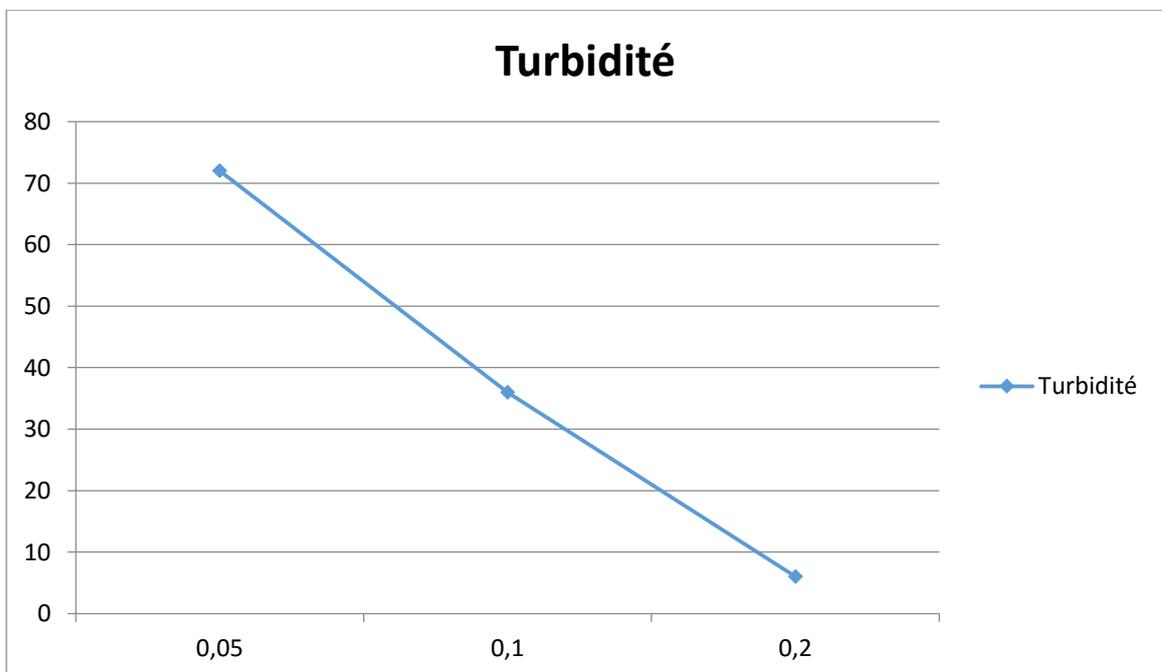
échantillons au soleil augmente, la turbidité diminue, ce qui reflète réellement l'effet de temps sur le processus du traitement.



**Figure III.1 :** Représentation schématique d'un échantillon avant et après le traitement .

### III.2.4. Effet de la masse du catalyseur :

D'autre part, pour ce qui est de l'influence de la masse du catalyseur sur les valeurs de la turbidité, nous avons tracé la courbe de la variation de la turbidité en fonction de la masse de catalyseur. Par conséquent, et comme le montre la figure III. 2 ci-dessous,



**Figure III.2 :** Variation de la turbidité en fonction de la masse de catalyseur ZnO.

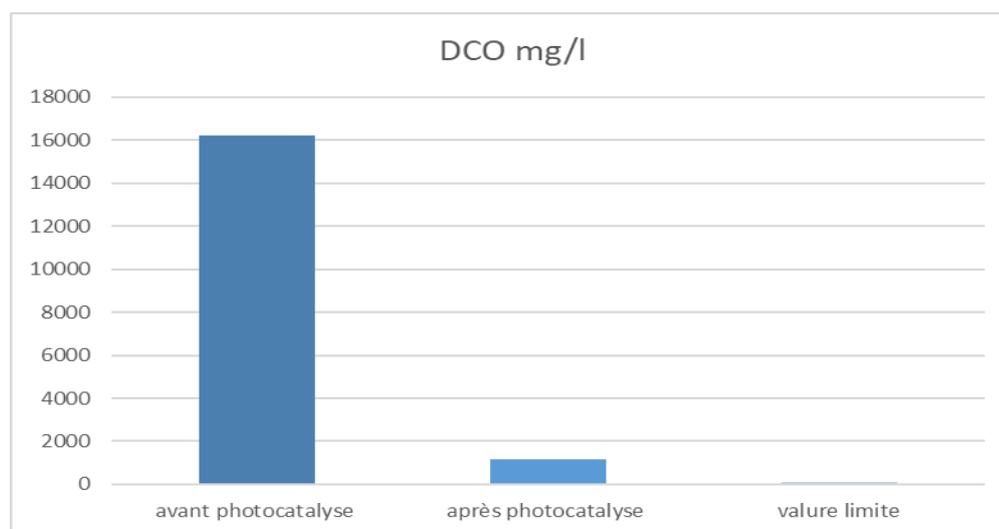
**III.2.5. La demande chimique en oxygène (DCO) :**

Le tableau III.4 suivant regroupe les différentes valeurs obtenues de l'analyse de cette grandeur.

**Tableau III.4:** Valeur du DCO

| Paramètre             | Avant Photocatalyse | Après Photo catalyse |       |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-------|
|                       |                     | (3h)                 | (6h)  |
| DCO (mg/l)            | 16200               | 4000                 | 1162  |
| Taux d'élimination(%) | /                   | 75.30                | 92.82 |

Cependant, et pour bien mettre en évidence l'influence de la photocatalyse sur la variation, de cette grandeur, nous avons représenté sa variation avant et après le traitement, ainsi que la valeur limite(Norme).



**Figure III.3:** Variation de la DCO avant et après le traitement.

Comme on peut le constater selon les résultats affichés dans le tableau , les valeurs de la DCO montrent une diminution considérable, et passent d'une valeur de 16200 avant le traitement à une valeur de 1162 après le traitement. Ceci s'explique d'une part par la dégradation de la matière organique par les micro-organismes, et d'autre part par l'élimination de matières organiques et inorganiques. En revanche, on observe une diminution des valeurs de la DCO avec l'augmentation de la durée de traitement. Ceci mène à conclure que le facteur de temps est très important lors de processus de la dépollution des eaux usées par la photocatalyse. Ce qui est confirmé également par

les valeurs de taux d'élimination, le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la durée de traitement.

### III.2.6. Evaluation de la DBO<sub>5</sub> :

Le tableau III.5 suivant donne les valeur obtenues.

**Tableau III.5 :** Valeur en DBO<sub>5</sub>

| Paramètre               | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |       | Valeur limite (norme) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                         |                     | (3h)                | (6h)  |                       |
| DBO <sub>5</sub> (mg/l) | 113                 | 46                  | 40    | 35                    |
| Taux d'élimination(%)   | /                   | 59.30               | 64.60 | /                     |

Comme le montre clairement les résultats de tableau 5, la dépollution des eaux usées par la photocatalyse était plus efficace. Ceci se traduit par la diminution presque à moitié de la valeur de DBO<sub>5</sub> après le traitement, avec un rendement de 64.60 %. Dans le même contexte, le DBO<sub>5</sub> diminue légèrement avec l'augmentation de la durée de traitement, ce qui montre que ce paramètre n'est pas très affecté par le facteur temps.

### III.2.7. Les matières en suspension MES :

Les résultats sont données dans le tableau III.6 ci-dessous, selon la relation suivante :

$$MES = \left( \frac{m_2 - m_1}{V} \right) 10^3$$

**Tableau III .6:** Les résultats des analyses du MES

| Paramètre             | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |       | Valeur limite (Norme) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                       |                     | (3h)                | (6h)  |                       |
| MES(ml)               | 338                 | 36                  | 19    | 35                    |
| Taux d'élimination(%) | /                   | 89.34               | 64.37 |                       |

Les résultats obtenus montrent clairement qu'il s'agit de bonne clarification de l'eau traitée, avec un pourcentage d'élimination très élevée à la fin de l'opération, cela est dû essentiellement à la neutralisation de composés chimiques dissous.

#### III.2.8. Effet de la photolyse sur le COT :

La photolyse est définie comme un processus de dépollution sous l'effet des rayonnements solaires sans catalyseur ZnO. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.7 ci-dessous.

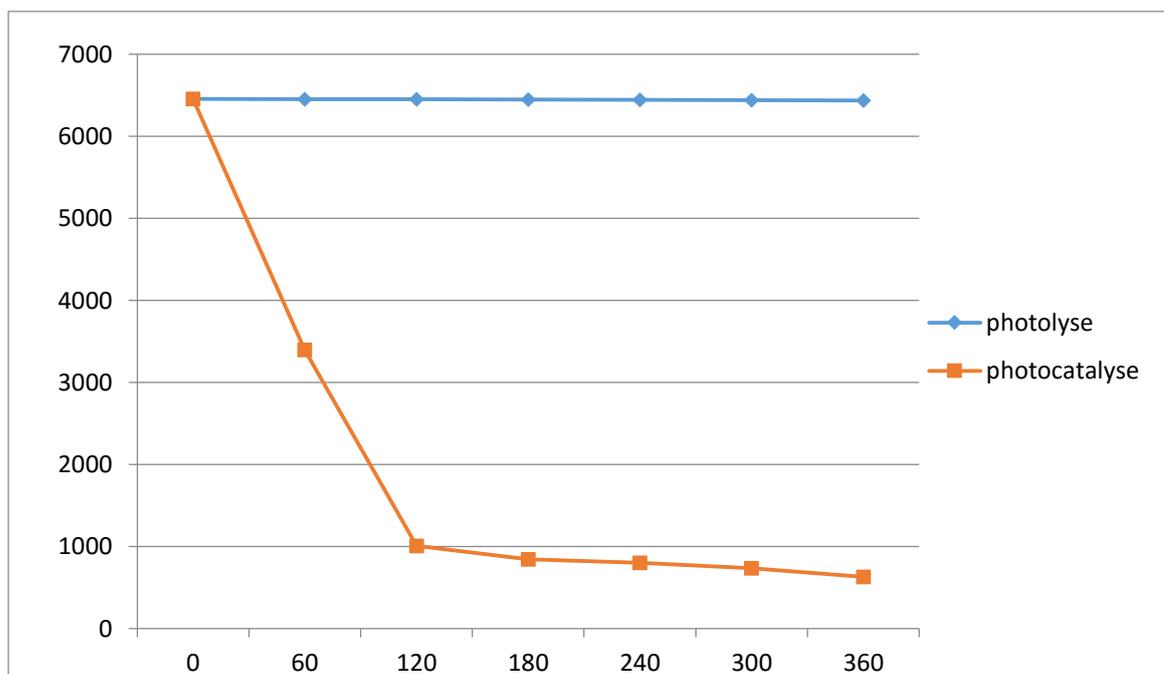
**Tableau III.7 :** Résultats d'analyses du COT par photolyse.

| Temps (min) | 0    | 60   | 120  | 180  | 240  | 300  | 360  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| COT ((mg/l) | 6455 | 6454 | 6452 | 6448 | 6445 | 6440 | 6436 |

Il est bien évident que la dépollution des eaux usées par le processus de la photolyse ne montre aucune efficacité, vu la variation négligeable des valeurs de carbone organique totale (COT) affichées dans le tableau III.7. Ceci confirme ce qui a été dit précédemment sur l'effet primordial du catalyseur dans le protocole du traitement des eaux usées.

#### III.2.8.1. Comparaison entre les valeurs de COT obtenues par la photocatalyse et la photolyse :

Afin de comparer entre les résultats obtenus par la photolyse et la photocatalyse, nous avons représenté la variation de COT en fonction de temps sur la figure suivante :



**Figure III.4:** Variation de COT en fonction de temps.

Comme l'illustre clairement la figure III.4, la méthode de traitement des eaux usées par photocatalyse est plus efficace que le traitement par photolyse.

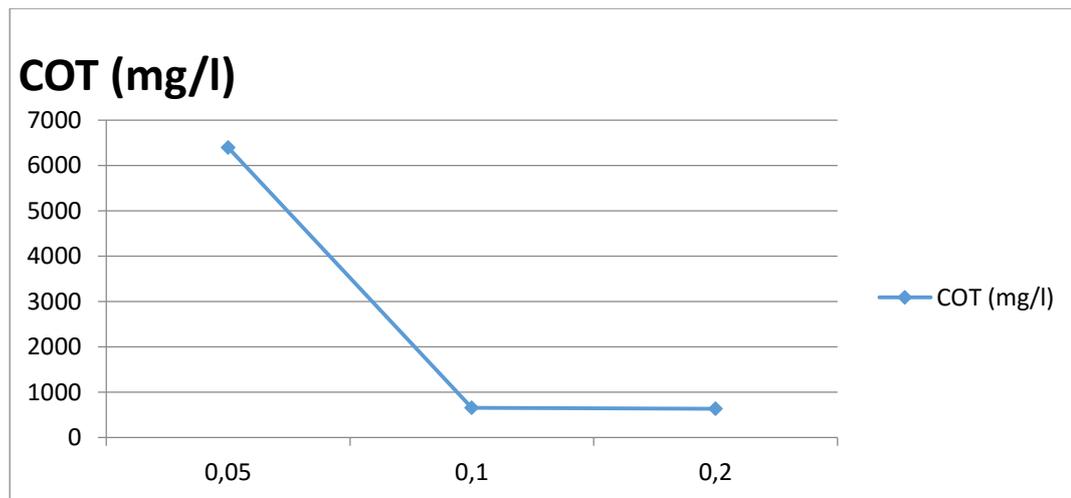
**III.2.8.2. Effet de la masse de ZnO sur le COT par photocatalyse :**

Les résultats de ce paramètre carbone organique total (COT) en fonction de la masse de catalyseur sont regroupés dans le tableau III.8 suivant :

**Tableau III.8 :** Valeur de COT en fonction de la masse de ZnO

| Masse de catalyseur ZnO (g) | COT (mg/l) |
|-----------------------------|------------|
| 0.5g                        | 6400       |
| 1g                          | 651        |
| 2g                          | 632        |

Nous avons représenté également sur la figure III.5 ci-dessous, la variation de COT en fonction de la masse de catalyseur ZnO après 6 heures d'agitation.



**Figure III.5 :** Variation de COT en fonction de la masse de ZnO.

Nous constatons que les valeurs de carbone organique totale (COT) obtenues, diminuent avec l'augmentation de la masse de catalyseur ZnO. Ceci mène à conclure que l'addition du catalyseur en grande quantité a un effet significatif sur l'élimination de matières organiques polluantes.

**III.2.9. Détermination de la teneur en Chlorures  $Cl^-$  :**

La teneur en chlorures dans les échantillons d'eaux usées  $Cl^-$  avant et après la photocatalyse a été déterminée selon la relation 2 suivante :

$$[Cl^-] = \frac{V_1}{V_2} NM$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.9 ci-dessous

**Tableau III.9 :** Teneur en chlorure

| Le Paramètre           | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |         | Valeur limite (Norme) |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------|-----------------------|
|                        |                     | (3h)                | (6h)    |                       |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l) | 34 ,92              | 29,42               | 4 ,3602 | 5                     |
| Taux d'élimination(%)  | /                   | 15,72               | 87,75   |                       |

La lecture des résultats affichés dans le tableau III.9, mène à conclure que la dépollution des eaux usées par le processus de la photoactalyse, basé sur la catalyse hétérogène est très efficace pour l'élimination des ions chlorure  $Cl^-$ , avec un taux d'élimination de plus de 87 %. Ainsi, on se rend compte également que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la durée de traitement. D'autre part, Il est important de signaler également que les résultats obtenus sont en bon accord les valeurs limites (normes).

### III.2.10. Détermination du pourcentage des hydrocarbures totaux (HC) :

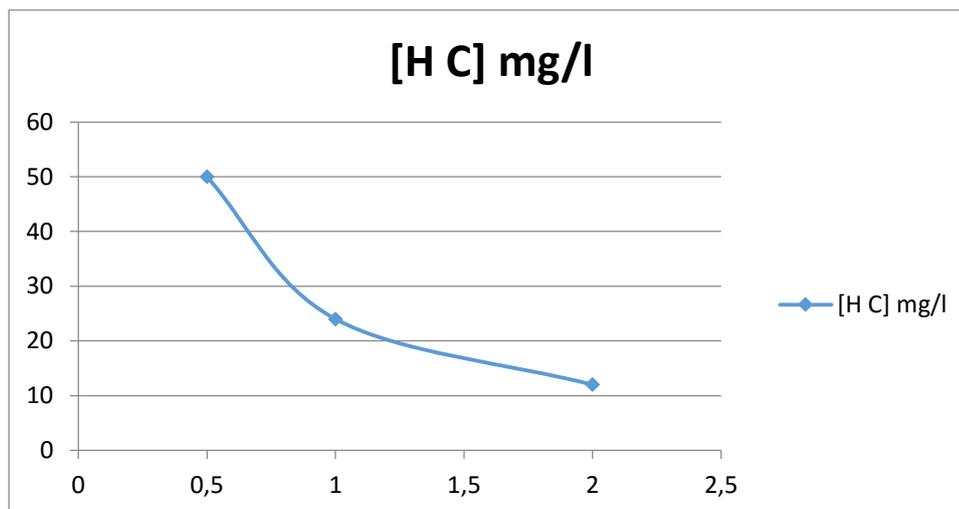
Le tableau ci-dessous englobe les valeurs de la concentration des hydrocarbures totales obtenues après le traitement.

**Tableau III.10 :** Valeur des de la teneur en Chlorures  $Cl^-$

| Le Paramètre          | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |       | Valeur limite (Norme) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                       |                     | (3h)                | (6h)  |                       |
| [HC] (mg/l)           | 120                 | 54                  | 10    | 10                    |
| Taux d'élimination(%) | /                   | 55                  | 91,67 |                       |

Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité d'élimination d'hydrocarbures totaux par la photocatalyse, avec un taux d'élimination de plus de 91 %. Ceci est attribué à la neutralisation de

composés de nature organiques dissous dans l'eau. D'autre part, l'effet de la masse du catalyseur ZnO sur le taux d'élimination est illustré par la figure III.6 suivante.



**Figure III.6 :** Variation de [HC] en fonction de la masse ZnO.

Nous constatons que la concentration des hydrocarbures dans les échantillons traités diminue avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Ce comportement reflète clairement l'effet de la masse du catalyseur sur le processus de la dégradation photocatalytique.

### III.2.11. Le taux de métaux lourds dans les eaux usées :

Les métaux lourds détectés dans les échantillons traités sont Zn, Cu, Ni, Pb, Mn, Fe, Cd et Cr. Le tableau 11 ci-dessous, regroupe les résultats obtenus.

**Tableau III .11 :** Valeurs de concentrations des métaux lourds

| Métal (mg/l) | Photocatalyse |                   | Taux d'élimination (%) | Valeur limite (norme ) |
|--------------|---------------|-------------------|------------------------|------------------------|
|              | Avant         | Après             |                        |                        |
| Zn (mg/l)    | 0.358         | <10 <sup>-3</sup> | 100                    | 3                      |
| Cu (mg/l)    | 0.2159        | <10 <sup>-3</sup> | 100                    | 0.5                    |
| Cr (mg/l)    | 4.252         | 1.737             | 59.14                  | 0.5                    |
| Fe (mg/l)    | 845.2         | 8.699             | 98.97                  | 3                      |
| Mn (mg/l)    | 833.6         | 9.720             | 98.83                  | 1                      |
| Pb (mg/l)    | 167.8         | 2.079             | 98.76                  | 0.5                    |
| Cd (mg/l)    | 4.969         | 4.133             | 16.82                  | 0.2                    |

Nous constatons une diminution de la concentration en métaux lourds avec un taux d'élimination très considérable, dont nous avons relevé les points suivants :

- Le cuivre (Cu) et le Zinc (Zn) sont complètement éliminé.
- Une élimination considérable de Pb, Mn et Fe.
- Elimination importante de chrome (Cr).
- Le cadmium (Cd) est à peine éliminer.

### **III.2.12. Détermination de la teneur en ion nitrite :[25]**

Les résultats obtenues sont données dans le tableau suivant.

**Tableau III.12** : les résultats des analyses des nitrites.

| [Ions] mg/l                  | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |                                     | Valeur limite (norme) |
|------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|
|                              |                     | (3h)                | (6h)                                |                       |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 5                   | 3                   | Non lu ( non détectée) :négligeable | 1mg/l                 |
| Taux d'élimination (%)       | /                   | 60                  | 100                                 | /                     |

Nous observons qu'après trois (3h) d'agitation le pourcentage de neutralisation du nitrite est égale à 60% et après six (6 h) d'agitation le taux d'élimination est au voisinage de 100 %. Notons que la valeur obtenue est largement inférieure à la valeur limite, ce qui reflète l'élimination complète du nitrite des eaux usées par la photocatalyse.

### **III.2.13. Paramètres quantitatifs:**

#### **III.2.13.1. La couleur :**

Le changement de la couleur des échantillons traités peut être considéré comme un indicateur préliminaire de la validité du traitement des eaux usées par la photocatalyse. De ce fait, le changement de la couleur de l'échantillon traité est illustré par la figure III.7 ci-dessous. Ce changement de la couleur de l'orange au transparent montre l'efficacité de la méthode utilisée.



**Figure III.7:** Représentation de changement de couleur avant et après la photocatalyse.

### III.2.13. 2.Détermination de taux de cyanure :

Les résultats d’analyses de cyanure avant et après photocatalyse, sont donnés dans le tableau III.13 ci-dessous.

**Tableau III .13:** Concentrations de cyanure

| Paramètre (mg/l)      | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |       | Valeur limite (norme) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                       |                     | (3h)                | (6h)  |                       |
| [CN <sup>-</sup> ]    | 0.6                 | 0.52                | 0.40  | 0.1                   |
| Taux d’élimination(%) | /                   | 13.33               | 33.33 | /                     |

Après six heures d’agitation, le taux d’élimination de cyanure est insuffisant et est loin de la valeur limite (0.4 > 0.1). Ceci traduit l’inefficacité de l’élimination de ces ions par la photocatalyse.

### III.2.13. 3.Phénol :

Les résultats d’élimination de phénol sont rassemblés dans le tableau III. 14 suivant :

**Tableau III. 14 :** Résultats des analyses de Phénol

| Le Paramètre          | Avant Photocatalyse | Après Photocatalyse |       | Valeur limite (norme) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------|-----------------------|
|                       |                     | (3h)                | (6h)  |                       |
| phénol (g/l)          | 134.14              | 20.45               | 13    | 0.3                   |
| Taux d’élimination(%) | /                   | 84.75               | 90.30 | /                     |

Après trois (3 h) heures d'agitation, nous constatons une diminution considérable de la concentration de phénol dans l'échantillon, avec un taux d'élimination de plus de 84 %. Au-delà de cette durée, une légère diminution de la concentration est observée. Ceci mène à conclure que l'élimination de phénol n'est pas affectée par le temps.

## Conclusion Générale

Dans notre étude, nous avons étudié la faisabilité de l'application de la photocatalyse hétérogène. Utilisant les rayonnements solaires comme source lumineuse et l'Oxyde de Zinc comme un semi-conducteur pour le traitement des eaux usées industrielles de la zone centrale de Hassi Rmel.

Les échantillons de l'eau usée prélevés de la station sont très sales, légèrement acides et riches en hydrocarbures et métaux lourds et ont une couleur orange apparente et une odeur désagréable.

L'analyse physico-chimique des eaux traitées par photocatalyse hétérogène a montré que tous les paramètres (DCO, DBO<sub>5</sub>, COT, turbidité, MES, phénol, ..... ) ont été réduits durant et après la photocatalyse. Cependant, ce traitement est plus efficace pour la dégradation des métaux lourds, les ions nitrite, la teneur en chlorure  $Cl^-$ , ceci se traduit par l'élimination presque totale de ces paramètres.

D'après cette étude nous recommandons de réaliser les expériences de la photocatalyse hétérogène dans des régions plus ensoleillées comme le sud Algérien, puisque la réaction de photocatalyse est liée à l'intensité d'irradiation. Sachant la durée d'ensoleillement moyenne au sud de pays est d'environ 3500 heures par an.

## Références bibliographiques

- [1] : S.Hammami « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [2] : B.Muzattiz, J.Gregorio « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2010.
- [3] : H.M, « Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH<sup>o</sup> radicals: related quantum yields,» *Helv. Chim*, pp. 2731-2750, 2001.
- [4] : Mizi A, Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar. ANNABA, 2006.
- [5] : Amiri K. Evaluation du fonctionnement de trois stations d'épuration à boues activées de la wilaya de Boumerdes dans le cadre d'une gestion intégrée des ressources en eau. Thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, 119 p, 2012.
- [6] : Tabet M.. Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, GUELMA, 103 p, 2015.
- [7] : BACHI. o. k Diagnostic sur la valorisation de quelques plantes du jardin d'épuration de la station du vieux Ksar de TEMACINE. Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister. Spécialité : Agronomie saharienne. Université Kasdi Merbeh OUARGLA. Janvier 2010.
- [8] : Catherine et alain et jean –m, Technologies d'épuration en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées (reut) rapport final, convention de partenariat onema –emarge, domaine : écotechnologies et pollution, action :28, réutilisation des eaux traitées, 2008.
- [9] : Ghazali D.1, Zaid A, Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de la source Ain Salama-Jerri (Region de Meknes-Maroc) *Larhyss Journal*, ISSN 1112- 3680, n° 12, Janvier 2013.
- [10] : Khaldi H. Etude de possibilité d'épuration des eaux usées par un mélange Bouesmicro-algues. Cas de la station d'épuration de Tiaret (Algérie). Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun, TIARET, 2017.
- [11] : Rejsek F. Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. Ed CRDP, Aquitaine (France), 2002.
- [12] : M.S. METAHRI, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatées des eaux usées traitées par des procédés mixtes cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou, thèse de doctorat, université Mouloud de Tizi-Ouzou, 2021.
- [13]: SOHAYB Khaoulani, M. Cirja, P. Ivashechkin, A. Schäffer, PFX. Corvini, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7-1 ,61-78, 2015.

- 
- [14]: Bhagyesh PUROHIT, Yaoguang, Y. Recent Advances in Rare-Earth Elements Modification of Inorganic Semiconductor-Based Photocatalysts for Efficient Solar Energy Conversion: A Review. JOURNAL OF RARE EARTHS 2015, 33 (5), 10, 2021.
- [15] : A. CARABIN, “ Traitement photocatalytique des eaux contaminées par des résidus médicamenteux” Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2014.
- [16] : Robert Didier Lacombe Sylvie Tran-Thi Thu-Hoa Guillard Chantal Herrmann Jean-Marie Keller-Spitzer Valérie Keller Nicolas Maurette Marie-Thérèse Pichat Pierre Pigot Thierry Pulgarin Cesar Rincon Angela-Guiovana l'Actualité Chimique N°308-309 - mai-juin 2007 .
- [17] : Bouafia S., Ait- amer H., Yatesj T., traitement des eaux par catalyse solaire. Le journal de l'eau et de l'environnement 19, Vol.95, pp 735-758, 1995.
- [18]: R. Gandhimathi, N. J. Durai, P. V. Nidheesh, S. T. Ramesh, S. Kanmani, Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 10, 24 ,2013.
- [19]: J Grzechulska, AW Morawski. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. Applied Catalysis B : Environmental 36 : 45 -51, . 2002
- [20] : <https://www.canal-4.tv/video/université-de-tous-les-savoirs/la-catalyse.1888>.
- [21]: Therese, G.H.A. and P.V. Kamath, Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. Chemistry of materials, 2000. 12(5): p.1195-1204.
- [22] : Taabouche, A, Etude structurale et optique de films minces ZnO dlabords par voie physique et/ou chimique,2015, Universitd de Constantine 1.
- [23] : N.Petit, «Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils,»Thèse de Doctorat,Université de Rennes1, 2007.
- [24] : H. Charaf eddine, K. Mohammed Redha, Traitement des eaux usées de la STEP d'Aïn Taghrouit par un procédé d'oxydation avancée, mémoire master 2, Faculté des sciences et de la technologie Département Génie de l'environnement.
- [25] : directives de qualité pour l'eau de boisson deuxième édition (l'organisation mondiale de la santé).