

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département** : Génie de l'environnement

**Laboratoire** : Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés  
(BIOGEP)

Unité de Développement des Equipements Solaires

## **Mémoire**

De projet de fin d'études pour l'obtention  
du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

### **Application des énergies renouvelables pour le traitement des eaux**

Fayçal FETTAKA

Ourdia MILOUDI

Sous la direction de : Mme Djamila ZIOUI (Promotrice)

Mr Nabil MAMERI (Co-promoteur)

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2018

Mr. H.GRIB	Professeur (ENP)	Président
Mr. M.DROUCHE	Professeur (ENP)	Examineur
Mme. D.ZIOUI	MCB (UDES)	Encadreur
Mr. N.MAMERI	Professeur (ENP)	Co-promoteur

## Remerciements

Tous les travaux de recherche qui ont fait l'objet de notre travail ont été réalisés au laboratoire d'Épuration et Valorisation des Eaux de Rejet de l'Unité de Développement des Équipements Solaires UDES de Bou-Smail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude en premier lieu, à notre promotrice madame ZIOUI Djamilia, pour son accompagnement tout au long de la période de notre stage, pour son aide, son investissement scientifique et humain et tous les efforts inestimables fournis de sa part pour notre bien-être.

Nos chaleureux remerciements vont en second lieu, à notre Co-promoteur Mr MAMERI, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils, qui nous ont été toujours précieux.

Un remerciement spécial à Mr L.AOUDIT, qui a suivi notre travail avec grand intérêt, et qui n'a hésité aucune seconde à nous conseiller, nous aider et orienter lors de l'élaboration de notre travail.

Des remerciements s'imposent aussi pour le directeur de la division FTEER pour nous avoir permis d'effectuer notre stage pratique au sein de la même unité.

Je souhaite remercier les membres du jury, Pr. MAMERI en tant que co-promoteur, Pr. DROUCHE en qualité d'examineurs ; ainsi que Pr. GRIB qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives.

Nos vifs remerciements et notre sincère reconnaissance vont aux personnels, du laboratoire à savoir: Farid, Sara, et Djilali, pour avoir mis en notre disposition le matériel nécessaire à la réalisation de cette étude.

Nous témoignons toute notre gratitude à l'ensemble de nos professeurs de l'école nationale polytechniques d'Alger qui nous ont accompagnés durant toutes ces longues années d'études.

Nous remercions d'une façon très particulière nos parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que toute notre famille et nos amis(e).

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## ملخص:

تلوث المياه بسبب المخلفات الصناعية أمر لا يمكن تجاهله كونه يعرض للبيئة لمخاطر حقيقية. تم تنفيذ هذا العمل بهدف تطوير غشاء ضوئي مصمم على مستوى مخبر تدهور الملوثات العضوية مثل المستحضرات الصيدلانية والصبغات باستعمال عملية التحفيز الضوئي التي تعتبر العملية الأقل تكلفة والأكثر فعالية. يتم وضع الغشاء الذي تم تثبيت به في البوليمر الذي يكونه في خزان يحتوي أيضاً على المحلول الذي سيتم معالجته تحت تأثير الأشعاع  $TiO_2$  محفز شمسي. من الضروري أيضاً وصف الغشاء بحيث يمكن استخدامه في تطهير المياه الملوثة. تعتبر دراسة تأثير بعض المعايير على التدهور الضوئي لهذه الملوثات أمراً ضرورياً. تم استخدام النتائج التي تم الحصول عليها في تحسين المعايير التجريبية التي تؤثر على عملية التدهور باستعمال التحفيز الضوئي. لقد تبين أن حركتنا موصوفة بنموذج لقمير هشلهود وأن معدل سرعة اختفاء الملوثات يتناسب مع الحركية الشبه الأولى .

**الكلمات المفتاح:** عمليات الأكسدة المتقدمة ، التحفيز الضوئي ، الطاقة الشمسية ، الملوث العضوي ، الغشاء التحفيزي

## Abstract:

Water pollution by industrial discharges is incontestable and presents real risks for the environment. This work was carried out with the aim of developing a photocatalytic membrane designed on a laboratory scale for the degradation of organic pollutants of the pharmaceutical and dye type using the photo-catalysis process which is the least expensive and most efficient process. The membrane whose  $TiO_2$  catalysts are fixed in the matrix of the polymer that composes it is put in a glass bowl also containing the solution to be treated under the effect of solar irradiation. It is also imperative to characterize the membrane so that it can be used in the purification of polluted water. The study of the influence of certain parameters on the photo-degradation of these pollutants is essential. The results obtained were used in the optimization of the experimental parameters that influence the photo-catalytic degradation. It has been shown that our kinetics are described by the Langmuir-Hinshelwood model and that the rate of disappearance of pollutants suitably follows pseudo-first order kinetics.

**Keywords :** advanced oxidation processes, photocatalysis, solar energy, organic pollutant, catalytic membrane.

## Résumé :

La pollution des eaux par les rejets industriels est incontestable et présente des risques réels pour l'environnement. Ce travail a été réalisé dans le but de développer une membrane photo-catalytique conçue à l'échelle du laboratoire pour la dégradation de polluants organiques de type pharmaceutiques et colorants en utilisant le procédé de photo-catalyse qui représente le procédé le moins coûteux et plus efficace. La membrane dont le catalyseur  $TiO_2$  est fixé dans la matrice du polymère qui la compose est mise dans une cuve en verre contenant également la solution à traiter sous l'effet d'irradiation solaire. Il est également impératif de caractériser la membrane afin de pouvoir l'utiliser dans la purification des eaux polluées. L'étude de l'influence de certains paramètres sur la photo-dégradation de ces polluants est indispensable. Les résultats obtenus ont servi dans l'optimisation des paramètres expérimentaux qui influencent la dégradation photo-catalytique. Il a été démontré que notre cinétique est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et que la vitesse de disparition des polluants suit convenablement une cinétique de pseudo premier ordre.

**Mots clés :** procédés d'oxydation avancée, photo-catalyse, énergie solaire, polluant organique, membrane catalytique.

# Sommaire

Remerciement	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles et abréviations	
Introduction générale .....	14
CHAPITRE I : Revue bibliographique	
I.1. Définition de la pollution des eaux .....	16
I.2. Origines de la pollution .....	16
I.3. Type de polluants .....	17
I.4. Différentes méthodes de traitement des polluants .....	20
I.4.1. Procédés physico-chimiques .....	20
I.4.2. Les procédés physiques .....	20
I.4.2.1. L'adsorption .....	20
I.4.2.2. Les techniques membranaires .....	21
I.4.3. Les procédés chimiques .....	24
I.4.3.1. L'incinération .....	24
I.4.3.2. L'oxydation par voie humide .....	24
I.4.3.3. Les procédés d'oxydation avancée .....	25
I.4.4. Les procédés électrochimiques .....	23
I.4.5. Les procédés biologiques .....	36
I.5.1. La pollution en Algérie .....	37
CHAPITRE II : Matériel et méthodes	
II.1. Les produits chimiques .....	39
II.1.1. Le copolymère .....	39
II.1.2. Le catalyseur .....	39
II.1.3. Le solvant .....	40
II.1.4. Les polluants .....	40
II.1.5. Acide et base .....	42
II.2. Elaboration de la membrane .....	42

II.3. Techniques d'analyses et de caractérisations .....	42
II.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible .....	42
II.3.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	43
II.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	45
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX) .....	46
II.3.5. Chromatographie en phase liquide (HPLC) .....	47
II.4. Dispositif expérimental .....	47
II.5. Localisation du site d'expérimentation .....	48
II.6. Source d'irradiation .....	48
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Caractérisation physico-chimiques de la membrane photocatalytique .....	49
III.1.1 Caractérisation par FTIR .....	49
III.1.2. Caractérisation par MEB .....	50
III.1.3 Caractérisation par DRX .....	50
III.2. Résultats de l'application de la membrane élaborée en photocatalyse pour les . produits pharmaceutiques .....	51
III.2.1. Comparaison entre les différents procédés d'éliminations des polluants .....	51
III.2.2. Influence du type de rayonnement .....	53
III.2.3. Influence de la concentration initiale des polluants .....	55
III.2.4. Influence de l'intensité de l'ensoleillement .....	57
III.2.5. Influence du pH de la solution .....	59
III.2.6. Minéralisation .....	61
III.2.7. Test de reproductibilité .....	62
III.3. Résultats de l'application de la membrane élaborée en photocatalyse pour le . méthyl orange .....	64
III.3.1. Influence du type de rayonnement .....	64
III.3.2. Influence de la concentration initiale des polluants .....	65
III.3.3. Effet du pH .....	66
III.3.4. Influence de l'intensité d'irradiation lumineuse .....	67
III.4. Vérification du modèle de Langmiur-Hinshelwood .....	68
Conclusion générale .....	72
Références bibliographiques .....	74
Annexes .....	81

## Liste des Tableaux

### Chapitre I : Revue bibliographique

- **Tableau I.1** : Caractéristique des phases anatase et rutile (31)
- **Tableau I.2** : Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène. (33)

### Chapitre II : Matériel et Méthodes

- **Tableau II.1** : Propriétés physiques du polymère utilisé (39)
- **Tableau II.2**: Propriétés physiques du catalyseur utilisé (40)
- **Tableau II.3**: Structure et Propriétés Physiques des solvants utilisés (40)
- **Tableau II.4**: Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés. (41)

### Chapitre III : Résultats et discussions

- **Tableau.III.1.** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, (55)  
le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction,  
pour les différents types d'irradiation.
- **Tableau.III.2.** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, (57)  
le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction,  
pour les différentes concentrations en polluants.
- **Tableau III.3** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de (59)  
dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, selon l'ensoleillement.
- **Tableau.III.4** : Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de (60)  
dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, pour  
les différents pH.
- **Tableau.III.5:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps (65)  
de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures  
d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse
- **Tableau.III.6:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps (66)  
de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures  
d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse
- **Tableau.III.7:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps (67)  
de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés
- **Tableau.III.8:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps (68)  
de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures  
d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse

- **Tableau.III.9** : valeurs des constantes cinétiques, coefficients de régression (70)  
pour les trois polluants dans le cas de l'ordre 1.

## Liste des Figures

### Chapitre I : Revue bibliographique

- **Figure I.1** : Schéma d'une membrane sélective. (21)
- **Figure I.2** : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel (28)
- **Figure I.3** : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse (30)
- **Figure I.4** : Structure phases cristallines Rutile et Anatase de TiO<sub>2</sub> (31)
- **Figure I.5** : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub>. (32)
- **Figure I.6** : Différents domaines d'applications de la photocatalyse hétérogène. (34)

### Chapitre II : Matériel et Méthodes

- **Figure II.1** : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible. (43)
- **Figure II.2** : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR. (44)
- **Figure II.3**: Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et échantillon. (45)
- **Figure II.4**: Schéma d'un spectromètre de Diffraction Des Rayons X. (47)
- **Figure II.5**: Photoréacteur solaire. (48)

### Chapitre III : Résultat et discussions :

- **Figure III.1** : Spectres FTIR : a) membrane à base de P(VDF-TrFE), et b) membrane à base de P(VDF-TrFE)/TiO<sub>2</sub> (49)
- **Figure III.2** : Images MEB de la coupe transversal de la membrane à base de TiO<sub>2</sub>/P(VDF-TrFE) (50)
- **Figure III.3** : Diffractogramme DRX la membrane à base de TiO<sub>2</sub>/P(VDF-TrFE) (51)
- **Figure.III.4**: l'évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique en fonction du temps pour les trois procédés (52)
- **Figure.III.5** : l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole en fonction du temps pour les trois procédés (52)
- **Figure.III.6** : l'évolution temporelle de la concentration en acide niflumique pour les deux types d'irradiations (53)
- **Figure.III.7** : l'évolution temporelle de la concentration en métronidazole pour les deux types d'irradiations (54)



- **Figure.III.8:** l'évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant (55)
- **Figure.III.9:** l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant (56)
- **Figure.III.10:** évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique durant les deux journées (58)
- **Figure.III.11:** évolution temporelle de la concentration du métronidazole durant les deux journées (58)
- **Figure.III.12 :** évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide niflumique pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L (59)
- **Figure.III.13 :** évolution temporelle de la concentration réduite du métronidazole pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L. (60)
- **Figure III.14 :** UV-Vis spectre de l'acide niflumique (61)
- **Figure III.15 :** UV-Vis spectre de metronidazole (61)
- **Figure III.16 :** HPLC : (a),(c) avant le traitement et (b),(d) après le traitement (62)
- **Figure.III.17 :** l'évolution temporelle de la concentration en acide niflumique lors du test de l'efficacité (63)
- **Figure.III.18 :** l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole lors du test de l'efficacité (63)
- **Figure.III.19:** Evolution temporelle de la concentration réduite du MeO pour différents types d'irradiation. (64)
- **Figure.III.20:** Evolution temporelle du taux de dégradation pour différents concentrations initiale en MeO. (65)
- **Figure III.21:** Evolution temporelle de la concentration réduite de la MeO pour différents pH de la solution. (66)
- **Figure III.22 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du MeO durant deux journées ensoleillée et nuageuse (67)
- **Figure.III.23 :** L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant (69)
- **Figure.III.24 :** L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant (69)

- **Figure.III.25** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les différentes concentrations initiales en polluant (70)
- **Figure.III.26**: Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de l'acide niflumique. (71)
- **Figure.III.27** : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de la métronidazole. (71)
- **Figure.III.28** : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du methyl orange (71)

**Annexes :**

- **Figure A.1** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique durant les deux journées ensoleillée et nuageuse (81)
- **Figure A.2** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole durant les deux journées ensoleillée et nuageuse (81)
- **Figure A.3** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange durant les deux journées ensoleillée et nuageuse (82)
- **Figure A.4** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les deux types d'irradiations (82)
- **Figure A.5** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les deux types d'irradiations (83)
- **Figure A.6** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les deux types d'irradiations (83)
- **Figure A.7** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant (84)
- **Figure A.8** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant (84)
- **Figure A.9** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les différentes concentrations initiales en polluant (85)
- **Figure A.10** : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique par  $\text{TiO}_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L (85)
- **Figure A.11** :Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique par  $\text{TiO}_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg (86)

- **Figure A.12** :Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange par  $\text{TiO}_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L (86)
- **Figure A.13** : Le spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SHIMADZU UV PROB (87)
- **Figure A.14** : Multi-paramètres type Consort C3010. (87)
- **Figure A.15** : HPLC YL9100 System (87)
- **Figure A.16** : Attestation de participation à la 9<sup>ème</sup> édition di congrès national de la Société Algérienne de Chimie. (88)
- **Figures A.17** : Attestation de participation à « The International Symposium on Materials Chemistry » (89)

## Liste des symboles et abréviations

### **Symbole**

C	Concentration en solution du polluant	mg/L
C <sub>0</sub>	Concentration initiale en polluant	mg/L
C <sub>MeO</sub>	Concentration initiale du méthyle orange	mg/L
pKa	Constante d'acidité.	
K <sub>app</sub>	Constante apparente de dégradation	min <sup>-1</sup>
t <sub>1/2</sub>	Temps de demi-réaction	min
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation.	
R	Taux de dégradation	%
t	Temps.	s
J <sub>p</sub>	Flux de perméation.	
ΔP <sub>m</sub>	Pression transmembranaire effective.	
λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
r	Vitesse de dégradation photo-catalytique	mg/L.min

### **Abréviation**

POA	Procédés d'oxydation avancée.
OVH	Oxydation par voie humide.
Ads	Adsorption.
MF	Microfiltration.
NF	Nano-filtration.
EF	Electro-flottation.
EC	Electro-coagulation.
Ed	Electro-déposition.
UV	Ultraviolet.
DCO	Demande chimique en oxygène.
pH	Potentiel d'Hydrogène.
pH <sub>ZPC</sub> :	Point zéro charge.

TR	Taux de rétention.
Eq	Equation.
P (VDF-TrFE)	Poly (vinylidene fluoride)-co-trifluoroethylene.
DMF	Dimethylformamide.
MeO	Méthyle orange.
FTIR	La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.
DTGS	Deuterated Tri glycine Sulfate.
MCT	Mercure Cadmium Tellure.
ATR	Rélectance totale atténuée.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
KV	Kilos volt.
SEM	Scanning electronmicroscopy.
DRX	Diffraction des rayons X.
HPLC	Chromatographie en phase liquide a haute performance.
h	Heure.
Min	Minute.
L-H :	Langmuir-Hinshelwood.
OMS	Organisation mondiale de la santé.
EPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis.
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée.
U.S. Geological Survey	United states Geological Survey.
FAO	Orgnisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture.
ENP	Ecole nationale polytechnique.
UDES	Unité de développement des équipements solaires.
CDER	Centre de développement des énergies renouvelables.
MERS	Ministère de la recherche scientifique.

## **INTRODUCTION GENERALE**

Il est vrai que l'accroissement et le développement industriel améliorent le niveau de vie ; mais il reste à l'origine de nuisances de diverses natures : physique, chimique, biologique ...

En effet, les effluents liquides circulant dans une industrie peuvent présenter des caractéristiques fort variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds ainsi qu'en d'autres substances organiques ou minérales qui peuvent être elles même sources de pollution.

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année, plus de 3 millions de personnes meurent suite à des maladies dues à la mauvaise qualité de l'eau et plus de 2 milliards de personnes manquent d'eau pour leur besoin d'hygiène élémentaire [1].

Dans le domaine de traitement des eaux usées, plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions métalliques et des polluants organiques à partir de l'eau telles que l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire. Cependant, ces procédés ont certaines limites telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont considérés comme faibles créateurs de déchets toxiques durant le traitement.

La recherche sur la photocatalyse est un domaine très étudié depuis ces dernières années, avec le souci grandissant de la protection de notre environnement. Actuellement, dans la plupart des cas, c'est le dioxyde de titane,  $TiO_2$  qui est employé pour des applications photocatalytiques. Il se présente sous forme de poudre mise en suspension, ce qui implique par exemple, pour le traitement d'eaux polluées, une étape supplémentaire dans le procédé, qui est la séparation entre le catalyseur et l'eau. Ainsi des chercheurs se sont intéressés dans les années 1990 à l'immobilisation de particules de  $TiO_2$  dans des films de silice, dans des gels, sur des fibres de verre... La réalisation de couches minces de  $TiO_2$ , qui permettrait à la fois la dégradation des polluants et la récupération de l'eau traitée, laisse donc envisager des applications prometteuses.

L'objectif final dans lequel s'inscrit ce travail de mémoire est le développement d'une membrane photocatalytique permettant la fixation du catalyseur dans la matrice du polymère, pour éviter par la suite l'étape de sa filtration. Nous avons donc élaboré une membrane composite qui est constituée d'un copolymère qui est le P(VDF-TrFE) et d'un catalyseur le  $\text{TiO}_2$ . Cette membrane a été caractérisée par MEB, DRX, FTIR et utilisée par la suite pour la purification des eaux polluées par les produits pharmaceutiques (Acide niflumique et métronidazole) et le colorant (méthyl orange) en utilisant l'énergie solaire. Ces polluants sont été choisis à cause de leur forte utilisation dans l'industrie. L'influence de certains paramètres opératoires sera étudiée à savoir la concentration initiale en polluants, le pH de la solution, l'influence du type d'irradiation, le test d'efficacité (recyclage).

Le travail présenté dans ce mémoire est structuré de 3 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation des généralités sur la pollution des eaux. Nous présenterons également une revue bibliographique sur les différentes techniques de dépollution, où nous détaillerons le procédé de photocatalyse et membranaire.

La partie expérimentale et les différentes techniques de caractérisations et d'analyses utilisées dans ce mémoire seront présentées dans le deuxième chapitre.

Nous regrouperons les résultats obtenus et leurs interprétations dans le dernier chapitre.

La conclusion générale présente les points les plus marquants apparus tout au long de ce travail.

## **CHAPITRE I: Revue bibliographique**

### **I.1. Définition de la pollution des eaux**

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles provoquées par l'homme et ses activités [2]. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

### **I.2. Origines de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle.

- *Pollution domestique et urbaine :*

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui sont à l'origine de la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

- *Pollution agricole*

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables des rejets de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates qui se transforment en nitrites.

- *Pollution industrielle*

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et inorganique très toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser directement des déchets et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire, industrie agricole,



tannerie et textile, papeterie, industrie minière, industrie pharmaceutique, industrie chimique et pétrochimique).

Ce type de pollution peut avoir un effet néfaste sur les organismes vivants et peut causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux lourds, éléments radioactifs, tensioactifs, pesticides, etc...). La pollution industrielle handicape fortement le pouvoir d'autoépuration de l'eau.

### **I.3. Types de polluants**

- *Pollution des eaux par les rejets urbains*

Cette pollution est provoquée par les eaux usées d'origine domestique et industrielle. Pendant la saison estivale, on constate sur les côtes nord-Méditerranéennes une augmentation de la pollution des eaux par des matières organiques fermentescibles d'autant plus que les stations d'épuration sont saturées.

- *Pollution des eaux par les hydrocarbures*

Provenant des industries pétrolières et des transports, qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère [3].

- *Pollution par les métaux lourds*

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

- *Pollution par les produits pharmaceutiques*

De nombreuses études parues ces dernières années ont mis en lumière l'existence d'une source jusque-là ignorée de pollution des eaux : les substances pharmaceutiques. Une nouvelle forme de pollution de l'eau menace les pays riches. Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en

Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Une étude menée par U.S. Geological Survey et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) sur 139 cours d'eau dans 30 états a ainsi révélé la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons. Les analyses effectuées sur des fleuves allemands ou français donnent des résultats similaires. Des traces de somnifères ont été retrouvées, d'antidépresseurs, de contraceptifs, d'aspirine et de paracétamol, d'anti-inflammatoires, d'antiépileptiques, d'anticancéreux, de médicaments contre la tension artérielle et autres substances dont une grande partie est théoriquement délivrée sous contrôle médical.

Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments étant à la hausse dans les pays riches depuis quelques décennies, cette pollution s'accroît en proportion et fait craindre que certains seuils critiques soient atteints. Or cette problématique n'a jamais été prise en compte dans la gestion de l'eau. La plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances [4].

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes.

Une substance antibiotique est donc un médicament qui a pour effet de tuer des bactéries de façon ciblée. Il se distingue d'un antiseptique (désinfectant non ingéré) qui détruit tout germe et parfois même la cellule, de manière non ciblée.

Il existe plus de 10 000 molécules antibiotiques, mais seulement une centaine, sont efficaces et utilisables. La plupart des antibiotiques sont produits par des procaryotes, des champignons, des végétaux, des animaux ou des lichens.

L'utilisation des antibiotiques pour la médecine humaine ne représente environ que 35% de l'usage totale, plusieurs études ont montré que les antibiotiques utilisés en médecine humaine, régulièrement détectés dans les effluents, [5,6].

- *pollution de l'eau par les colorants*

La présence de matières colorantes dans les rejets industriels peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visibles et indésirables, cela engendre des effets néfastes sur la faune et la flore mais aussi sur les populations humaines et animales. Un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement, plusieurs chercheurs ont estimé que la quantité libérée dans le milieu naturel est entre 15 et 20% de la production mondiale [7]. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, ils furent pendant très longtemps extrait du milieu naturel (plantes, animaux et minéraux) [8].

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support [9]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [10]. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ )....) et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements autochromes. Les composés organiques contenant un chromophore sont des chromogènes. Il n'y a qu'un petit nombre de groupements chromophores responsables du caractère coloré des colorants biologiques usuels [11].

Il existe deux grandes classes de colorants, soit les naturels ou les synthétiques. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ont été fabriqués par le marché industriel. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

➤ Impacts des produits pharmaceutiques et des colorants sur la santé publique et sur l'environnement

Les eaux résiduaires industrielles, chargées en substances polluantes de différents types telle que : les colorants et les produits pharmaceutiques. Ces produits nuisent considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivants dans les milieux aquatiques malgré pour large gamme de produits pharmaceutiques, les risques pour l'environnement peuvent être relativement négligeables car ils ne restent pas longtemps dans l'environnement et ne sont pas très toxiques mais

d'autres notamment les parasitocides, les antimycotiques, les antibiotiques et les (xéno) œstrogènes, qui peuvent tous avoir des effets éco-toxicologiques, constituent un risque pour l'environnement, une exposition de faible niveau à long terme peut se produire par ces voies [12]. Par ailleurs, les colorants, en raison de leurs poids moléculaires élevés diminuent la dissolution de l'oxygène dans les milieux aquatiques ce qui entraîne une très faible biodégradabilité donc un caractère toxique élevé. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu perturbant les différents mécanismes naturels existant dans la flore (réduction du pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune aquatique (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) et terrestre constituant la suite de la chaîne alimentaire [13,14].

#### **I.4. Différentes méthodes de traitement des polluants**

##### **I.4.1. Procédés physico-chimiques**

###### **➤ La coagulation-floculation:**

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent d'accélérer la décantation gravitaire des particules en suspension dans l'eau. Ce processus est utilisé lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace [15]. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus lourdes, appelées des floes, et rend difficile leur décantation. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par filtration et/ou décantation. Ce procédé est fréquemment utilisé en traitement primaire dans les stations d'épuration, assurant notamment le traitement de la DCO colloïdale. Elle utilise généralement des polymères sous forme de produits commerciaux.

##### **I.4.2. Les procédés physiques**

###### **I.4.2.1. L'adsorption:**

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (l'adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface

de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface [16].

Les adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [17].

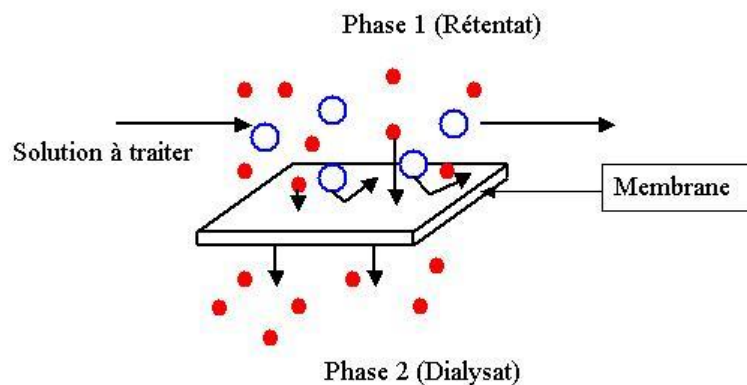
#### I.4.2.2. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources. Avant ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [18].

- **Définition d'une membrane :**

Une membrane peut être définie comme une couche mince de matière, c'est une barrière perméable permettant le passage ou le blocage de certaines substances dissoutes ou non entre deux milieux sous l'action d'une force motrice de transfert, ces substances sont séparées suivant certains critères [19] (**figure I.1**):

- Leur nature chimique (ions/.....)
- Leur état physique (solide, gazeux, liquide)
- Leur charge électrique (électronégatifs/positifs)
- Leur dimension



**Figure I.1** : Schéma d'une membrane sélective.

- **Classification des membranes:**

On distingue selon la nature des membranes, leur géométrie, porosité, et leur structure morphologique plusieurs types de membranes pouvant être résumés comme suit:

a. Classification d'après la nature chimique:

Selon les matériaux intervenants dans la fabrication de la membrane, on peut définir deux types de membranes :

- Membranes minérales : elles sont fabriquées à partir de matières minérales ou céramique de type composite ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,.....) elles sont très répandues en raison de leur sélectivité, perméabilité, résistance chimique, mécanique et surtout thermique.

- Membrane organiques : essentiellement fabriquées à base de polymères résistants le mieux aux températures pH et oxydation : Polyacrylonitrile ; Polysulfones ; Polyfluorures de Vinylidene), les dérivés cellulosiques ; les polyamides

b. Classification d'après leur porosité:

- Membranes poreuses : on parle de membranes poreuses lorsque la taille de ses pores est comprise entre 0.01 et 1 micron, elles sont similaires aux filtres conventionnels, elles retiennent entièrement les particules dont le diamètre est supérieur à celui du pore, partiellement celle de diamètres compris entre le plus petit pore et le plus grand et assure le passage des particules de plus petite taille. La séparation donc est une fonction de taille moléculaire et distribution des pores.

- Membranes denses : c'est un film dense permettant le transport du perméat sous l'effet d'une force de pression, concentration ou gradient de potentiel électrique ce qui assure le transfert de composés de tailles voisines si leurs solubilités différent [20].

c. Classification d'après leur géométrie : On distingue :

- Membranes planes : les plus simples et anciennes, elles sont empilées en plusieurs feuilles et séparées par des cadres assurant la circulation des fluides, le désavantage est qu'elles détériorent puisque La couche sélective est déposée sur un support ce qui prive la membrane de résistance mécanique lorsque la pression est appliquée en sens inverse ce qui empêche donc le rétro-lavage [21].

- Membranes spirales : la membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube perforé qui recueille le filtrat pour obtenir finalement un cylindre a multicouches où le

perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [22].

- Membranes tubulaires : Un module tubulaire contient plusieurs tubes disposés en série ou en parallèle. L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes, l'avantage est que les tubes peuvent être nettoyés mécaniquement contrairement aux autres configurations mais ce procédé nécessite une dépense d'énergie très important [23].

- Membranes fibres creuses : Les fibres creuses sont assemblées en parallèle suivant deux configurations : Une configuration Int-Ext : c'est le cas les modules tubulaires, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres.

L'écoulement tangentiel canalisé à l'intérieur des fibres, Ou bien une configuration Ext-Int : l'eau circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres. L'écoulement entre les fibres est libre [24].

d. Classification d'après leur structure morphologique: On distingue:

- Les membranes symétriques (isotropes) : elles ont des propriétés structurales constantes sur toute leur épaisseur [25].

- Les membranes asymétriques (anisotropes) : dont la structure varie d'une couche à l'autre [25]. Celles-ci présentent une structure hétérogène. On peut avoir des membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant l'épaisseur ou bien des membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

• **Caractérisation des membranes** :

Elles sont caractérisées par leur porosité, sélectivité perméabilité à l'eau pure et leur seuil de coupure :

**a. Taille des pores** : la porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme, la taille des pores varie en microns dans la MF à un nanomètre dans la NF [26].

**b. Sélectivité** : c'est une caractéristique de la surface de membrane difficile à quantifier mais très essentielle, c'est la capacité de détermination de quels composés de la solution traverseront la membrane, cette capacité est liée à la nature physique et chimique de

la membrane, La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [26].

**c. Perméabilité :** c'est l'aisance avec laquelle l'eau pénètre la membrane, ce paramètre va donc dépendre de la porosité et épaisseur des membranes poreuses et propriétés chimiques des membranes denses [27]. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation ( $J_p$ ) et la pression transmembranaire effective ( $\Delta P_m$ ).

**d. La pression transmembranaire :** représente la moyenne des pressions à l'entrée du module de filtration ( $P_1$ ) et à la sortie coté retentât ( $P_2$ ) de la membrane, diminuée d'une pression du côté du filtrat ( $P_f$ ) [27].

### I.4.3. Les procédés chimiques

#### I.4.3.1. L'incinération:

C'est l'une des techniques de gestion des déchets ménagers, agricoles ou industriels. Une usine d'incinération des déchets ménagers comporte un four et une chambre de postcombustion. Dans le four, les déchets subissent une décomposition par la chaleur (pyrolyse) qui produit des gaz combustibles. Ceux-ci sont ensuite brûlés à des températures de 800 à 900 °C dans la chambre de postcombustion. Ce procédé permet de traiter de grandes quantités de déchets. De plus, l'énergie libérée peut être récupérée à la sortie du four, grâce à un échangeur de chaleur dans lequel circule de l'eau ou de la vapeur surchauffée, et servir au chauffage (5 à 7 t de déchets permettent d'obtenir une énergie équivalente à celle fournie par 1 t de fioul), ou à la production d'énergie électrique ou d'électricité et de chaleur (cogénération). Toutefois, les fumées d'incinération des déchets sont très toxiques. Elles doivent être filtrées et leurs propriétés acides neutralisées avant leur rejet dans l'atmosphère. Bien que les usines d'incinération soient soumises à l'obligation de respecter des normes de pollution sévères, l'incinération est la technique de gestion des déchets la plus contestée par les défenseurs de l'environnement ; certaines des substances rejetées dans l'atmosphère auraient aussi des effets néfastes sur la santé des riverains.

#### I.4.3.2. L'oxydation par voie humide :

Elle implique l'oxydation en phase liquide des polluants à des températures élevées (125 – 320°C) sous des hautes pressions (5 – 200 bar) d'une source gazeuse d'oxygène (généralement de l'air). Les pressions élevées sont nécessaires pour maintenir l'eau à l'état liquide. La haute pression sert aussi à assurer la quantité de l'oxygène pour oxyder totalement



les polluants, et elle favorise également la solubilité de l'oxygène (loi d'Henri). L'OVH est la méthode la plus efficace pour les effluents concentrés (contenant des matières organiques en dissolution ou en suspension), ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 15%, avec une DCO comprise entre 10-200 gO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>.

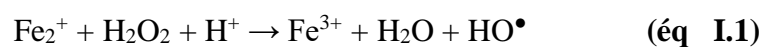
#### I.4.3.3. Les procédés d'oxydation avancée :

Lorsqu'il est souhaitable d'avoir un traitement capable de minéraliser des composés récalcitrants, les procédés d'oxydation avancés AOPs (Advanced Oxidation Processes) apportent une solution. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés reposent sur la production de radicaux libres non sélectifs et très réactifs tels que °OH (hydroxyle), HO<sub>3</sub>°, HO<sub>4</sub>°, et O<sub>2</sub><sup>-</sup> (superoxide). Parmi ceux-ci, l'hydroxyle est l'un des agents d'oxydation les plus efficaces avec un potentiel d'oxydation de 2,7 V/ENH [28]. Ces radicaux sont produits au moyen des POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits et colorants [29,30].

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants:

- Non toxiques
- Non corrosifs pour les équipements
- Simples de leurs manipulations.

**a. Procédés fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** Il s'agit d'une combinaison entre le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le fer ferreux Fe<sup>2+</sup>. Le radical hydroxyle HO• est l'espèce oxydante de la réaction ci-dessous, appelée réaction de Fenton (éq II.1):



Le réactif de Fenton est un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques tel que les alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [31,32]. Les caractéristiques attractives de ce procédé pour le traitement des composés organiques sont:

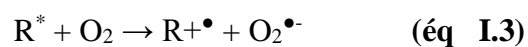
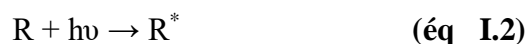
- des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- des produits finaux (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisant pas de pollution supplémentaire.

Mais le réactif fenton, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui mène à approvisionner le milieu de manière continu en peroxyde d'hydrogène entraînant une augmentation des de traitement.

**b. Ozonation (O<sub>3</sub>) :** L'ozone, oxydant puissant ( $E^\circ = 2.07 \text{ V}$ ), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles, en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [33,34].

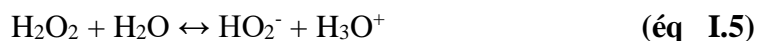
**c. Procède photochimique homogène UV :** La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement [35] (généralement des lampes à haute pression de mercure) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [36]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante.

**d. Photodissociation directe (UV) :** Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ). Pour ce faire, les polluants sont excités par la lumière, afin de réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits comme c'est montré dans les équations (éq I.2, éq I.3 et éq I.4).



Les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance sont les principales raisons pour lesquelles la photolyse directe est abandonnée.

**e. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) :** La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV.

**f. Photo-catalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>/UV) :** Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie d'avenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique.

On distingue deux types de catalyse :

- *Catalyse homogène*, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- *Catalyse hétérogène*, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase liquide ou gaz).

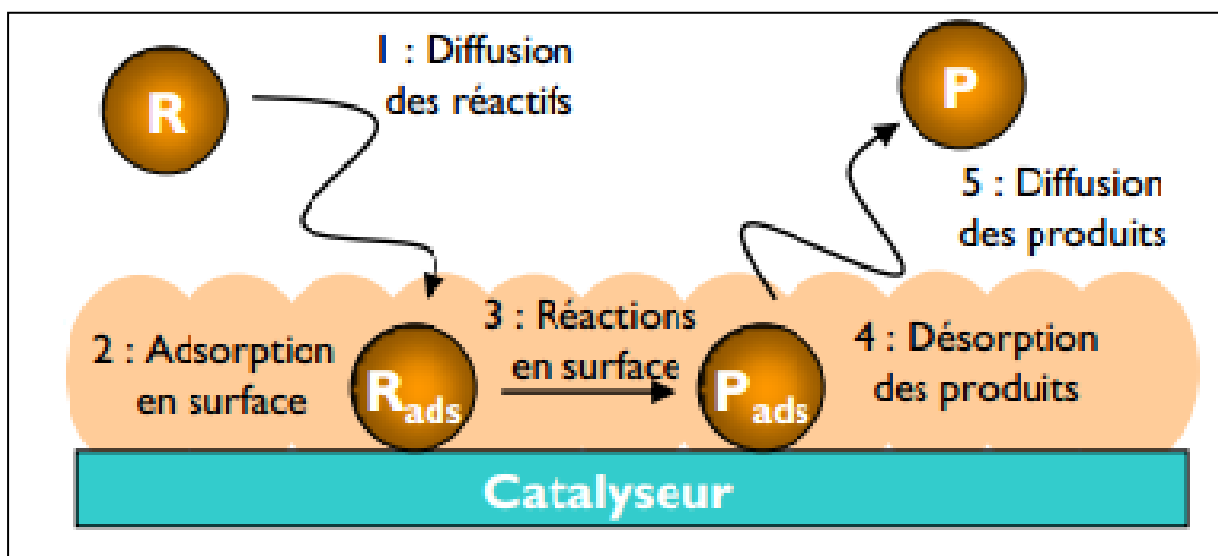
- **Définition:**

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les : colorants, solvants, engrais, pesticides, composés organiques volatiles, etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (photocatalyseur) tel que le TiO<sub>2</sub> [37, 38]. Cette excitation entraîne une photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu réactionnel pour former des espèces oxydantes et réductrices.

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice.

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en plusieurs étapes (**Figure I.2**) :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du catalyseur,
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
4. Désorption des produits,
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur



**Figure I.2** : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel

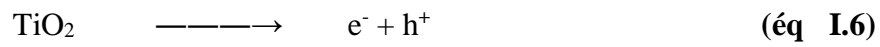
### - Principe:

Le principe de la photocatalyse repose sur l'excitation (activation) d'un semi-conducteur, jouant le rôle de catalyseur, sous l'effet du rayonnement solaire.

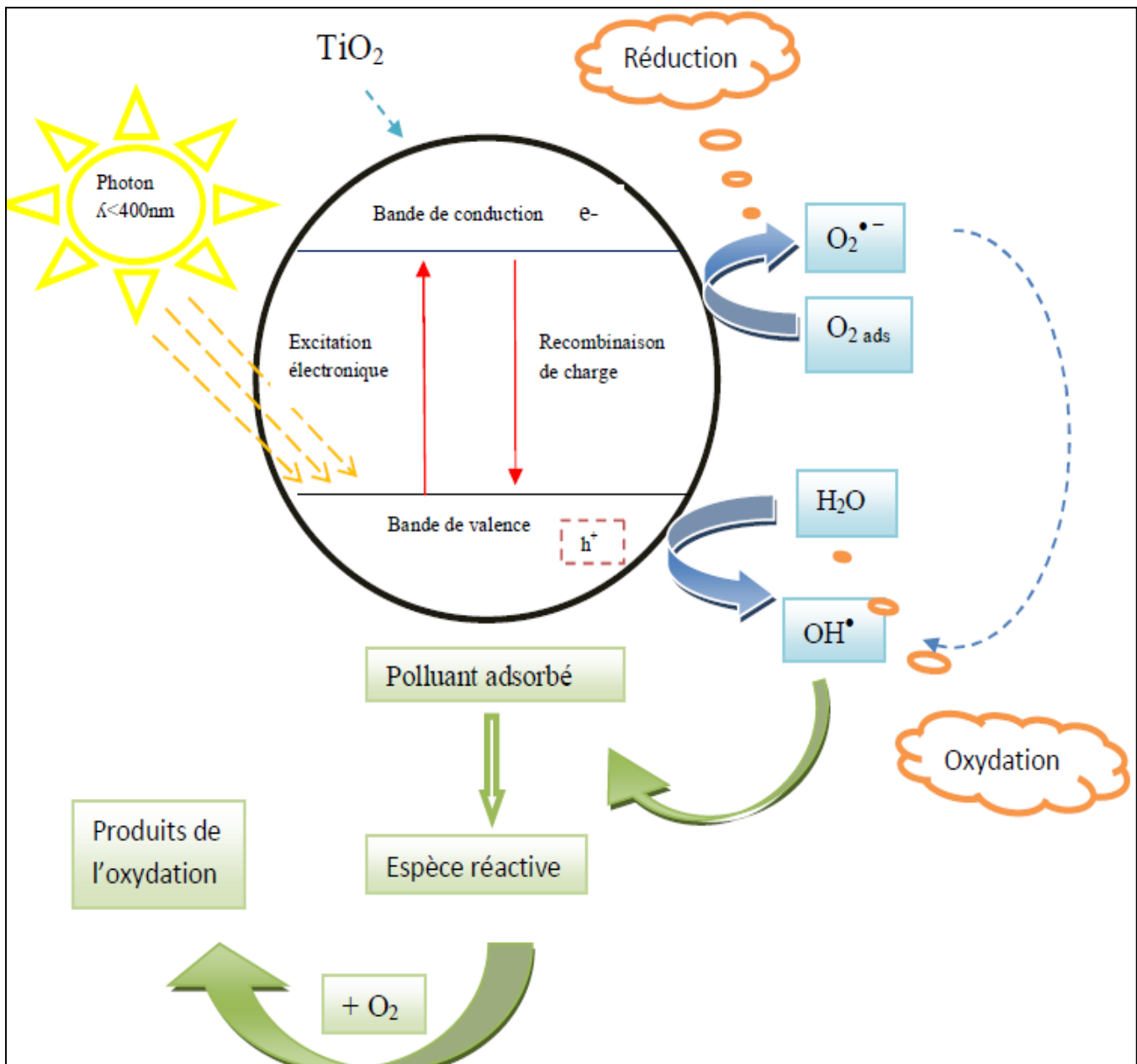
La structure électronique du semi-conducteur est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction vide. Sous l'effet d'une irradiation solaire, (dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction), un électron ( $e^-$ ), passe de la bande de valence vers la bande de conduction (transition électronique), laissant un trou positif dans la bande de valence ( $h^+$ ) Cela conduit à la formation de paires d'électron-trou, suivant la réaction (éq I.6). Ces paires

( $e^-/h^+$ ) peuvent soit, se recombiner sans donner lieu à une réaction chimique (recombinaison de charges), soit migrer en surface générant ainsi un site oxydant ( $h^+$ ) et un site réducteur ( $e^-$ ) [39,40].

Les électrons (qui se trouvent dans la bande de conduction) peuvent réduire l'oxygène dissout avec formation d'ion superoxyde radicalaire ( $O_2^{\cdot-}$ ) selon la réaction (éq I.7) [41]. Tandis que les ( $h^+$ ) sont capables d'oxyder  $H_2O$  ou ( $OH^{\cdot}$ ) et le polluant adsorbé (P) pour former des radicaux ( $HO^{\cdot}$ ) et ( $P^{\cdot}$ ) suivant la réaction (éq I.8) [42]. Ainsi, la réaction globale de la dégradation d'un polluant organique P peut s'écrire suivant la réaction (I.9).



La **Figure (I.3)** représente les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse.



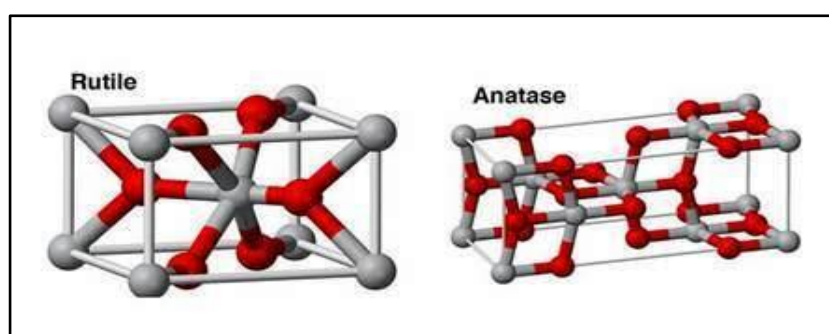
**Figure I.3 :** Schéma représentatif du principe de la photocatalyse

**- Choix du catalyseur : le dioxyde de titane :**

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Il présente une grande stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il est biologiquement et chimiquement inerte, insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le  $\text{TiO}_2$  peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé sur lit fixe [43,44].

A part son utilisation dans la photocatalyse, le  $\text{TiO}_2$  est utilisé dans une grande variété d'applications technologiques : dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion [45].

Le  $\text{TiO}_2$  se trouve sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Dans le rutile, les ions ( $\text{O}_2^-$ ) forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé [46] schématisé dans la figure (I.4).



**Figure I.4** : Structure phase cristalline Rutile et Anatase de  $\text{TiO}_2$  [46].

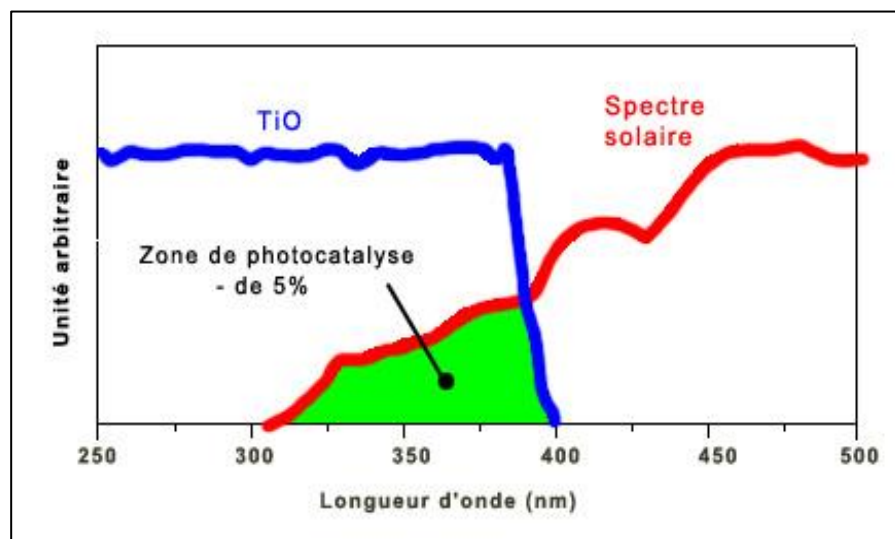
Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le tableau (I.1)

**Tableau I.1** : Caractéristique des phases anatase et rutile [47]

Anatase	Rutile
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Nano-structuré	Grains de taille moyenne
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

Toutefois, l'inconvénient de ce type de catalyseur résulte du fait que son absorption de la lumière est limitée au spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, car la longueur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm représentant seulement 5% du spectre solaire [48,49] (**figure I.5**). C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur afin d'utiliser un nombre plus important de photons situés dans le visible.

Pour réduire cet inconvénient, Linsebigler et *al.* [50] ont réussi à augmenter l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> nanométrique par le dopage. Ce semi-conducteur absorbe des radiations dans l'Ultra-violet et une grande partie des rayons dans le visible. Cette importante absorption a conduit à une décoloration photocatalytique relativement plus rapide de deux colorants : Bleu de méthylène (90% après 220 min), orange G (70 % après 150 min); contre un taux de décoloration égale à 45 %, 40 %, respectivement ; obtenus en présence de TiO<sub>2</sub> Dégussa P25.



**Figure I.5** : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub>.

#### - Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse:

Comme tout procédé industriel, ce procédé offre de nombreux avantages mais présente cependant certains inconvénients qui sont résumés dans le tableau (**I.2**).



**Tableau I.2** : Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène [51].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Technologie destructive.</li> <li>-Installation simple.</li> <li>-Faible consommation d'énergie.</li> <li>-Minéralisation totale de beaucoup de polluants organiques.</li> <li>-Pas d'additifs chimiques.</li> <li>-Pas de résidus polluants.</li> <li>-combinaison possible avec d'autres méthodes de décontamination.</li> <li>-Fonctionne à température et pression ambiante.</li> <li>-Catalyseur utilisé non toxique.</li> <li>-Efficace pour faibles concentrations en polluants.</li> <li>-Une technologie destructive non sélective.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Inefficace pour les concentrations élevées en polluants.</li> <li>-Nécessité de récupération nécessaire du catalyseur après la réaction.</li> <li>-Colmatage des filtres.</li> </ul>

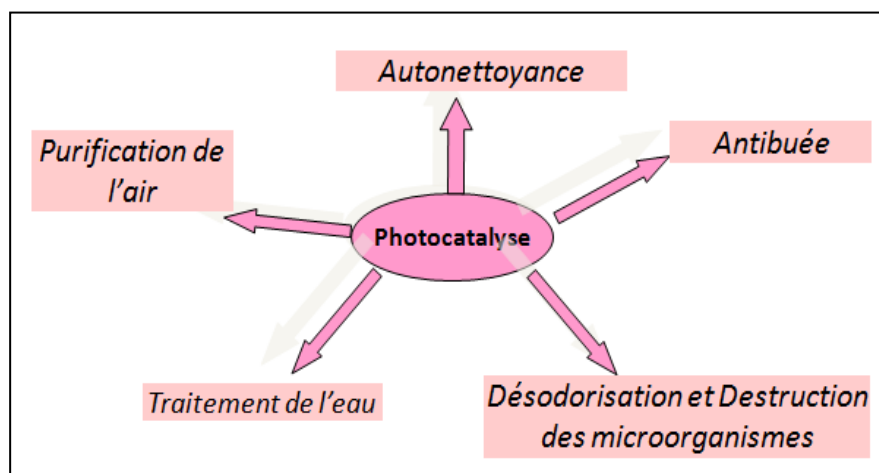
L'un des inconvénients au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape de filtration supplémentaire [52]. Afin d'éviter ce problème et en vue de la réutilisation de l'eau traitée, plusieurs travaux ont abouti à la fixation de  $\text{TiO}_2$  sur des supports tels que le quartz, la silice, différents types de verre, la céramique [53,54], le charbon actif, les zéolites [55], l'acier inoxydable [56].

De leur côté, Rachel et *al.* [57], ont proposé de fixer la poudre de  $\text{TiO}_2$  sur des fibres de verre utilisant l'acide 3-nitrobenzènesulfonique comme substrat. Les résultats ont montré que le  $\text{TiO}_2$  fixé manifeste une réactivité photocatalytique très faible par rapport à celle donnée par le  $\text{TiO}_2$  en suspension. Ce comportement a été attribué à la limitation de l'échange (diminution de l'aire spécifique), entre la solution et la surface solide, qui est plus facile avec des particules séparées qu'avec des particules liées et attachées sur une surface plane (lit fixe).

**- Applications de la photocatalyse:**

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air [58], récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [59]. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le  $\text{TiO}_2$ , des procédés solaires ont été mis en place. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles décomposés organiques très différentes telles que les colorants, les pesticides [60] et les hydrocarbures saturés ou insaturés et les phénols. [61].

Le schéma ci-dessous résume les différentes applications de la photocatalyse



**Figure I.6 :** Différents domaines d'applications de la photocatalyse hétérogène.

**- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par plusieurs facteurs, parmi lesquelles:

- **Influence du pH**

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un

photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le Point Zéro Charge (ou  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ), pour lequel on a :

- Une charge de surface globalement positive si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$  ;
- Une charge globalement négative si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$  ;
- Une charge globalement neutre si  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZPC}}$  ( $4,5 < \text{pH} < 7$ ).

La surface du  $\text{TiO}_2$  aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendront du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$  et celles chargées négativement à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ . En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH. [62].

- **Influence de la concentration initiale en polluant**

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution [63].

- **Influence de la concentration en catalyseur**

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de  $\text{TiO}_2$ ,

il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique est fondamental dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur.

Dans tous les cas décrit, un effet d'écran est produit quand la concentration en  $\text{TiO}_2$  est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution [64].

- **Influence de la température**

La température influence la cinétique de la dégradation photocatalytique surtout en phase gaz mais peu en phase liquide. Une augmentation de la température favorise la désorption des produits et diminue le rendement de la réaction.

- **Influence de l'intensité lumineuse**

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de  $25 \text{ mW/cm}^2$  à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [65]. L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons et de trous et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

#### **I.4.4. Les procédés électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité. Cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant le rejet des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier eu cours des deux dernières décennies. Dans ce type de procédé on reconnaît : L'électrocoagulation (EC), électroflotation (EF) et l'électrodéposition (Ed)

**I.4.5. Les procédés biologiques:**

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [66].

**I.5. La pollution en Algérie**

L'eau est une denrée de plus en plus rare en Algérie et de moins en moins renouvelable. Elle fait actuellement l'objet d'une exploitation concurrentielle entre les besoins de la population, ceux de l'agriculture et de l'industrie qui se disputent une disponibilité limitée [67]. L'Algérie dispose de 17 milliards de mètres cubes d'eau renouvelable par an mais n'en consomme que 33% [68]. En 2013, sur les 180 pays étudiés par la FAO, l'Algérie a été classée parmi les 17 pays les plus pauvres en matière de potentialité hydraulique [68]. L'algérien consomme environ 500 m<sup>3</sup> d'eau par an. Il est bien loin de la moyenne mondiale, fixé par la FAO, qui est de 6733 m<sup>3</sup> par personne par an [69].

L'eau c'est la vie, mais c'est aussi la mort dans de nombreux cas, si celle-ci est impropre à la consommation. Effectivement, Louis Pasteur avait indiqué à ce propos que '‘Nous buvons 90% de nos maladies’'.

La pollution de l'eau, en Algérie, est devenue une réalité incontestable. En effet, depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes, liés à l'activité humaine, concourent à multiplier les besoins en eau et compliquent leur gestion ; en l'occurrence l'accroissement démographique, l'urbanisation et le développement industriel [70]. En effet, ces secteurs génèrent une grande diversité de polluants (déchets organiques, produits chimiques toxiques...) qui sont directement rejetés dans le milieu naturel mettant en péril le fragile équilibre de l'écosystème.

L'épuration des eaux usées, avant de les rejeter dans l'environnement, est donc nécessaire pour que leur incidence sur le milieu naturel aquatique, soit la plus faible possible [71].

C'est dans cette perspective que s'est manifesté l'intérêt porté par les pouvoirs publics algériens à l'épuration des eaux usées. Cet intérêt a été amplifié par l'augmentation du volume des eaux usées évalué à 1,4 milliard m<sup>3</sup> en 2009. Comparativement à 1999, une augmentation de 100% a été enregistrée. Egalement à l'augmentation du taux de collecte qui est passé de 79%, en 1995, à 86% en 2010 [70].

## CHAPITRE II: Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons l'élaboration, les techniques d'analyses, la caractérisation d'une membrane photo-catalytique, les polluants, les réactifs, le matériel utilisé, ainsi que les méthodes expérimentales et analytique pour éliminer ces polluants.

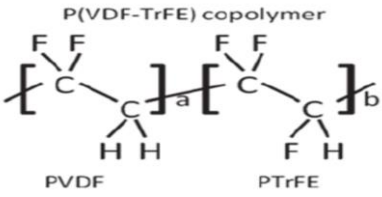
### II.1. Les produits chimiques

Les produits et les réactifs chimiques commerciaux ont été utilisés sans purification préalable.

#### II.1.1. Le copolymère

Le copolymère utilisé au cours de notre travail est le Poly(vinylidènefluorure)-co-trifluoroéthylène (P(VDF-TrFE)) 70/30. Sa structure chimique et ses quelques caractéristiques physiques sont regroupées dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1** : Propriétés physiques du polymère utilisé [72]

Structure	Phases cristallines	Caractérisation	Marque
 <p style="text-align: center;">P(VDF-TrFE) copolymer</p> <p style="text-align: center;">PVDF                      PTrFE</p>	$\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$	poudre blanche  $M_m = 146$ g/mole  polymère ferroélectrique	Solvay

#### II.1.2. Le catalyseur

Le semi-conducteur utilisé comme catalyseur est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Ses caractéristiques physiques sont regroupées dans le **tableau II.2**.

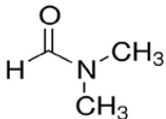
**Tableau II.2:** Propriétés physiques du catalyseur utilisé

Etat physique	Poudre blanche
Composition massique (%)	90 anatase, 10 rutilés
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	4,61
Porosité	Non poreux
pH en solution aqueuse à charge zéro	5,5-6,5
Marque	BIOCHEM Chemo Pharma

### II.1.3. Le Solvant

Le solvant utilisé pour la préparation de la membrane est le diméthylformamide (DMF). Le tableau II.3 regroupe sa structure et ses propriétés physiques.

**Tableau II.3:** Structure et Propriétés Physiques des solvants utilisés

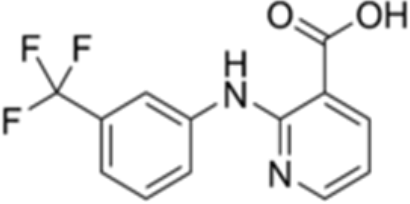
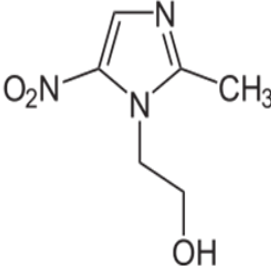
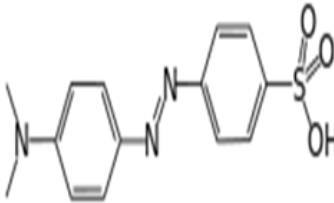
Structure	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) (à 20°C)	Indice de Réfraction (à 20°C)	Viscosité (mPa.s)	Fournisseur
	73.99	153	0.948	1.4305	0.92	SIGMA ALDRICH

### II.1.4. Les polluants

Dans cette étude nous avons choisi deux produits pharmaceutiques comme polluants : l'acide niflumique, et le Métronidazole et un colorant le Méthyle Orange en raison de leur utilisation et leur impact sur l'environnement et la santé. La structure et les propriétés physico-chimiques des trois polluants sont présentées dans le **tableau II.4** :



**Tableau II.4:** Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés.

Nom	Acide Niflumique	Métronidazole	Méthyle Orange
Classe	anti-inflammatoire non stéroïdien	Antibiotique	Colorant Azoïque
Structure			
Couleur	Incolore	Incolore	Orange
CID	4488	4173	23673835
Formule brute	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
Nom IUPAC	2-([3-(Trifluorométhyl)phényl]amino)nicotinic acid	2-(2-méthyle-5-nitroimidazol-1-yl)éthanol	Sodium ;4-[[4-(diméthylamino)phényl]diazényl]benzène sulfonâtes
Masse molaire (g/mole)	282,22	171,154	327,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	0,019 à 25 °C	9,5 à 25 °C	5,20 à 20 °C
λ max (nm)	286	319	464
pKa	2.28 , 4.86	2.38	3,4
Utilisation	le traitement de l'arthrite rhumatoïde, des douleurs musculaires et articulaires	Le traitement des infections, le traitement de colite pseudomembraneuse.	Indicateur coloré utilisé en chimie pour les dosages acido-basique.

### II.1.5. Acide et base

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur la photo-catalyse, le pH a été ajusté en utilisant :

- Une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 N),
- Une solution de soude NaOH (0,1 N).

### II.2. Elaboration de la membrane

Nous avons suivi la méthode d'évaporation du solvant pour la préparation de la membrane:

- Dissolution du TiO<sub>2</sub> dans 9.5ml de DMF (diméthylformamide) sous ultrason pendant 3heures afin de fracturer les liaisons et alléger la molécule.
- Dissolution de 1g de (P(VDF-TrFE)) dans 9.5 ml de DMF pendant 2heures sous agitation.
- mélange des deux solutions préparées + agitation pendant 3h pour homogénéisation.

La solution finale est coulée dans une cuve en verre, et le film membranaire est formé après évaporation du solvant.

### II.3. Techniques d'analyses et de caractérisations

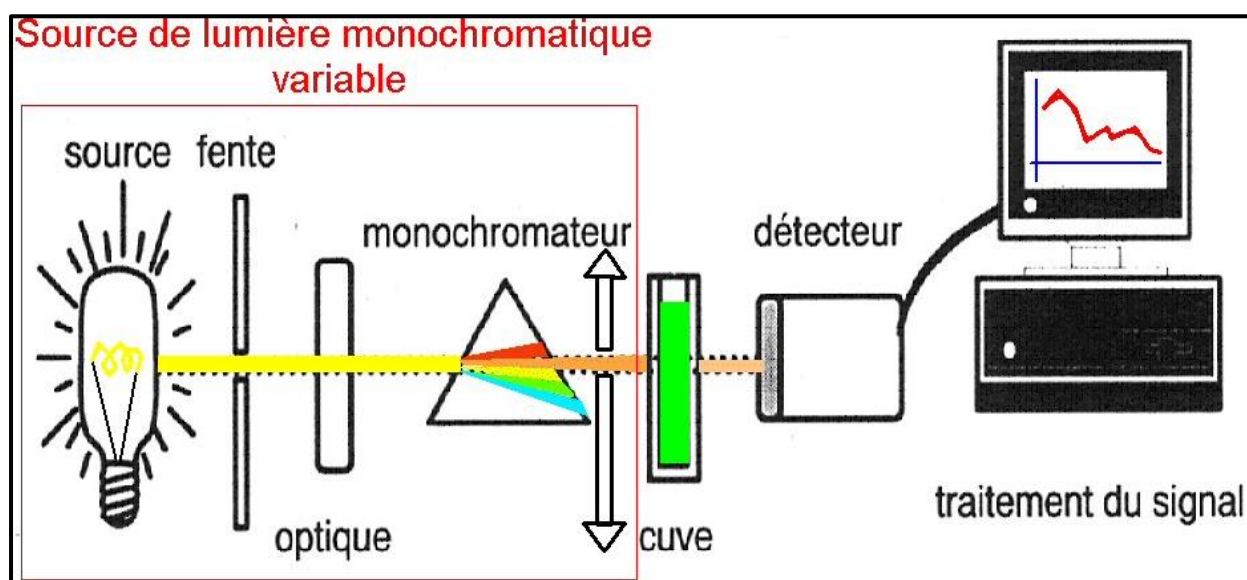
Les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour ce travail nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques de la membrane plus spécifiquement, la structure et la morphologie ainsi que l'analyse quantitative des différents polluants.

#### II.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible

Spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie  $E = h.e$ , est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde. La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré. Les spectromètres UV-visibles

comportent une source de lumière suivi d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre (**figure II.1**).

Nos analyses ont été effectuées en utilisant un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre.



**Figure II.1** : Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible.

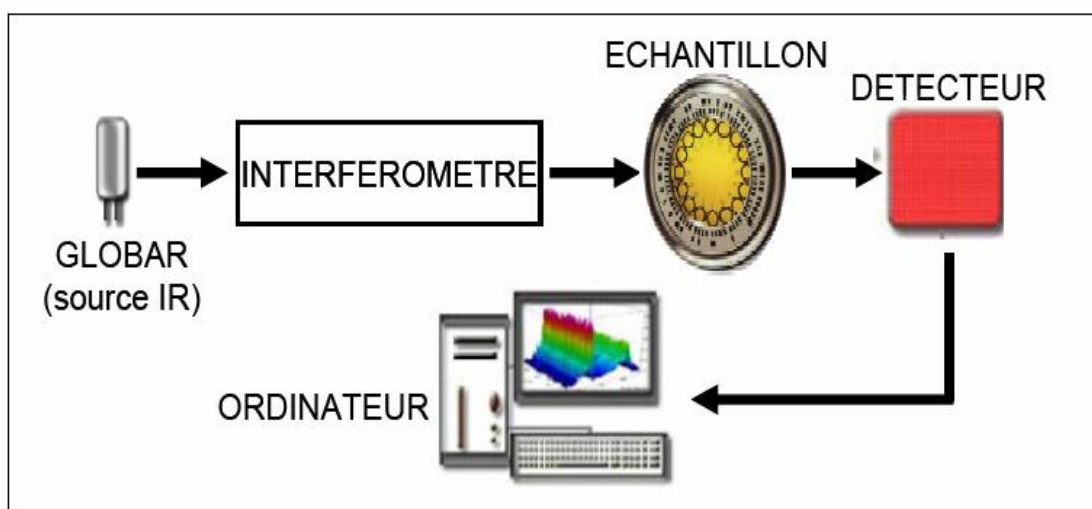
### II.3.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Figure II.2**)

- Une source lumineuse ;
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre ;
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission) ;
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri glycine Sulfate),
- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.



**Figure II.2** : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

Les informations tirées des spectres FTIR sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les nombres d'onde auxquelles l'échantillon absorbe au maximum (pic), sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

Les spectres Infra Rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Jasco FT/IR-4100. Les spectres ont été collectés dans le mode ATR de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  après 32 scans avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

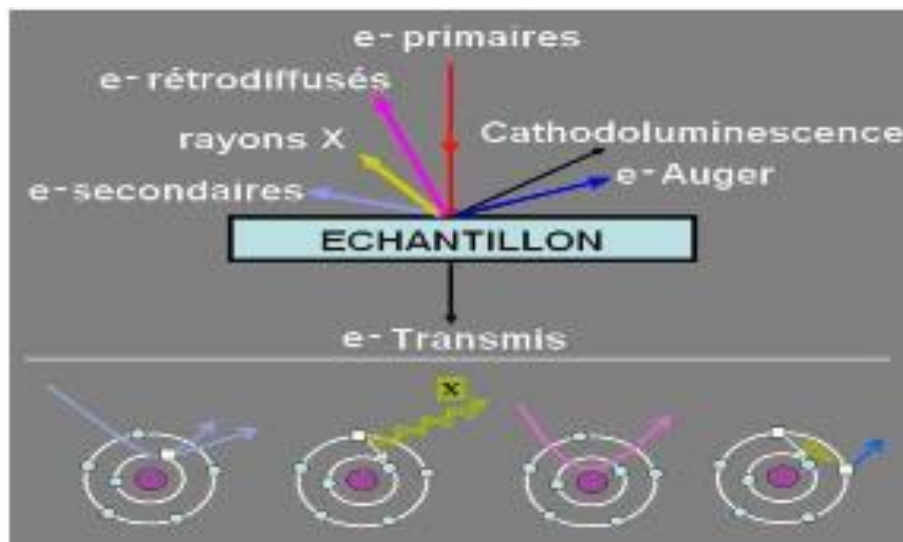
### II.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'échantillon.

L'analyse d'un matériau par le MEB consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques KV. Le matériau bombardé émet des électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (**figure III.5**). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Le MEB (**figure II.3**) est principalement constitué de :

- Un canon à électron produisant le faisceau électronique.
- Un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages qui dirige et focalise le faisceau d'électron appelé colonne électronique.
- Différents détecteurs d'électrons.
- Une pompe à vide.
- Un tableau de contrôle.



**Figure II.3:** Ensemble de radiations émises lors de l'interaction faisceau et échantillon.

Les micrographies électroniques à balayage (SEM) ont été recueillies avec un microscope à balayage Quanta 650 FEG (FEI). Les membranes ont été préalablement revêtues d'une mince couche d'or en utilisant un revêtement de pulvérisation cathodique (Polaron, modèle SC502).

#### II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, elle ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres, polymère ...) des produits cristallisés. [73]

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut identifier les éléments selon leurs mailles et on peut associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interplanaire (d), la densité de chaque plan et le nombre de plans équivalents [74].

Le principe est basé sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{éq II.1})$$

Avec :

**d** = distance entre plans réticulaires

**$\theta$**  = angle d'incidence du faisceau de rayons X.

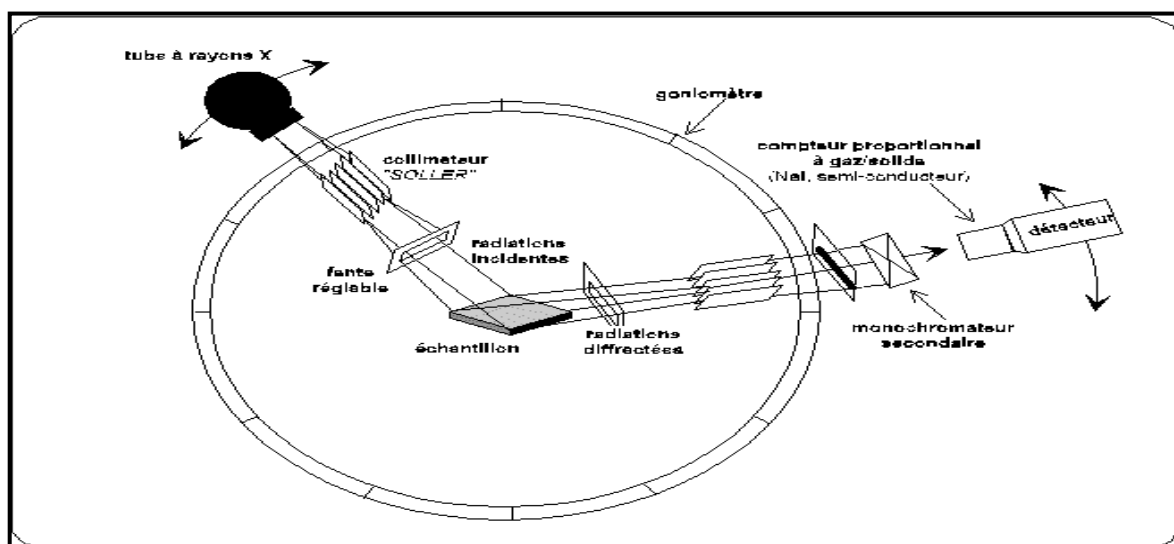
**n** = l'ordre de diffraction

**$\lambda$**  = longueur d'onde des rayons X incidents

**hkl** = indice de Bragg

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque **BRUKER D8 ADVANCE AXS**.

Le mode de fonctionnement d'une analyse par diffraction des rayons x est indiqué sur la **figure II.4**.



**Figure II.4:** Schéma d'un spectromètre de Diffraction Des Rayons X.

### II.3.5. Chromatographie en phase liquide (HPLC) :

La chromatographie permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

La chromatographie en phase liquide a permis de réaliser des analyses qui n'étaient auparavant pas possible avec les techniques sur couche mince ou en phase gazeuse.

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

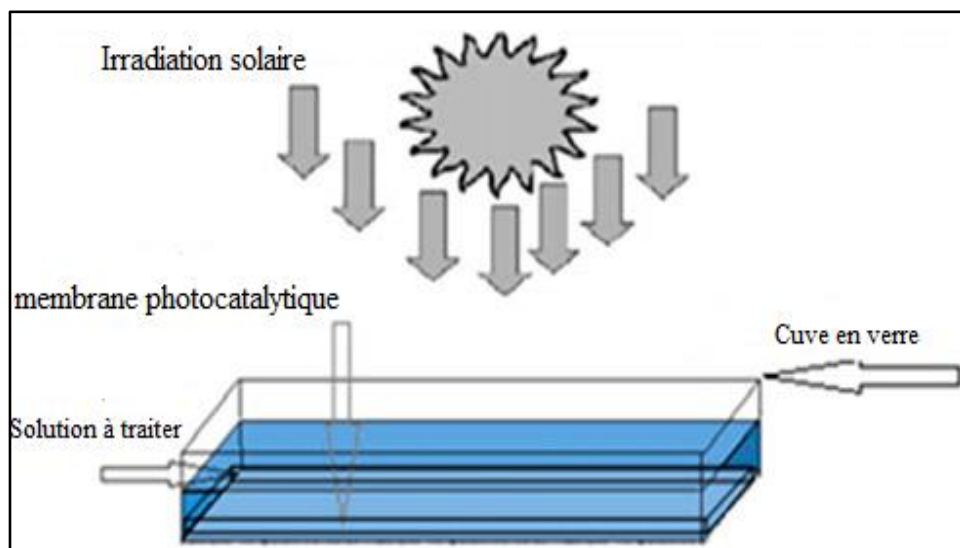
La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

L'appareil HPLC qu'on a utilisé est HPLC YL9100 System.

### II.4. Dispositif expérimental

La membrane élaborée a été utilisée pour la purification de solutions aqueuses contenant différentes quantités de polluants organiques( pharmaceutique et colorant) en utilisant la photocatalyse comme procédé de dépollution.

La **figure II.5** représente en détails le dispositif expérimental utilisé, où la membrane est placée dans une cuve en verre et mise en contact avec 500ml de la solution à traiter, le tout est exposé aux rayonnements solaires pendant 7 heures. Un prélèvement à chaque heure est effectué. Les échantillons sont alors analysés par Spectrophotométrie UV/Visible.



**Figure II.5:** Phtoréacteur solaire.

### II.5. Localisation du site d'expérimentation:

L'Unité de Développement des Equipements Solaires « UDES » est rattachée au Centre de Développement des Energies Renouvelables « CDER » de Bouzaréah sous la tutelle du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique « MERS ». Le siège de l'unité de recherche est situé à Bou-Ismaïl, dans la wilaya de Tipasa, plus précisément sur la façade Nord-algérienne, à environ 30 km à l'ouest de la capitale Alger. Sa localisation géographique est la suivante :

- Longitude : 2° 42' Nord,
- Latitude : 36° 39' Est,
- Altitude : 5 m.

### II.6. Source d'irradiation :

Le flux solaire est mesuré à des intervalles de temps de 5 minutes, entre 9 heures et 15 heures, en utilisant un pyranomètre couplé à un logiciel (KIPP & ZONZN, CMP11) monté sur une inclinaison de 36° à l'Unité de Développement des Equipements Solaire UDES Bou-Smail

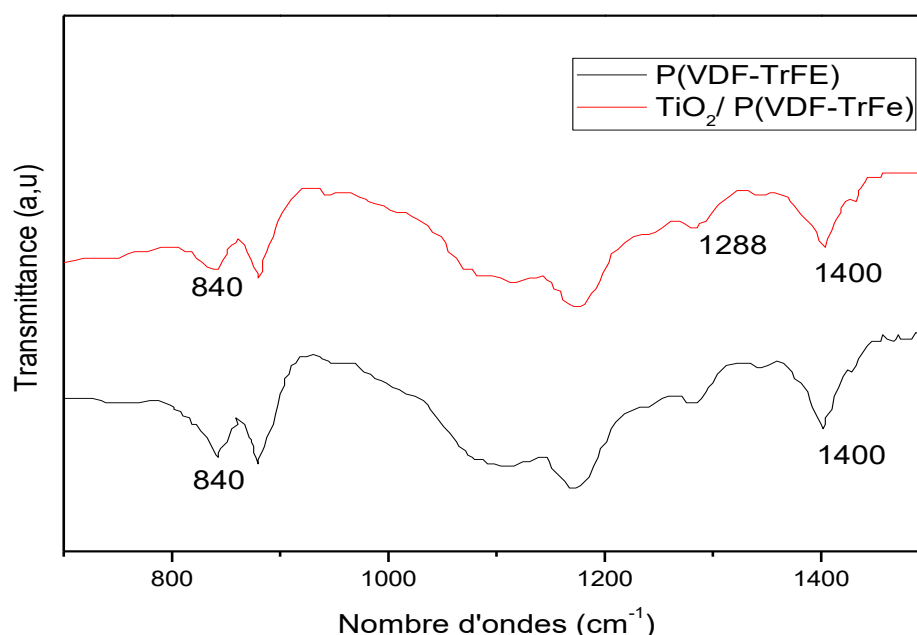


### CHAPITRE III: Résultats et discussions

#### III.1. Caractérisations physico-chimiques de la membrane photocatalytique

##### III.1.1. Caractérisation par FTIR

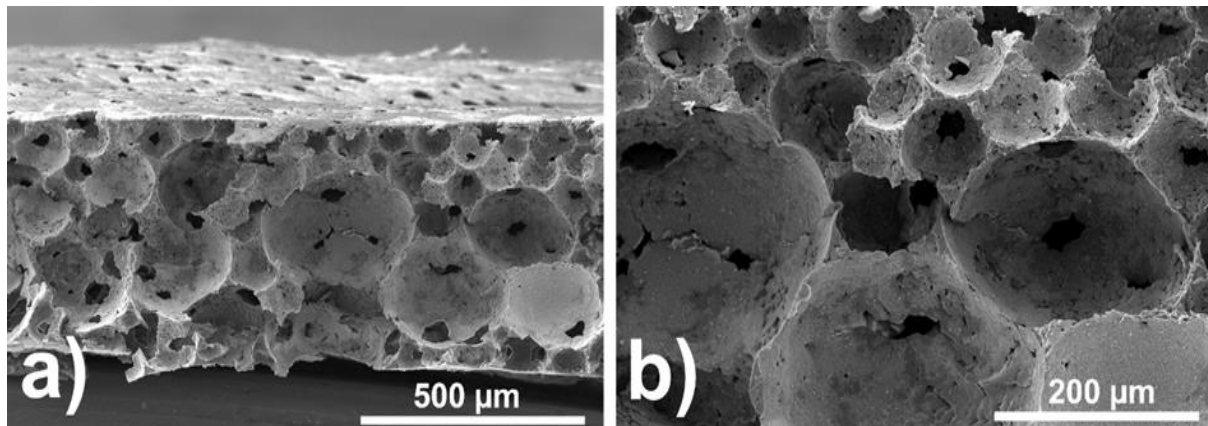
La spectroscopie infrarouge (FTIR) a été utilisée pour déterminer les phases du polymère et de possible interaction chimique entre le photocatalyseur et la matrice du polymère. Sur la **figure III.1**, les spectres FTIR montrent que la membrane à base de  $\text{TiO}_2$  / P(VDF-TrFE) et la membrane à base de P(VDF-TrFE) seul présentent la même structure c.-à-d. que l'incorporation du  $\text{TiO}_2$  n'influe pas sur la structure du copolymère. En particulier, les bandes à 840, 1288 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  montrent que le polymère cristallise dans la phase  $\beta$  [75-76]. La phase du polymère reste inchangée lorsque le  $\text{TiO}_2$  est présent dans les membranes. Dans ce cas, la teneur et le type du catalyseur ne modifient pas la phase de cristallisation du polymère, qui cristallise dans la phase  $\beta$ , et aucune liaison chimique n'est détectée entre le polymère et le catalyseur.



**Figure III.1 :** Spectres FTIR : a) membrane à base de P(VDF-TrFE), et b) membrane à base de P(VDF-TrFE)/ $\text{TiO}_2$

### III.1.2. Caractérisation par MEB

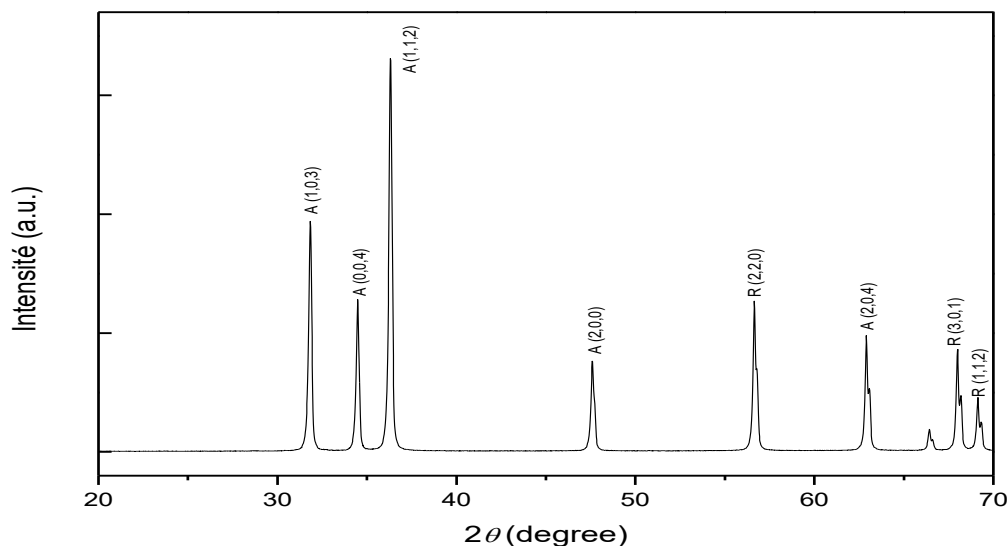
La **figure III.2** présente les images MEB en coupe transversale de la membrane élaborée. Nous remarquons que la microstructure du polymère de la membrane est caractérisée par des pores sphériques interconnectés (pores à l'intérieur des pores) avec un diamètre moyen  $\approx 60 \mu\text{m}$ .



**Figure III.2** : Images MEB de la coupe transversal de la membrane à base de  $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$

### III.1.3. Caractérisation par DRX

Pour évaluer les structures cristallines et les impuretés, les diffractogrammes des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été examinées (**figure III.3**). Nous remarquons la présence de pics de diffraction à  $58.7^\circ$ ,  $63.3^\circ$  et  $68^\circ$  caractérisant la phase rutile du  $\text{TiO}_2$ , et des pics de diffraction à  $32.3^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $38.3^\circ$ ,  $48.7^\circ$  et  $63.4^\circ$  caractéristiques de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . Ces résultats sont en bon accord avec la fiche astm DRX (JCPDS nos: 88-1175 et 84-1286) [77].



**Figure III.3 :** Diffractogramme DRX la membrane à base de  $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$

### III.2. Résultats de l'application de la membrane élaborée en photocatalyse pour les produits pharmaceutiques :

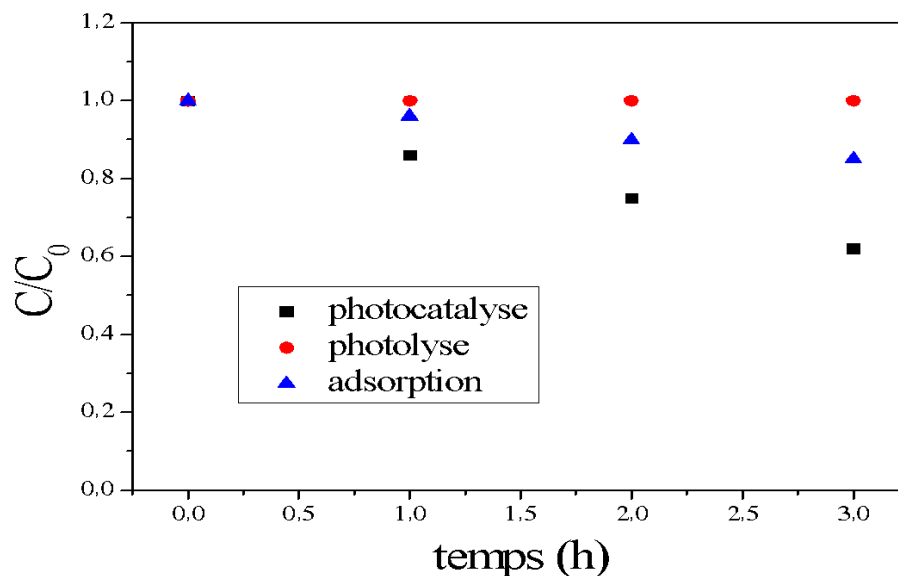
Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique

Afin d'optimiser les meilleures conditions opératoires de la photodégradation des polluants organiques en présence du catalyseur  $\text{TiO}_2$  supporté sur une membrane ( $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ ) et sous irradiation solaire, plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier différents paramètres à savoir : la concentration initiale en polluant, le pH de la solution, L'intensité et le type d'irradiation est également à un paramètre à tenir en compte dans l'interprétation de ces résultats. et le test de l'efficacité du  $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ .

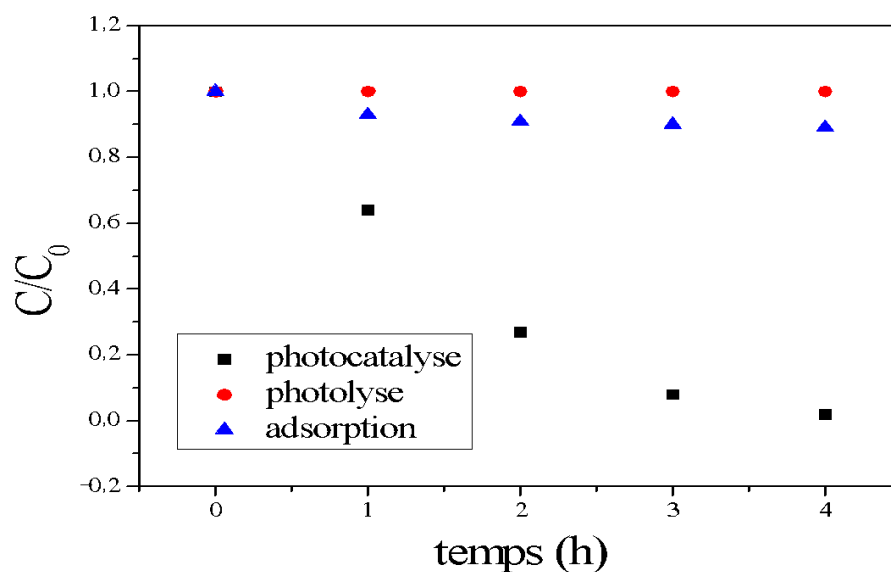
#### III.2.1. Comparaison entre les différents procédés d'élimination des polluants

Pour confirmer l'efficacité de la présence jumelée du  $\text{TiO}_2$  et les radiations solaires, nous avons réalisé une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de acide niflumique et métronidazole, voir l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse solaire. Nous avons effectué une série d'expériences en maintenant la concentration initiale en polluants : 10mg/L. ainsi, ces manipulations permettent de s'assurer que la dégradation résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique des polluants sur  $\text{TiO}_2/\text{membrane}$ .

Les courbes des figures : **figure.III.4**, **figure.III.5** représentent l'évolution temporelle des concentrations de l'acide niflumique et métronidazole de  $C_0=10\text{mg/L}$  en fonction du temps pour les trois procédés:



**Figure.III.4:** l'évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique en fonction du temps pour les trois procédés



**Figure.III.5 :** l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole en fonction du temps pour les trois procédés

D'après les deux figures, nous remarquons que les procédés d'adsorption et de photolyse ont un effet négligeable sur l'élimination de l'acide niflumique et le métronidazole.

Lors de l'adsorption, nous constatons que le taux d'élimination par ce procédé ne dépasse pas les 11% pour la métronidazole au bout de 04h et 15% pour l'acide niflumique au bout de 03h d'irradiation solaire. Ces valeurs permettent de conclure que ces produits ne s'adsorbent pratiquement pas sur les particules du photocatalyseur en absence de la lumière.

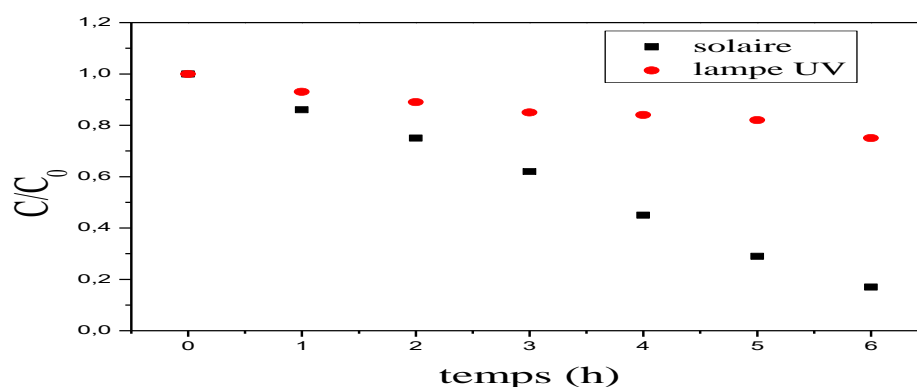
Contrairement à l'adsorption, la dégradation de métronidazole par photolyse a enregistré de meilleurs résultats avec un taux de dégradation de 51% concernant la métronidazole. Ce qui confirme que l'irradiation solaire en absence du catalyseur influence la réaction de photodégradation de métronidazole ainsi que l'acide niflumique. Malgré cela, ce procédé reste inefficace pour la dégradation de la totalité des polluants.

Par contre, la photocatalyse a permis d'atteindre un taux d'élimination de 98% pour le métronidazole et 75% pour l'acide niflumique. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs auteurs [78]

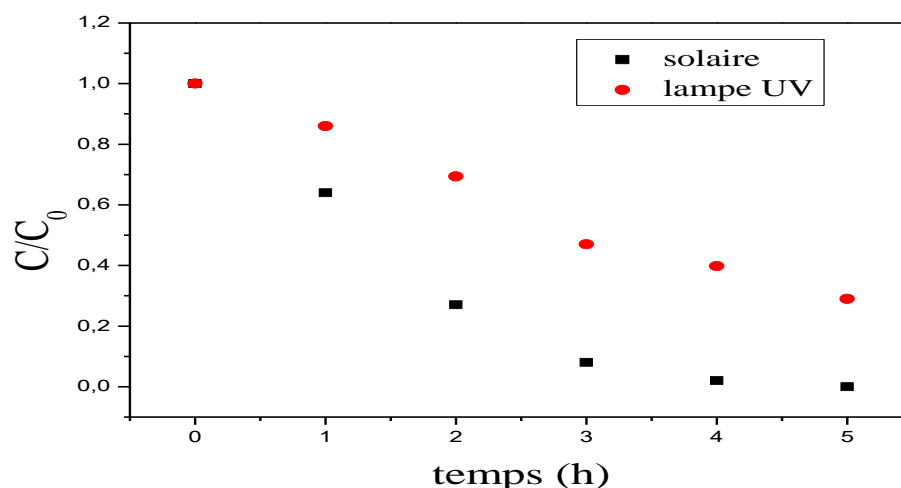
### III.2.2. Influence du type de rayonnement

Une étude comparative a été réalisée afin de vérifier l'efficacité de deux types de rayonnement: solaire et artificiel. Pour cela, nous avons effectué une série d'expériences de dégradation de acide niflumique et du métronidazole sous l'irradiation solaire et UV ; en utilisant deux lampes UV de marque FILIPS de 24W chacune ; en présence du  $TiO_2$  supporté sur une membrane (P(VDF-TrFE) ).

Les résultats sont représentés dans les deux figures qui suivent :



**Figure.III.6** : l'évolution temporelle de la concentration en acide niflumique pour les deux types d'irradiations



**Figure.III.7** : l'évolution temporelle de la concentration en métronidazole pour les deux types d'irradiations

Bien que le taux de dégradation de ces deux polluants soit important en présence des deux sources d'irradiation, nous pouvons constater, d'après les deux figures, que le rayonnement solaire a permis d'obtenir un meilleur taux de dégradation estimé à 100% par rapport à un taux de 71 % obtenus par l'utilisation des lampes UV pour le cas de la métronidazole. Le même constat est effectué pour l'acide niflumique avec un taux de dégradation de 90% par irradiation solaire contre 25 % par utilisation des lampes UV. Nous remarquons également que les constantes apparentes de vitesse (**tableau III.1**) sont beaucoup plus importantes par utilisation du rayonnement solaire comparativement au rayonnement artificiel. Ce qui montre clairement l'avantage du rayonnement solaire pour le traitement photocatalytique de ces deux polluants.

A l'instar des résultats obtenus, nous avons opté pour l'utilisation du rayonnement solaire pour les avantages économiques et environnementaux de ce dernier.

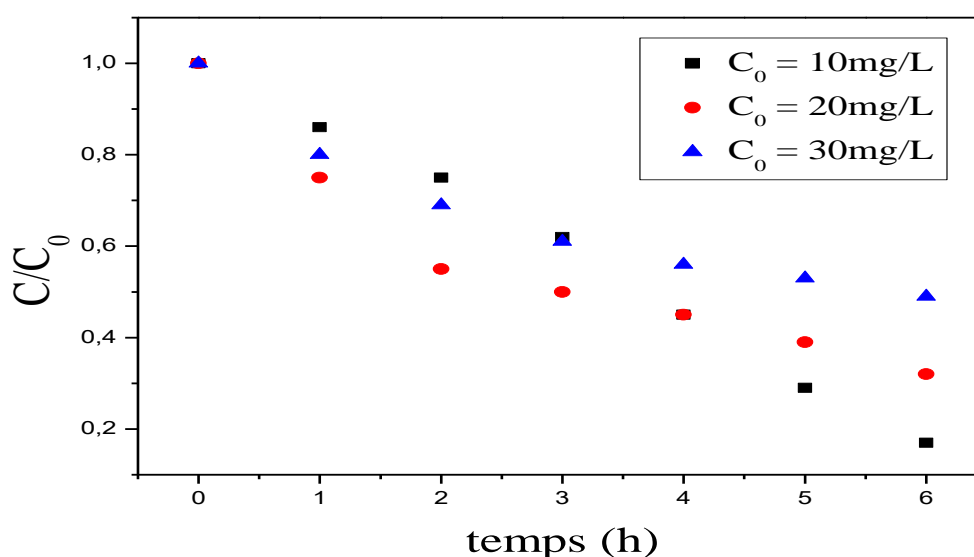
**Tableau.III.1.** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, pour les différents types d'irradiation.

	Type d'irradiation	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W/m}^2$ )
Acide niflumique	Solaire	0.285	2.432	0.932	83	1.7	830
	UV	0.042	16.504	0.953	25	7.5	48
Métro-nidazole	Solaire	1.124	2.432	0.966	100	0	800
	UV	0.254	2.730	0.985	71	2.9	48

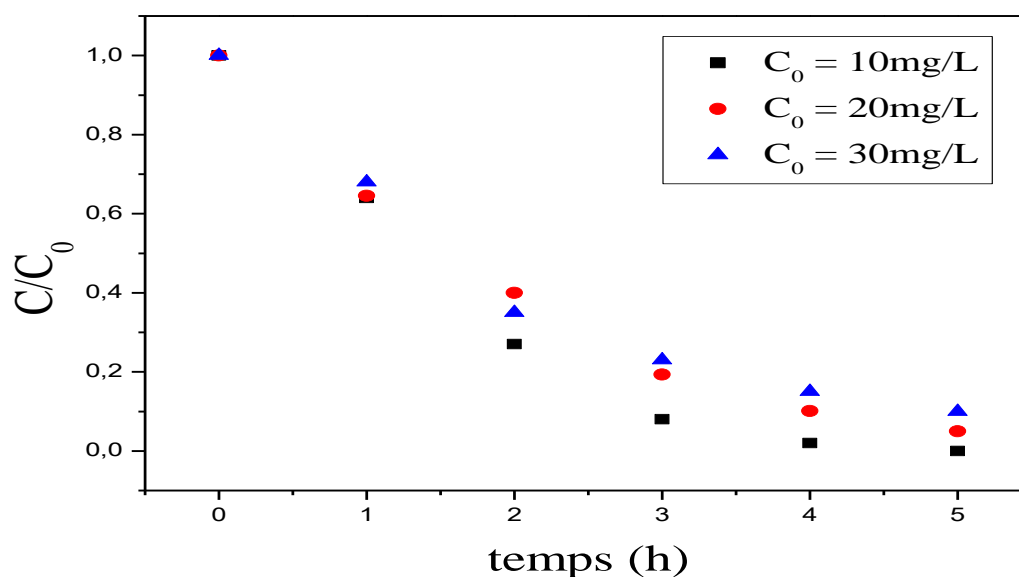
### III.2.3. Influence de la concentration initiale des polluants

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale des deux polluants sur la vitesse de dégradation, nous avons fait varier leur concentration sur une gamme s'étalant sur 10 20 et 30 mg/L.

Les courbes illustrées par les figures représentent respectivement l'évolution temporelle de la concentration réduite en acide niflumique et métronidazole pour différentes concentrations initiales en polluants.



**Figure.III.8:** l'évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant



**Figure.III.9** : l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant

Les résultats illustrés dans les figures, montrent que la dégradation de ces deux polluants est particulièrement rapide lorsque leur concentration est faible (10 mg/L), donnant un rendement élevé, d'environ 90 % pour niflumique et de 100% pour le métronidazole. Explicitement parlant, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent [79]. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en polluants, la génération de radicaux ( $\text{OH}^*$ ) à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de polluants [80]. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du polluant lui-même. À une forte concentration du produit, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par les particules de  $\text{TiO}_2$  ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces ( $\text{OH}^*$ ) et ( $\text{O}_2^*$ ) diminuent.

Les constantes apparentes de vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaires à partir du tracé de l'évolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps.



**Tableau.III.2.** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, pour les différentes concentrations en polluants.

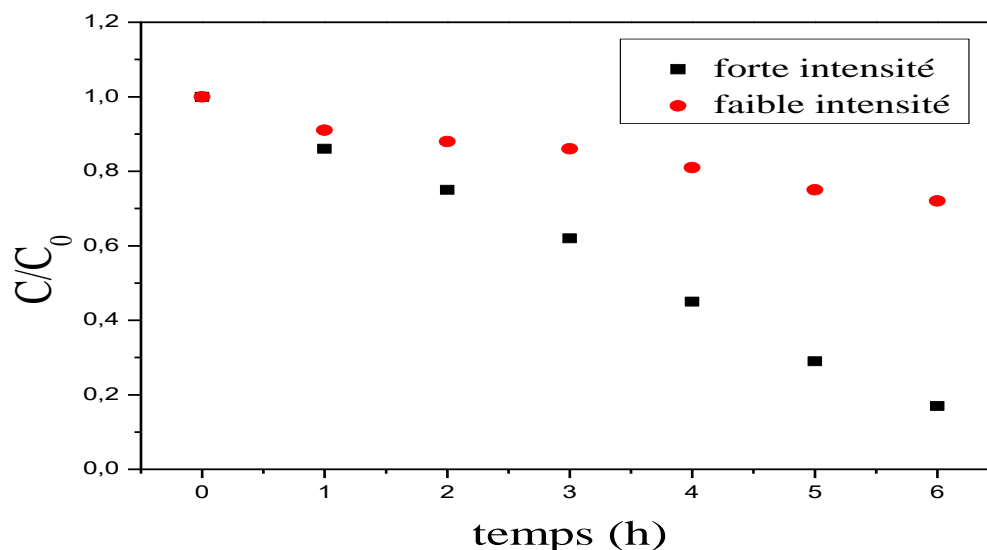
	concentrations	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
Acide niflumique	10mg/L	0.285	2.432	0.932	83	1.7	830
	20mg/l	0.175	3.961	0.957	68	3.2	
	30mg/L	0.112	6.189	0.942	51	4.9	
Métro- nidazole	10mg/L	1.124	0.617	0.966	100	0	800
	20mg/l	0.608	1.140	0.991	95	0.05	
	30mg/L	0.470	1.475	0.993	90	0.1	

#### III.2.4. Influence de l'intensité de l'ensoleillement

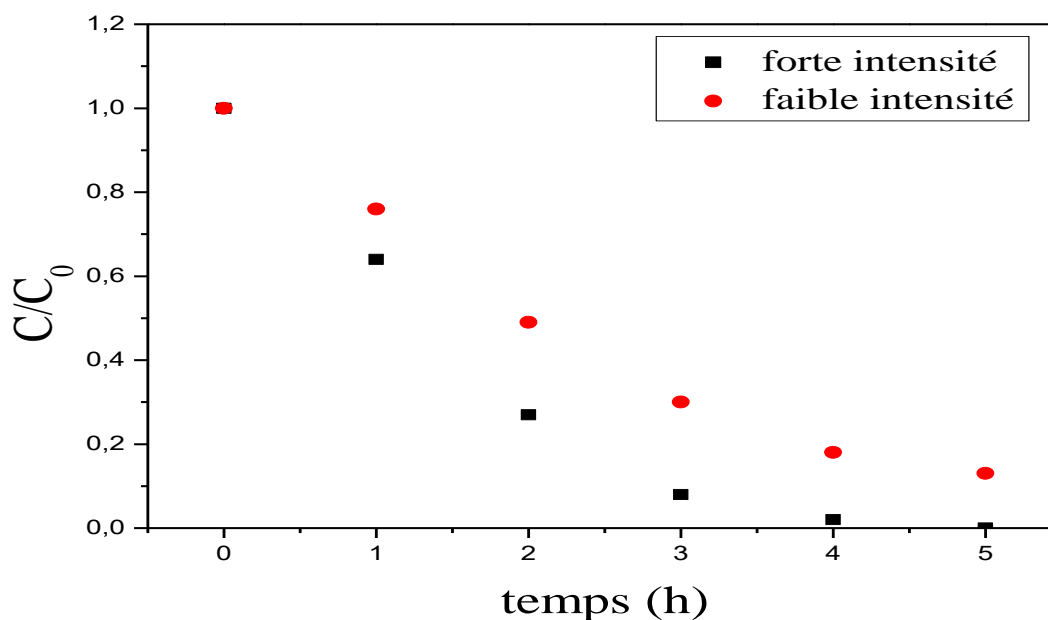
L'intensité du rayonnement solaire est un paramètre nécessaire au traitement photocatalytique solaire. Elle intervient sur la vitesse et le rendement de la réaction de photodégradation.

Afin de montrer cette influence, deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales précédentes durant deux journées. L'une nuageuse avec une puissance de rayonnement moyenne de  $500 \text{ W}/\text{m}^2$  et l'autre ensoleillée avec une puissance de rayonnement moyenne de  $815 \text{ W}/\text{m}^2$ .

Les résultats obtenus sont consignés dans les figures qui représentent respectivement l'évolution temporelle de la concentration réduite en niflumique et métronidazole durant ces deux journées.



**Figure.III.10:** évolution temporelle de la concentration de l'acide niflumique durant les deux journées



**Figure.III.11:** évolution temporelle de la concentration du métronidazole durant les deux journées

Les figures montrent que l'intensité lumineuse influence la dégradation photocatalytique des deux polluants. Nous avons enregistré un taux de dégradation, pour l'acide niflumique, égal à 90% durant la journée ensoleillée et de 28% durant la journée nuageuse. Concernant la métronidazole, le taux de dégradation obtenus durant la journée ensoleillée a permis une dégradation de 100% et de 87% journée nuageuse.

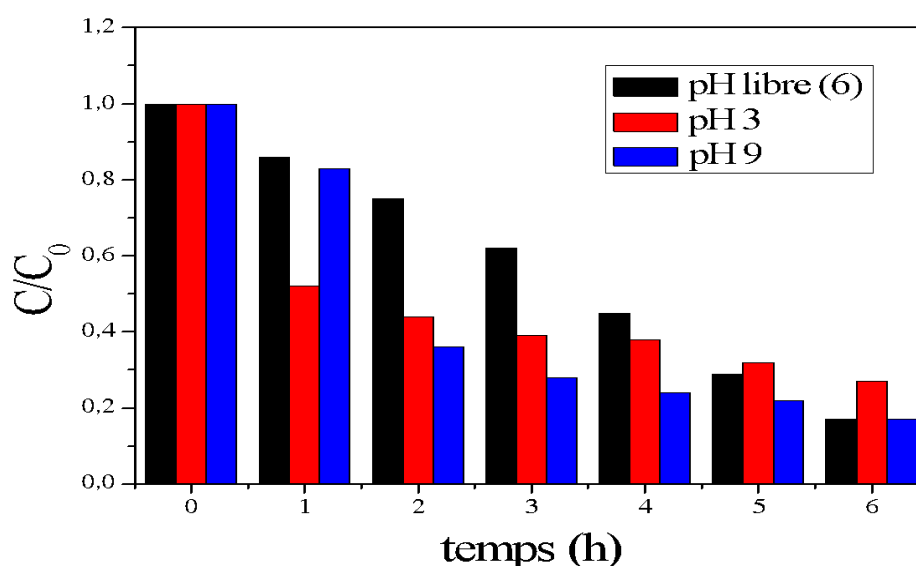
**Tableau III.3** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, selon l'ensoleillement.

	Journée	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W/m}^2$ )
Acide niflumique	Nuageuse	0.052	13.330	0.980	28	7.2	452
	Ensoleillée	0.285	2.432	0.932	83	1.7	830
Métro- nidazole	Nuageuse	0.424	1.635	0.992	95	0.05	563
	Ensoleillée	1.124	0.617	0.966	100	0	800

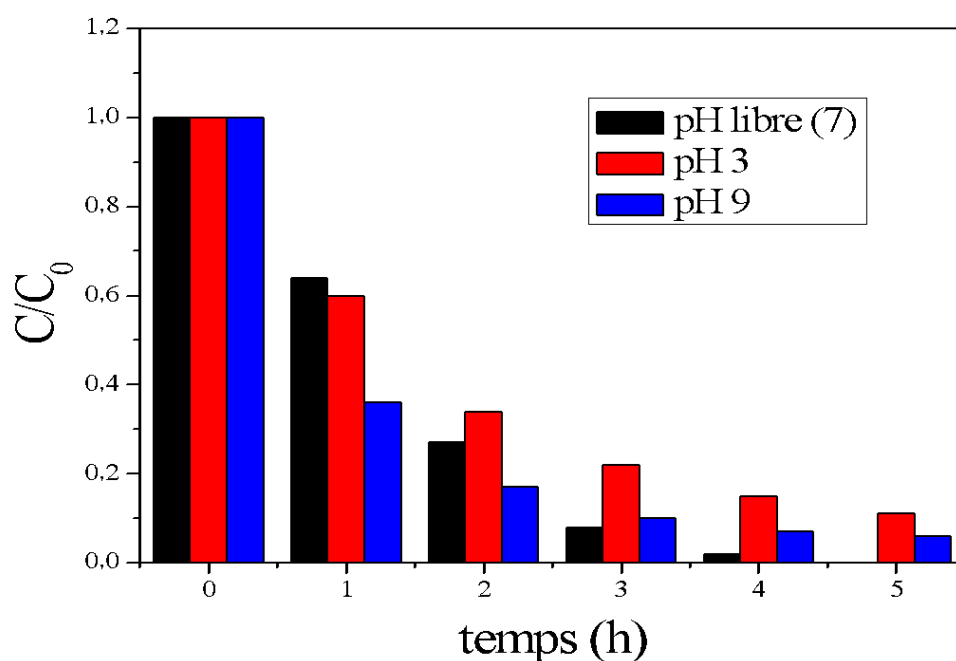
### III.2.5. Influence du pH de la solution

La dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est affectée par le pH. Cependant, pour les polluants non chargés, la réaction de dégradation est peu sensible au pH [81]. Afin d'étudier cette influence nous avons procédé à des essais où la concentration de la solution à traiter est maintenue à 10mg/L pour différents pH de la solution (3, pH libre, 9)

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures III.12 et III.13



**Figure.III.12** : évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide niflumique pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L



**Figure.III.13 :** évolution temporelle de la concentration réduite du métronidazole pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L.

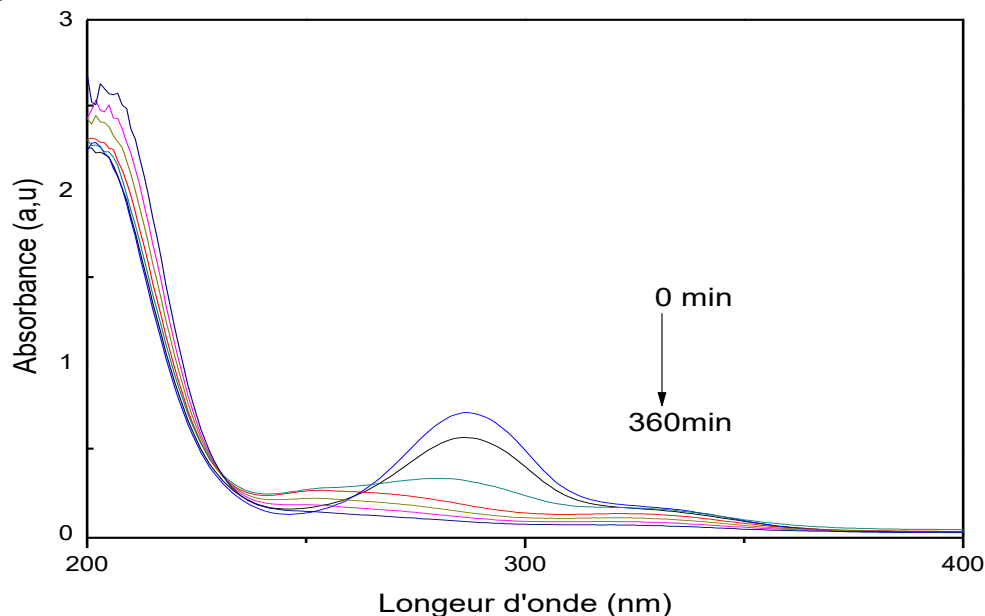
Les résultats indiquent que l'efficacité d'élimination des polluants n'a pas été influencée par le pH. Cette indépendance du pH peut être due à la neutralisation de la solution au cours de la réaction photocatalytique.

**Tableau.III.4 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, le taux de dégradations après un temps d'irradiation, le temps de demi-réaction, pour les différents pH.

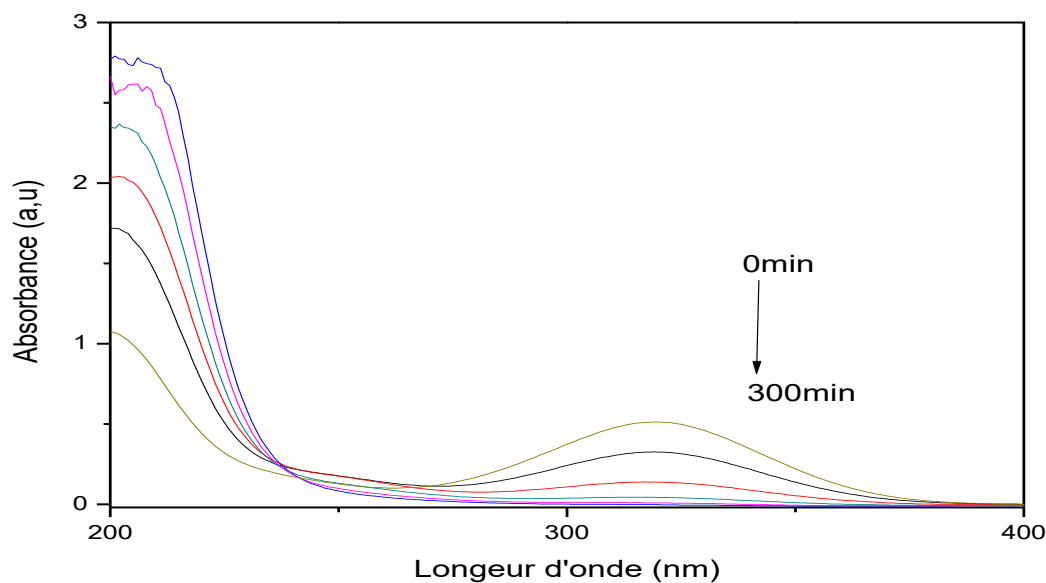
	pH	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
Acide niflumique	3	0.180	3.850	0.847	73	2.7	830
	Libre	0.285	2.432	0.932	83	1.7	
	9	0.298	2.326	0.903	83	1.7	
Métro- nidazole	3	0.448	1.55	0.988	89	1.1	800
	Libre	1.124	0.617	0.966	100	0	
	9	0.577	1.20	0.941	94	0.06	

### III.2.6. Minéralisation

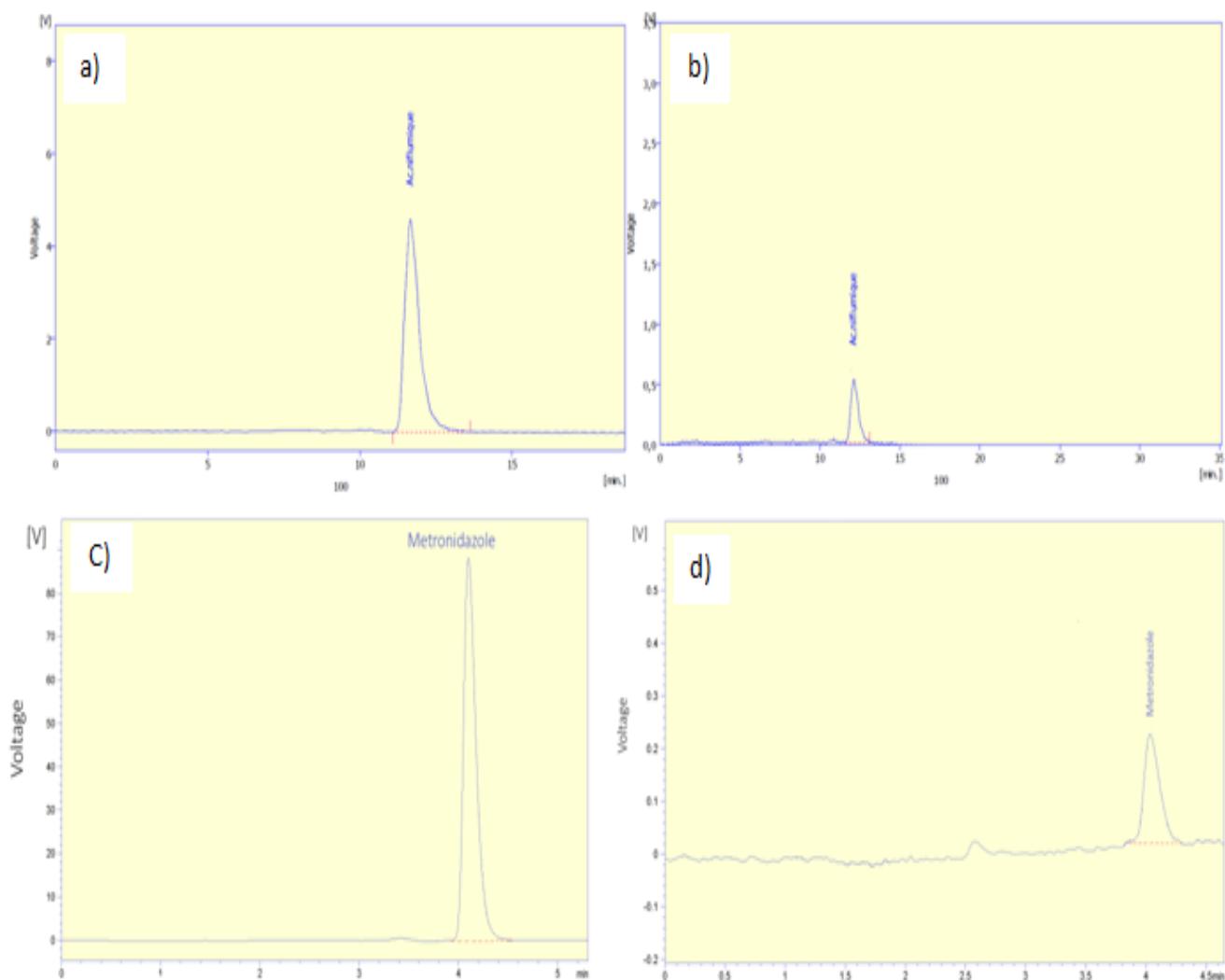
La minéralisation a été suivie pour les deux polluants organique à une concentration de 10mg/l en présence de  $\text{TiO}_2 / \text{P}$  (VDF-TrFE) sous irradiation solaire pendant 6 heures (figures). La Minéralisation atteint après 360 min un taux d'abattement de 99% et 90% respectivement en présence de Métronidazole et l'acide niflumique suivi par spectrophotomètre et HPLC.



**Figure III.14 :** UV-Vis spectre de l'acide niflumique



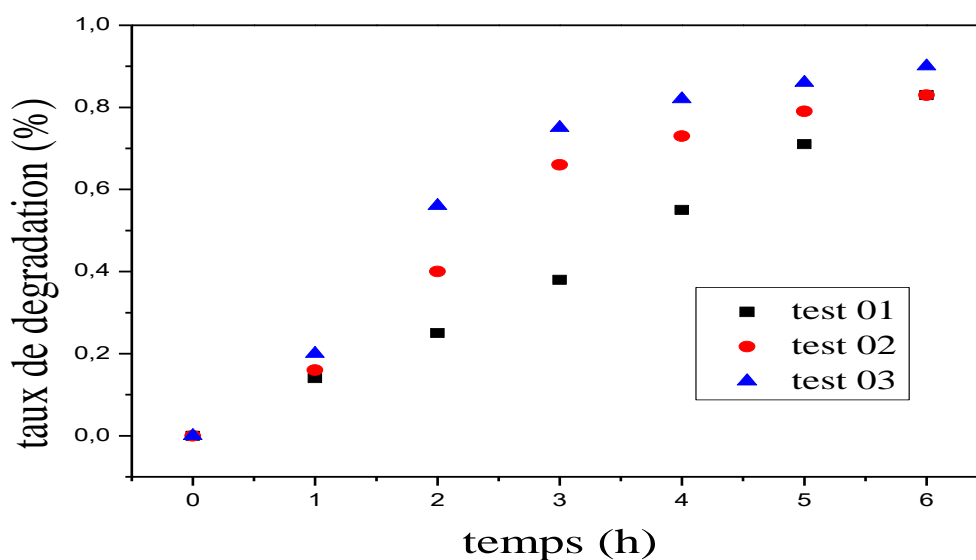
**Figure III.15 :** UV-Vis spectre de métronidazole



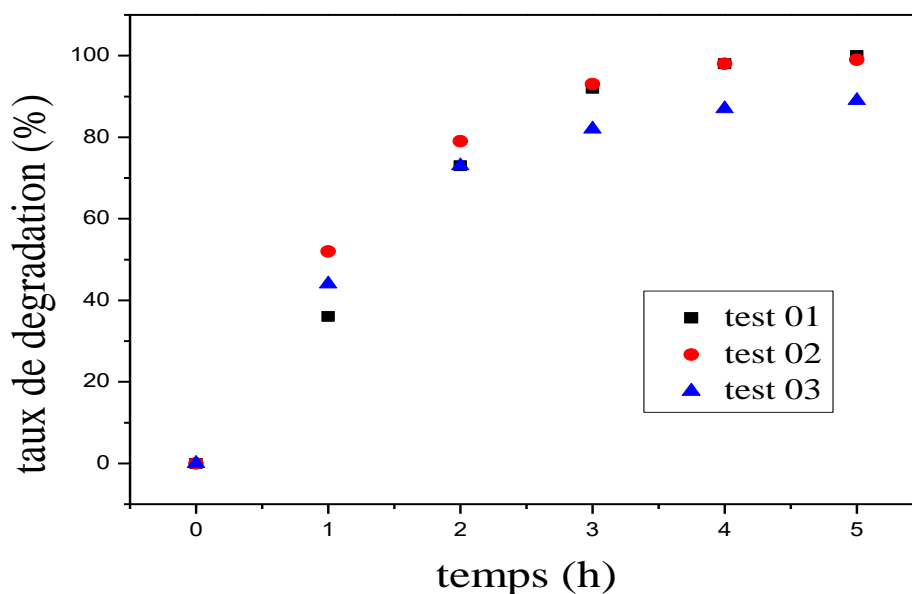
**Figure III.16 :** HPLC : (a),(c) avant le traitement et (b),(d) après le traitement

### III.2.7. Test de reproductibilité

La reproductibilité de l'activité photocatalytique du dépôt de  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur une membrane ( P(VDF-TrFE) ) a été examinée afin de vérifier son utilisation potentielle dans des systèmes pratiques. Nous avons pour ce faire, suivi l'évolution du rendement de la photodégradation de l'acide niflumique et métronidazole en réutilisant plusieurs fois le même  $\text{TiO}_2/$  P(VDF-TrFE) sans aucun traitement préalable, sauf avec un lavage à l'eau distillée avant d'envoyer la solution à traiter avec une concentration initiale de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figure.III.17** : l'évolution temporelle de la concentration en acide niflumique lors du test de l'efficacité



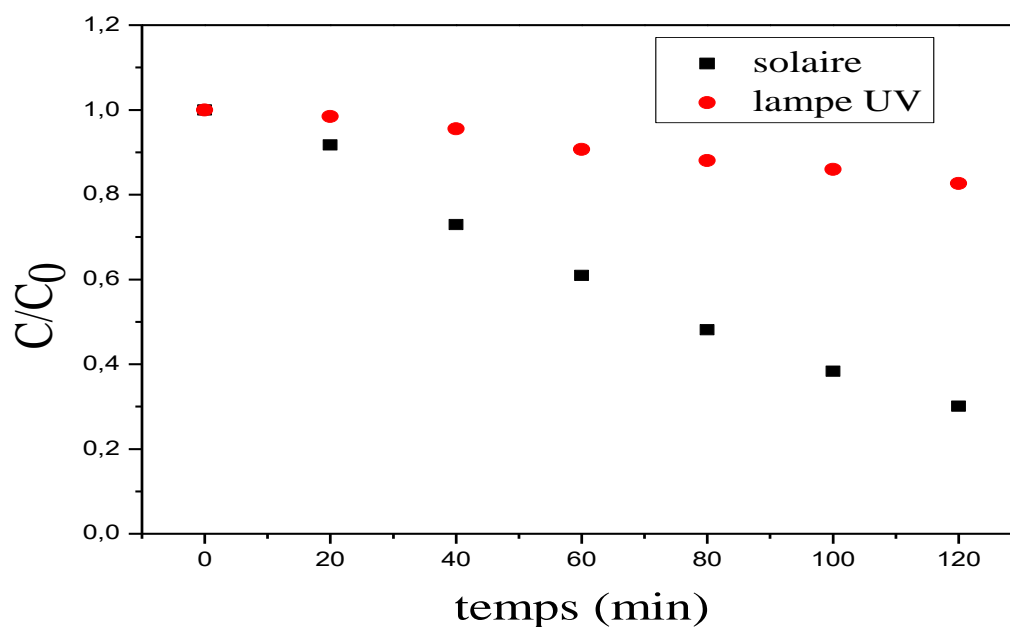
**Figure.III.18** : l'évolution temporelle de la concentration du métronidazole lors du test de l'efficacité

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures, ils montrent que les trois cycles ont donné une erreur qui ne dépasse pas 7 %, ce qui implique que le  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur une membrane P(VDF-TrFE) montre une stabilité élevée, ce qui indique que  $\text{TiO}_2/\text{P}(\text{VDF-TrFE})$  présente de bonnes performances de fonctionnement répétitif.

### III.3. Résultats de l'application de la membrane élaborée en photocatalyse pour le méthyl orange

#### III.3.1. Influence du type d'irradiation :

La figure représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en méthyle orange pour différents types d'irradiations.



**Figure.III.19:** Evolution temporelle de la concentration réduite du MeO pour différents types d'irradiation.

La courbe représentée sur la figure montre que le type d'irradiation influe sur la dégradation de la MeO. L'utilisation des lampes de lumière ultraviolette de 24W de puissance permet l'élimination de 17% du MeO contrairement au rayonnement solaire où la dégradation est importante. D'autre part, la constante apparente de vitesse obtenue par photocatalyse solaire est beaucoup importante que celle obtenue en utilisant des lampes UV

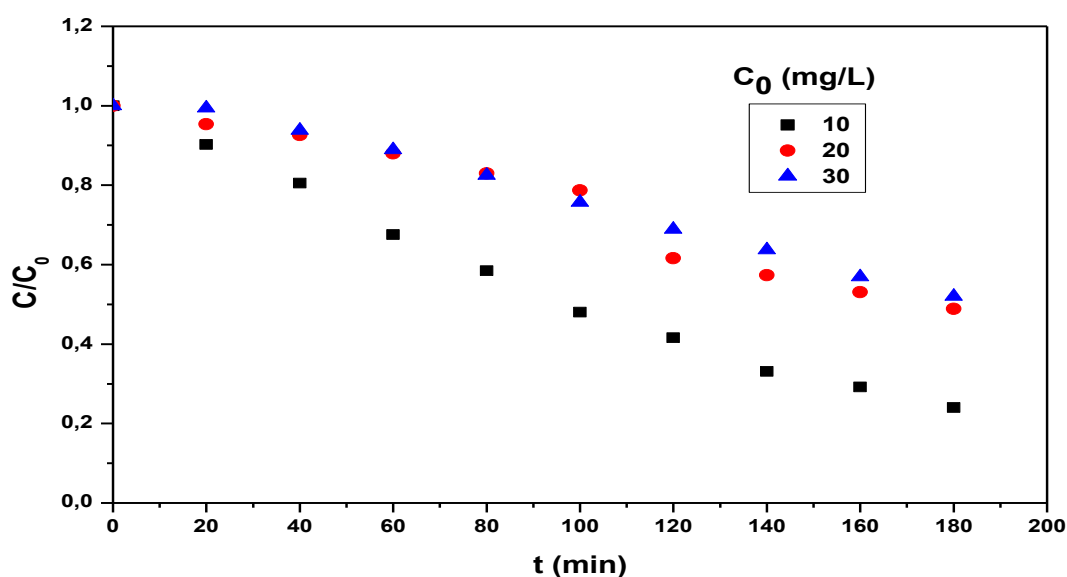


**Tableau.III.5:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse

Type d'irradiation	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W/m}^2$ )
UV	0.001	693.15	0.987	17	8.3	48
solaire	0.01	69.32	0.989	70	3	618

### III.3.2. Influence de la concentration initiale du polluant

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la dégradation a également été étudiée. Les résultats sont présentés sur la figure



**Figure.III.20:** Evolution temporelle du taux de dégradation pour différents concentrations initiale en MeO.

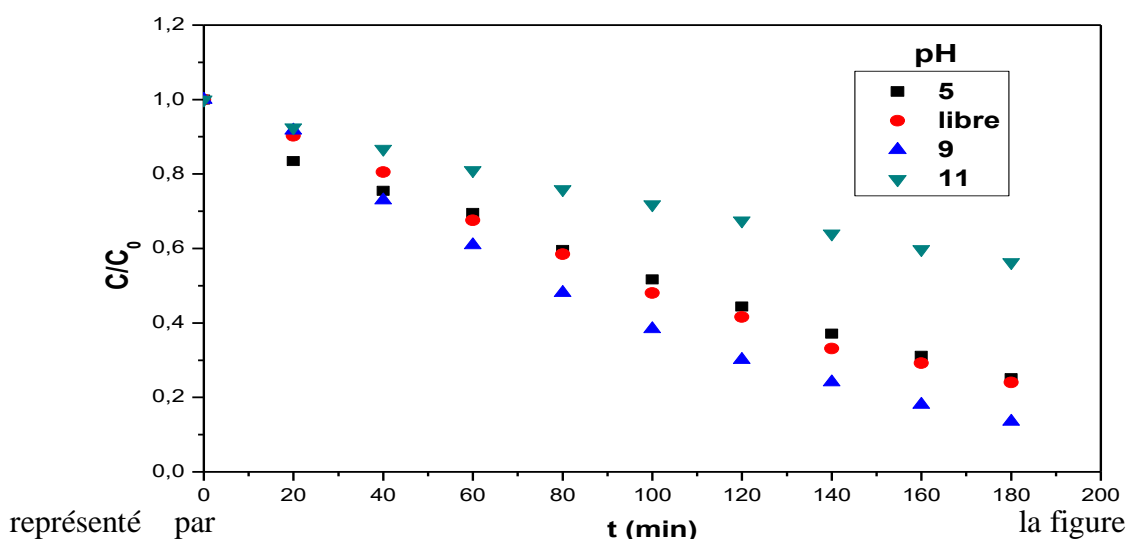
Les résultats sur la fig. montrent que l'augmentation de la concentration du MeO entraîne une diminution du taux de dégradation sur la surface du catalyseur. Ce qui inhibe l'efficacité de la décoloration. En effet, pour une faible concentration du colorant égale à 10 mg/L plus de 75% de la couleur a disparu pour le MeO pendant un temps du traitement égale à 180 min. Ce pourcentage a diminué dans les mêmes conditions à 51 et 48% pour des concentrations initiales en colorant égale 20 et 30 mg/L.

**Tableau.III.6:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse

concentrations	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W/m}^2$ )
10mg/L	0.008	86.64	0.994	76	2.4	618
20mg/l	0.004	173.29	0.947	51	4.9	
30mg/L	0.003	231.05	0.975	48	5.2	

### III.3. Effet du pH

Afin d'étudier cette influence, nous avons procédé à des essais où nous avons maintenu la concentration de la solution à traiter à 10 mg/L pour différents pH de la solution (4, 9, 11 et pH libre). Les résultats obtenus à différentes valeurs de pH pour la MO sont



**Figure III.21:** Evolution temporelle de la concentration réduite de la MeO pour différents pH de la solution.

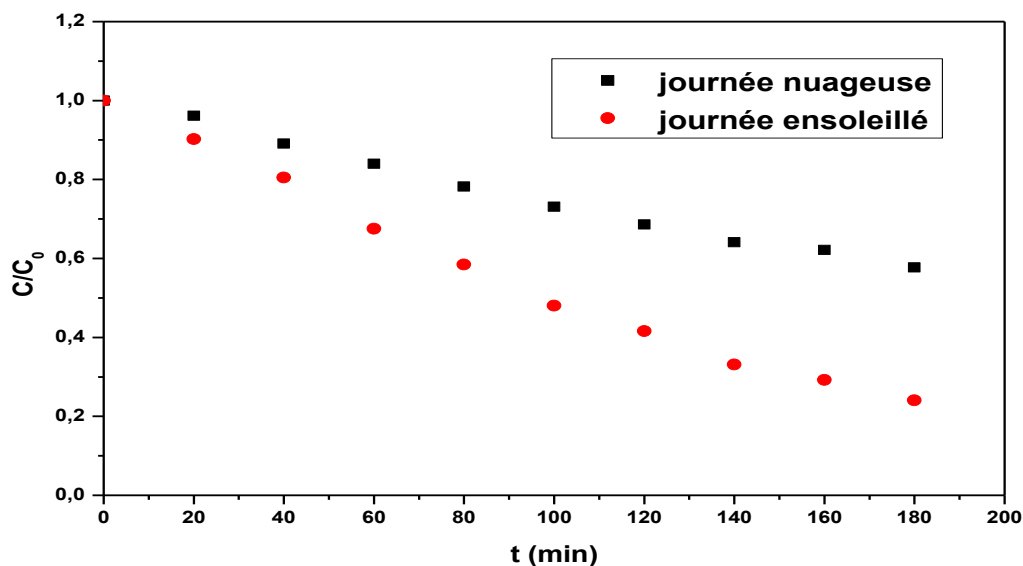
Les résultats montrent qu'une meilleure dégradation de la couleur est au voisinage de 86% pour un pH=9, alors que pour des valeurs du pH libre, 5 et 11 ont eu des taux de décoloration égale à 75, 74 et 43% respectivement.

**Tableau.III.7:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés

pH	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W/m}^2$ )
pH 5	0.007	99.02	0.988	75	2.5	618
pH libre	0.008	86.64	0.994	76	2.4	
pH 9	0.011	63.01	0.991	86	1.4	
pH 11	0.003	231.05	0.998	44	5.6	

### III.3.4. Influence de l'intensité d'irradiation lumineuse

Deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions utilisées auparavant ( $C_{\text{MeO}}=10$  mg/L) durant deux journées d'ensoleillement différent. La figure représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en MeO durant les deux journées: l'une ensoleillée et l'autre nuageuse.



**Figure III.22 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du MeO durant deux journées ensoleillée et nuageuse

La figure montre une décoloration presque totale de MeO au bout de 180 min durant la journée ensoleillée et une décoloration partielle durant la journée nuageuse qui donne un rendement de 43%.

**Tableau.III.8:** Les constantes apparentes ( $K_{app}$ ), vitesses de réactions, temps de demi-réaction ainsi que les taux de dégradation déterminés après deux heures d'exposition au rayonnement solaire avec l'intensité lumineuse

Journée	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	R (%)	Concentrations résiduelles (mg/l)	Intensité moyenne ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
ensoleillée	0.008	86.64	0.994	76	2.4	618
Nuageuse	0.003	231.01	0.996	42	5.8	503

#### III.4. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood

En vue d'une meilleure compréhension du phénomène de dégradation photo-catalytique de l'acide niflumique, le métronidazole et le méthyle orange, la connaissance de l'ordre de la réaction de dégradation est indispensable. Pour cela, on s'est inspiré des résultats trouvés dans la littérature expliquant que la cinétique du phénomène de photo-dégradation de nombreux polluants organiques est du pseudo premier ordre dont la vitesse est décrite par l'équation de Langmuir-Hinshelwood suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app} \times C \quad (\text{éq III.1})$$

avec :  $r$  : vitesse de dégradation photo-catalytique ( $\text{mg}/\text{L} \cdot \text{min}$ ).

$K_{app}$  : constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

$C$  : concentration en solution du polluant ( $\text{mg}/\text{L}$ )

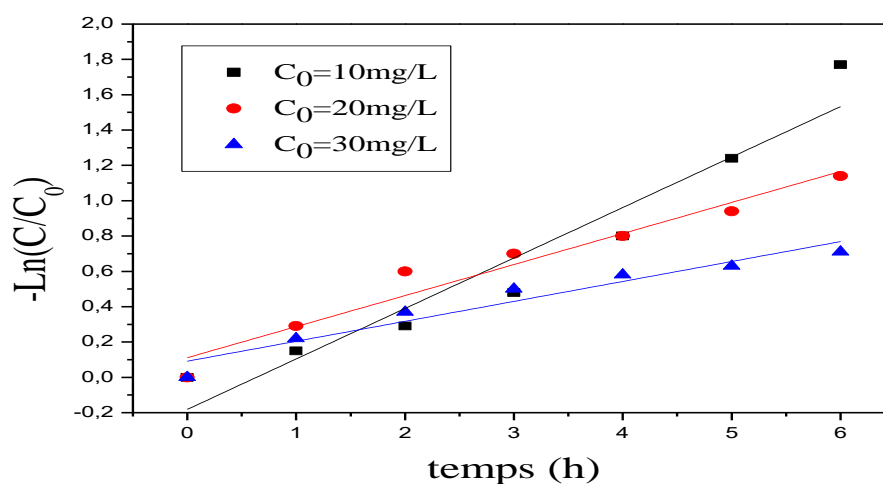
L'intégration de cette équation entre  $t_0$  et  $t$ , engendre une autre équation qui donne la linéarisation :

$$-\ln(C/C_0) = K_{app} \times t \quad (\text{éq III.2})$$

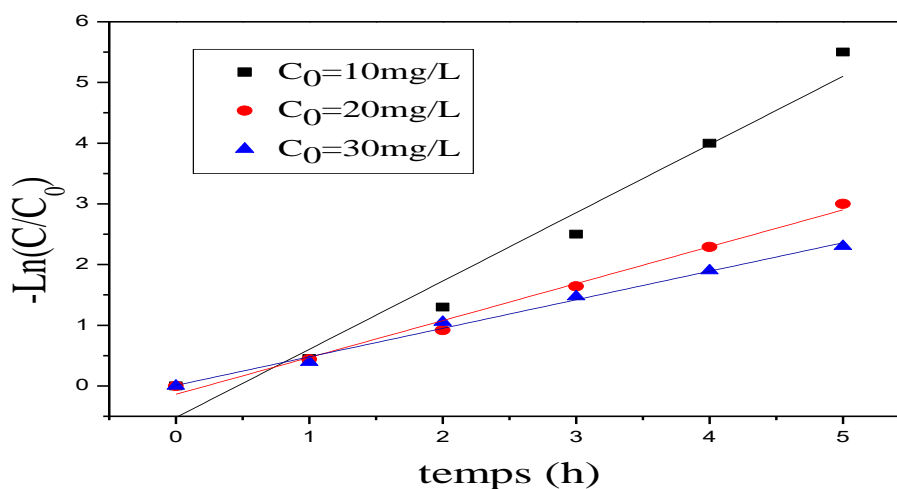
En plus, pour une réaction de pseudo premier ordre, les temps de demi-réaction sont calculés par la relation :

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_{app} \quad (\text{éq III.3})$$

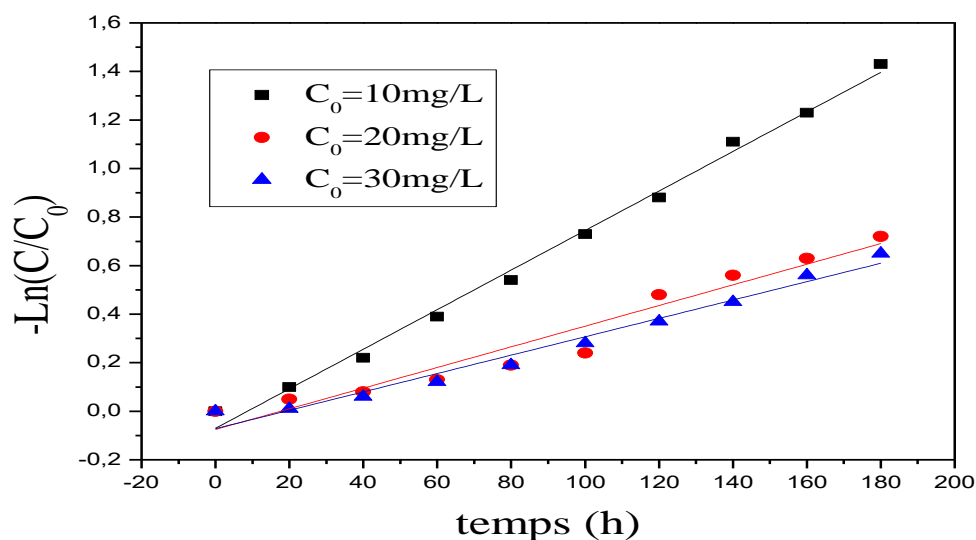
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé le logarithme de la concentration réduite pour polluants, en fonction du temps pour différentes concentrations en polluants. D'après les figures, on constate que le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps donne une droite, la cinétique est donc d'ordre 1, la concentration suit de façon satisfaisante l'expression de l'équation dont la pente est égale à  $k_{app}$ .



**Figure.III.23** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant



**Figure.III.24** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant

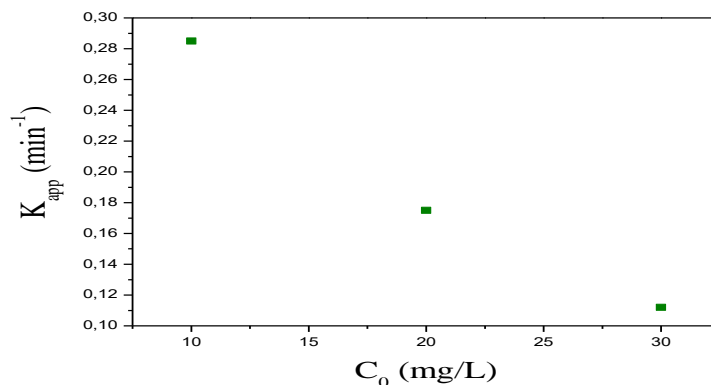


**Figure.III.25** : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les différentes concentrations initiales en polluant

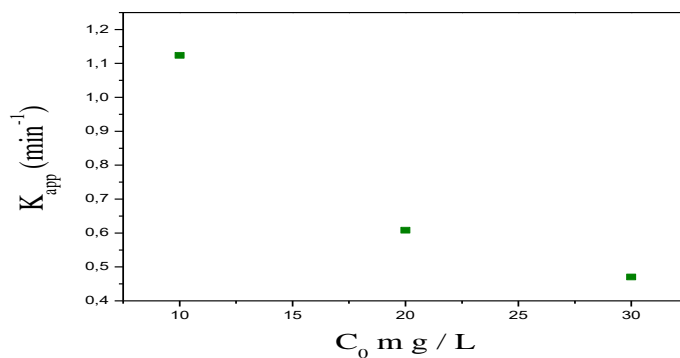
Le tableau illustre les résultats de l'étude cinétique de la dégradation des polluants organiques la constante de vitesse de la réaction, la vitesse initiale, le taux de dégradation après un temps d'irradiation ainsi que le temps de demi-réaction, pour les différentes concentrations en polluants

**Tableau.III.9** : valeurs des constantes cinétiques, coefficients de régression pour les trois polluants dans le cas de l'ordre 1

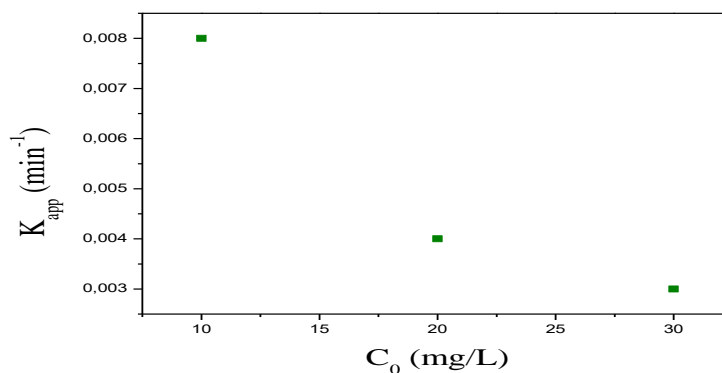
$C_0$ (mg/L)	Acide niflumique		métronidazole		Méthyle orange	
	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>10</b>	0.285	0.932	1.124	0.966	0.008	0.994
<b>20</b>	0.175	0.957	0.608	0.991	0.004	0.947
<b>30</b>	0.112	0.942	0.470	0.993	0.003	0.975



**Figure.III.26:** Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de l'acide niflumique.



**Figure.III.27 :** Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration de la métronidazole.



**Figure.III.28 :** Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du méthyle orange

D'après les figures nous remarquons que les constantes apparentes de vitesse diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant.

### CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire d'ingénieur s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux institutions : **Unité de développement des équipements solaires (UDES) et Génie de l'environnement de l'ENP**. Ce travail est consacré à la mise en œuvre des membranes photocatalytiques destinées à la purification des solutions aqueuses contenant des contaminants organiques.

Dans une première étape de cette étude, une membrane nano-composite a été élaborée en utilisant le copolymère P(VDF-TrFE) et le  $\text{TiO}_2$  a été choisi comme photocatalyseur. La membrane synthétisée a été caractérisée par FTIR, DRX et MEB.

La membrane photocatalytique a été utilisée par la suite pour la purification des eaux polluées par deux produits pharmaceutiques (Acide niflumique et métronidazole) et un colorant (méthyl orange) en utilisant la photocatalyse comme procédé de traitement et l'énergie solaire comme source de lumière.

Les spectres infrarouge FTIR montrent que la membrane à base de  $\text{TiO}_2 / \text{P (VDF-TrFE)}$  et la membrane à base de  $\text{P (VDF-TrFE)}$  seul présentent la même structure c-à-d que l'incorporation du  $\text{TiO}_2$  n'influe pas sur la structure du copolymère.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la membrane présente des pores sphériques interconnectés (pores à l'intérieur des pores) avec un diamètre moyen  $\approx 60 \mu\text{m}$ .

La diffraction des rayons X (DRX) montre la présence du  $\text{TiO}_2$  sous deux formes anatase et rutile.

L'application de la membrane mis au point et caractérisés, et testés dans la dégradation des polluants organique. Il a été constaté d'une manière générale que :

Une augmentation de la concentration initiale en polluants engendre une diminution du rendement de la réaction de photodégradation ainsi que la constante de vitesse.

Le pH est un paramètre très significatif lors de la cinétique de dégradation photocatalytique des polluants, une meilleure dégradation a été décelée dans un pH basique et un pH libre.



L'optimisation des différents paramètres, énumérés auparavant, a montré que la dégradation des polluants suit une cinétique du pseudo premier ordre. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ces polluants.

Les taux de dégradations sont beaucoup importants en utilisant le soleil comme source lumineuse. Ce qui confère à ce procédé le qualificatif de procédé propre à énergie renouvelable.

A l'instar des résultats obtenus, nous pouvons conclure, que  $\text{TiO}_2 / \text{P}$  (VDF-TrFE) s'avère être une technique très efficace pour réduire la pollution par les polluants organiques des eaux de rejets industriels tout en réduisant le coût énergétique du traitement à travers l'utilisation du rayonnement solaire comme source d'irradiation gratuite...(En effet le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiés.)

### **Références bibliographiques:**

- [1] Organisation Mondiale de la Santé OMS [En ligne] [consulté le 12 juin 2018] disponible sur <http://www.who.int>
- [2] GAID. A. E. K, "Épuration des eaux urbaines. Tome 1, OPU, Alger , Ed, office des publications universitaires. (1984).
- [3] Encyclopedia. Industrial chemistry, Water in Ullman's, Wiley-VCH Verlags, vol.8.épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118.(1995)
- [4]"Pharmaceuticals in Our Water Supply Are Causing Bizarre Mutations to Wildlife" Greg Peterson, E Magazine. 9 août(2007) <http://www.alternet.org/environnement...>
- [5] Miao, X.S. Bishay, F.Chen, M. and Metcalfe, C. D. "Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada". Environ. Sci. Technol. 38(13):3533-3541 (2004).
- [6] Lindberg, R.H. Olofsson, Rendahl, P.Johansson, M.I. Tysklind, M. and Anderson, B.A.V. "Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical/Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge." Environ. Sci. Technol. 428-435. .(2007).
- [7] J.T. Spadaro, L.Isabelle, V. Renganathan. Hydroxyl radical mediated degradation of azodyes : evidence for benzene generation. Environmental Science &Technology, 28, 1389-1393, (1994)
- [8] A.Haouas, H. Lachheb, M. KG-Esibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Hermann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, 31, 145-157, (2001)
- [9] Kolpin, D. W. Slopec, M. Meyer, M. T. Fulong, E. T. and Zaugg, S. D. "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions "Science of The Total environment 328 (1-3): 119-130.(2004) .
- [10] M. Flandrin-Bletty, « Technologie et chimie des textiles ». 2eme Editions CEPADUES, Toulouse, 185, (1991).
- [11] JM.N. Crepy. Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).

- [12] Batt, A. L. Kim, S. and Aga, D.S "Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants varying designs and operation." (2007).
- [13] M.Khadhraoui, H.Trabelsi, M.Ksibi, S.BouguerraetB.Elleuch. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. Journal of Hazardous Materials, 974-981, (2009).
- [14] S.Khare, K.Ponday, R.SrivastraraetV.Singh. Removal of basic dye from water using wallastonite as adsorbent, p1163-1172, (1988).
- [15] Desjardins R, le traitement des eaux , 2 e édition revue et améliorée, Montréal,(1990).
- [16] Chitour C.E, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème édition, Alger, (1981)
- [17] Harker J.H., Richardson J.F., Backhurst J.F, Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann,( 2002).
- [18] J. Mallevalle, P.E.Odendaal, M.R.Wiesner, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw Hill, (1996).
- [19] R.Audinos, P.Isoard, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, (1986)
- [20] A.Arzate, Ph.D.REVUE DE LITTÉRATURE PROCÉDÉS DE SÉPARATION MEMBRANAIRE ET LEUR APPLICATION DANS L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE. 642-RVL-0508Saint-Norbert d'Arthabaska, , p 19 , Le 30 mai (2008)
- [21] M.METAICHE. TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 27, Juin (2014)
- [22] M.METAICHE. TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 30, Juin (2014)
- [23] BOUCHARD, C., KOUADIO, P., ELLIS, D., RAHNI, M., LEBRUN, R.E. Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Vecteur Environnement; 33:4:28-38.(2000)
- [24] APTEL, P., BUCKLEY, C. A. Categories of membrane operations, chapitre 2 du livre Water Treatment Membrane Processes, AWWA-Research Foundation,

Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, McGraw-Hill, New York, NY.(1996)

- [25] M.METAICHE, TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Bouira, , p 19, Juin (2014)
- [26] A.Arzate, Ph.D.Littérature procédés de séparation membranaire et leur, application dans l'industrie alimentaire,. 642-RVL-0508 Saint-Norbert d'Arthabaska, Le 30 mai (2008)
- [27] Mulder, Basic principles of membranetechnology. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Avademic Publishers, London :264 p, (1951).
- [28] Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. Journal of physical chemistry., 17, 513-759, (1988).
- [29] Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, Journal of Water Research., 35, 387-396, (2001).
- [30] Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. Chemosphere., 46, 913-922, (2002).
- [31] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyphenylacetic acid in aqueous solutions, Journal of Water Research., 35, 1338-1343,(2001).
- [32] DE Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, Journal of Chemopshere., 45, 85-90, (2001).
- [33] Hoigné J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, Journal of Progress in Watter Technology., 10, 657-671, (1978).
- [34] Hoigné J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, Journal of Water Research., 17, 173-183, (1983).
- [35] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y, Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution, Journal of Agricultural and Food Chemistry., 42, 2625-2630, (1994).

- [36] Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.,42, 406-412, (1994).
- [37] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M. and De HeyderBPilote-Scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge, *J.Hazard. mater*, 98, 91-106, (2003).
- [38] O.Kebiche., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange inionique de quelques colorants cationiques presents dans les effluents liquids de la teinturerie de l'unité couvertexde Ain. DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [39]R.Andreozzi, V.Caprio, A.InsolaetR.Marotta. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, 51-59, (1999).
- [40] O.Legrini et E. Oliveros. Photochemical Processes for Water Treatment, 671-698, (1993).
- [41] D.Ollis et E.Pelizzetti. Photo-catalyzed destruction of water contaminants. *Envir. Sci. Technol* 25, 1522-1529, (1991).
- [42] S.C.Ameta, R.Ameta, J.Vardia, Z.Ali. Photocatalysis: a frontier of photochemistry. *J.India Chem. Soc.* 76, 281-287, (1999).
- [43] A.Piscopo. " Traitement de l'eau par photocatalyse ". Thèse de doctorat. Université de Montréal, (2000).
- [44] H.Bun, J.PercherancieretB.Pouyet. Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, (1995).
- [45] S.Hammami. «Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: application à la d'dépollution des rejets industriels». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- [46] J.SIMON et B.DAUBY. «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* n°22, (2008).
- [47] E.Pelizzetti, C.Minero, V.Maurino, A.Sclafani, H.Hidaka et N.Serpone. « Photocatalyticdegradation of nonylphenoethoxylated surfactants Environ ». *Sci.Technol.*23, 1380-1385, (1989).
- [48] L.Rideh. « Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2 chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase ». Thèse de doctorat, INPL, Nancy (France), (1997).

- [49] O.Moumeni. «Traitement Sono chimique des eaux contaminées par le Vert de Malachite». Thèse de doctorat, Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2013).
- [50] L.Linsebigler, L.Guangquan, T.John, J.Yates. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735-758, (1995).
- [51] C.Sarantopoulos. « Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux ».Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007)
- [52] F.Kiriakidou, D.Kondarides and X.Verykios. “The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub> doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes”. *Catalysis Today*, 54, 119-130. (1999).
- [53] S.Ould-mame, O.Zahraa, M.Bouchy. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO<sub>2</sub> - kinetic studies. *International journal of photoenergy*, 2, 59-66, (2000).
- [54] N.Nagaveni, G.Sivalingam, M.Hegde and G.Madras. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis :B Environmental*, 48, p 83-93, (2004).
- [55] G.Chantal, K.Benoit, L.Sylvie. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Technique de l'ingénieur*, J 1270, (2011)
- [56] M.Morwetz, C.Pirola, E.Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 247-254, (2003).
- [57] Rachel A., Subrahmanyam M. and Boule P. *Appl. Catal. B : Environ.* 37 301,(2002).
- [58] S. Alahiane , S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. *J. Mater. Environ. Sci.* 4(2) 239-250,(2013).
- [59] Furman M., Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C- Nancy. (2006)
- [60] Pichat P., Hoang-Van C., Mas D., Gouatailler. G., Gaysse C., *Catal. Today*, vol 63, 363, (2000)

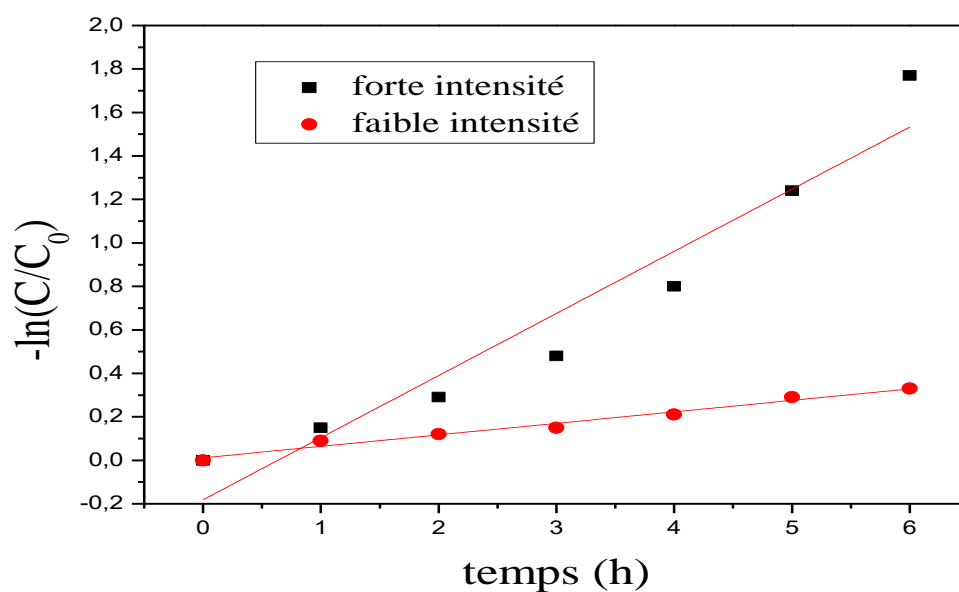
- [61] Qamar M., Saquib M., Muneer M., Desalination. Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports « médias » : application à la conception d'un photoréacteur pilote, thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, 235, (2006).
- [62] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M Ksibi, E. Elaoui, J.M. Hermann. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 158, 27-36, 2003
- [63] Herrmann M., Monnet C., Dussaud S., Malato J, Blanco M., Catalysis Today 53, 115-129; (2007).
- [64] E.Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewater in the presence of titanium dioxide. Journal of Hazardous Materials, 136, 85-94, (2006).
- [65] Malato S. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis" Recent overview and trends Catalysis Today :Vol 147; pp:1-59, (2009).
- [66] Y. Liu, J. Liu, Y. Lin, Y. Zhang, Y. Wei. Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> under low power LED visible light irradiation. Ceramics International, 35, 3061-3065, (2009).
- [67] Ministère des Ressources en Eau : Assainissement et traitement des eaux usées, (2006).
- [68] H.Hammouche. Algeria report country. Experts' consultation on wastewater management in the Arab world. The Arab water council, (2011).
- [69] Food and Agriculture Organization. The use of treated waste water in forest plantations in the near east region. Neareastforestry commission, p5, (2002).
- [70] T.Hartani. La réutilisation des eaux usées en irrigation : cas de la Mitidja en Algérie. Institut National d'Agronomie-Algerie, p3, (2004).
- [71] G.Amy, J.Debroux, R.Arnold et L.Wilson. Preozonation for enhancing the biodegradability of wastewater effluent in a potable-recovery soil aquifer treatment (SAT) system, 365-380, (1996).
- [72] F.Macchi, Etude des effets d'irradiation électronique sur les propriétés des copolymères ferroélectrique P(VDF - TrFE), Thèse de Doctorat Université Joseph Fourier, (1984)
- [73] Miguel-Angel GOMEZ-GARCIA, Absorption - réduction des NO<sub>x</sub> provenant d'installations fixes sur systèmes catalytiques HPW-métal supportés, Thèse de Doctorat, Strasbourg (2004).

- [74] H. Fares, Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée, Thèse de Doctorat (2009).
- [75] Prabu, J. S. Lee, K. J. Kim and H. S. Lee, Infrared Spectroscopic Studies on Crystallization and Curie Transition Behavior of Ultrathin Films of P(VDF/TrFE), *Vibrational Spectroscopy*, 13, 41, 1–A. A. (2006)
- [76] N. M. Reynolds, K. J. Kim, C. Chang and S. L. Hsu, Spectroscopic analysis of the electric-field-induced structural changes in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers, *Macromolecules*, 22, 1092–1100, (1989).
- [77] K.K. Senapati, C. Borgohain, P. Phukan, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst, *Catal. Sci. Technol.* 2 (11) 2361–2366. (2012)
- [78] L. Aoudjit, P.M. Martins, F. Madjene, D.Y. Petrovykh, S. Lanceros-Mendez. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. *Journal of Hazardous Materials* 344 408–416, (2018)
- [79] C. Galindo, J. Patrice, A. Kalt. “Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 14, pp. 47-56, (2001).
- [80] W.Z. Tang. “UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions”. *Chemosphere* 31, p 4157-4170, (1995).
- [81] W. Chu, and C. C. Wong, The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Research*, 38, 1037–1043, (2004).

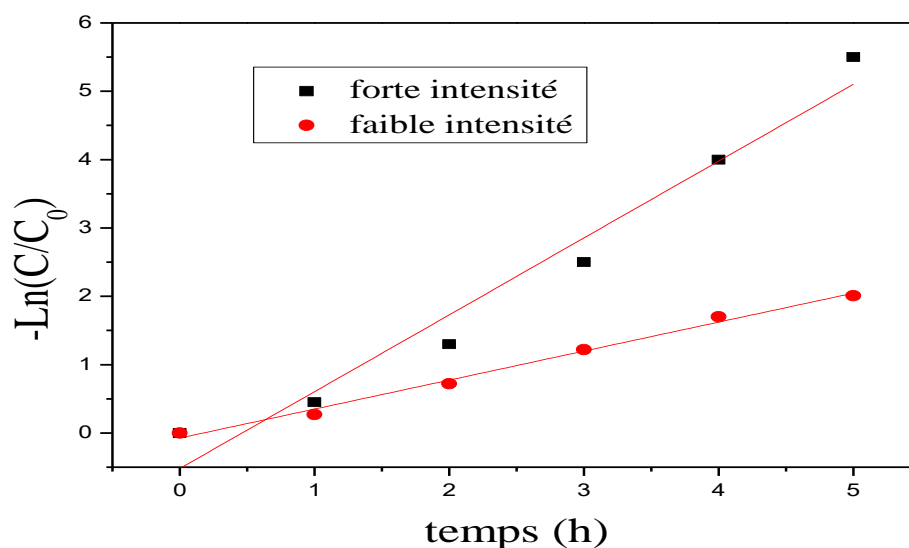


Annexes

Annexe : la cinétique de la photo-dégradation

**1. influence de l'intensité d'irradiation :**

**Figure A.1 :** Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique durant les deux journées ensoleillée et nuageuse



**Figure A.2 :** Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole durant les deux journées ensoleillée et nuageuse

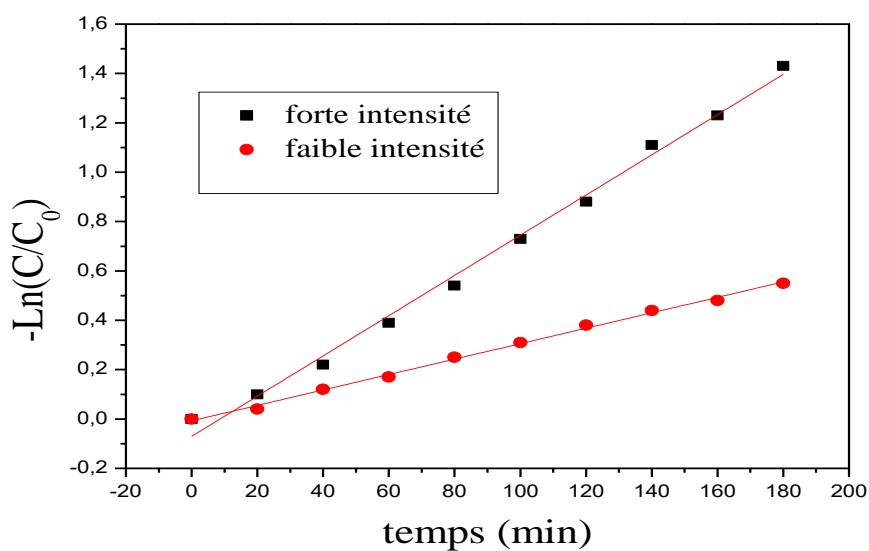


Figure A.3 : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange durant les deux journées ensoleillée et nuageuse

## 2. influence du type d'irradiation :

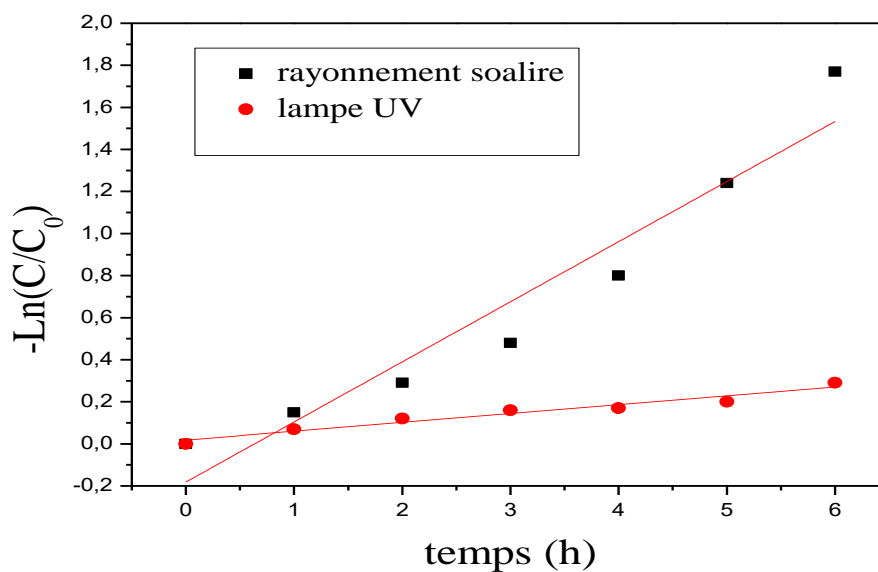


Figure A.4 : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les deux types d'irradiations

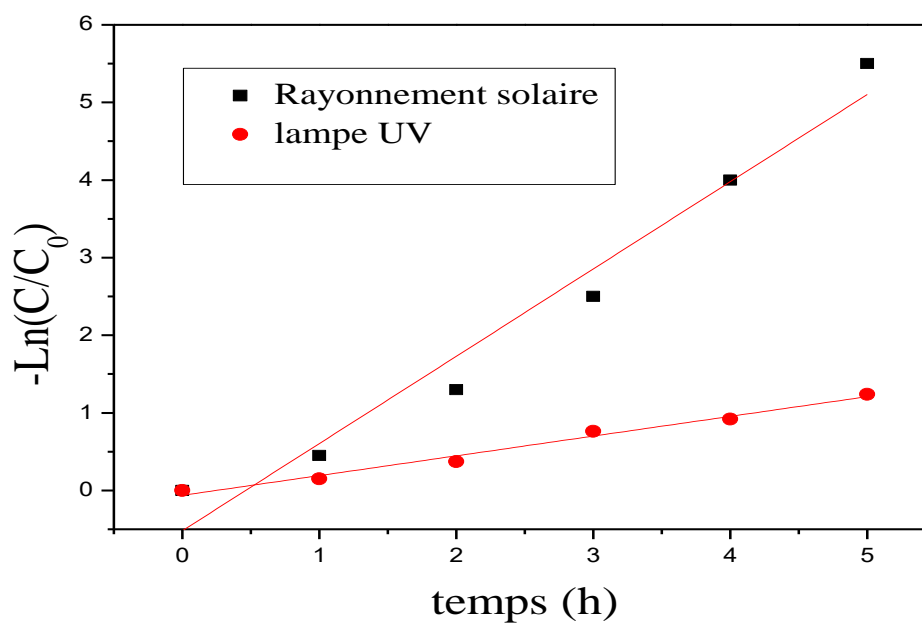


Figure A.5 : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les deux types d'irradiations

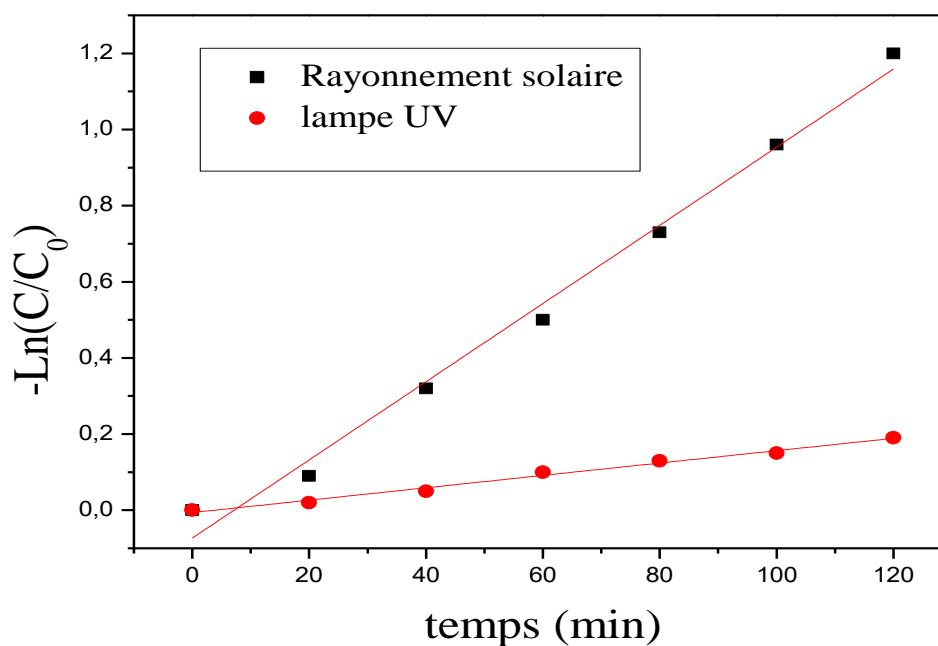


Figure A.6 : Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les deux types d'irradiations

### 3. influence de la concentration initiale du polluant :

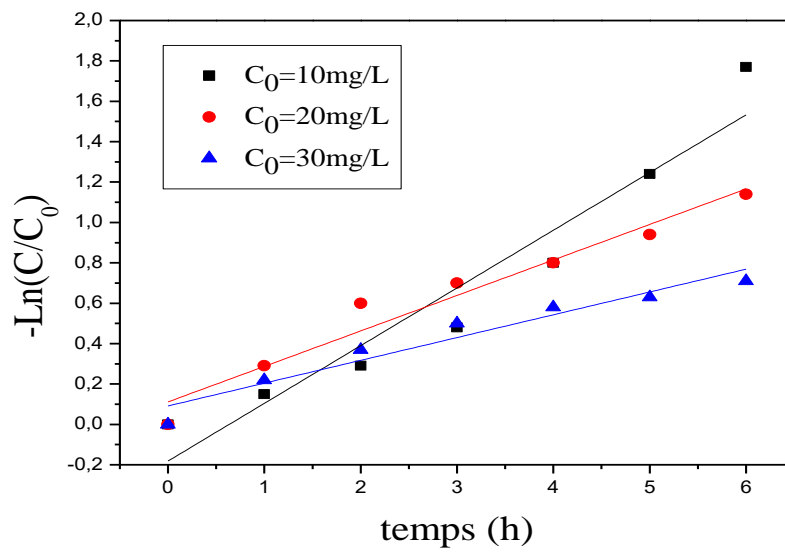


Figure A.7 : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique pour les différentes concentrations initiales en polluant

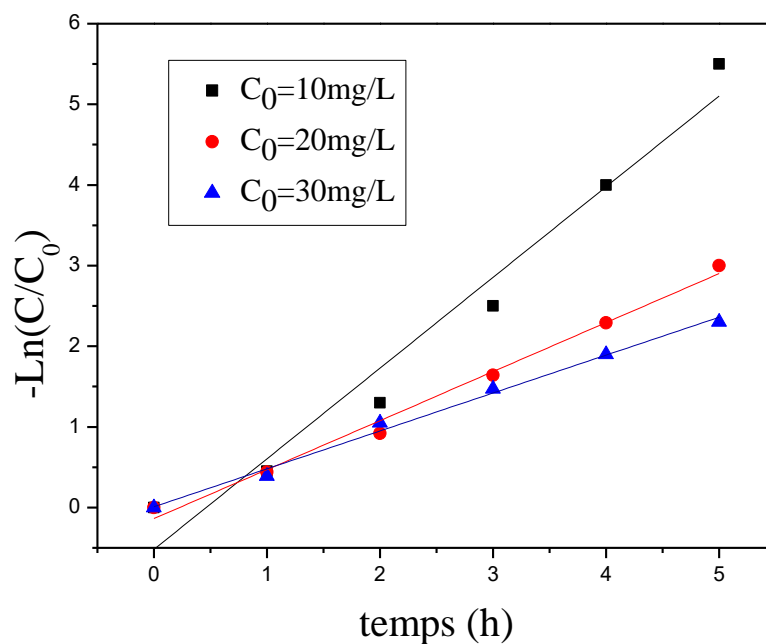
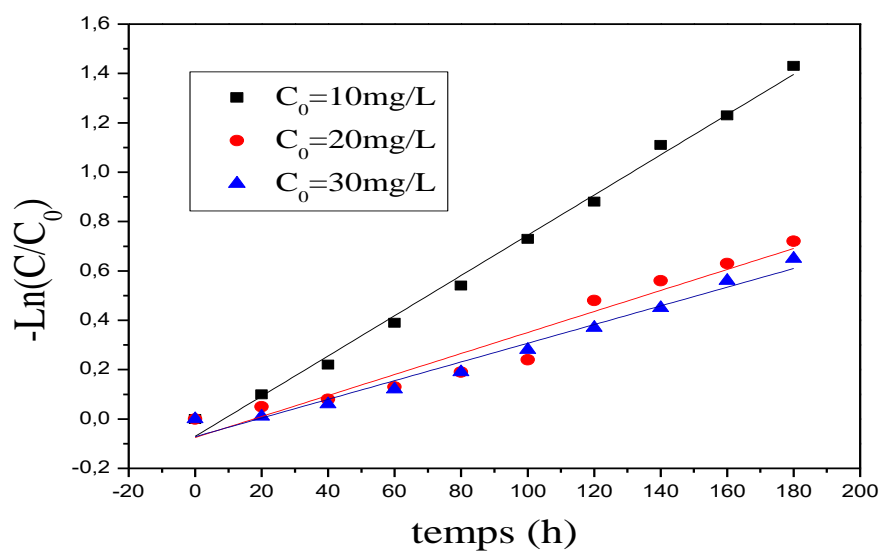
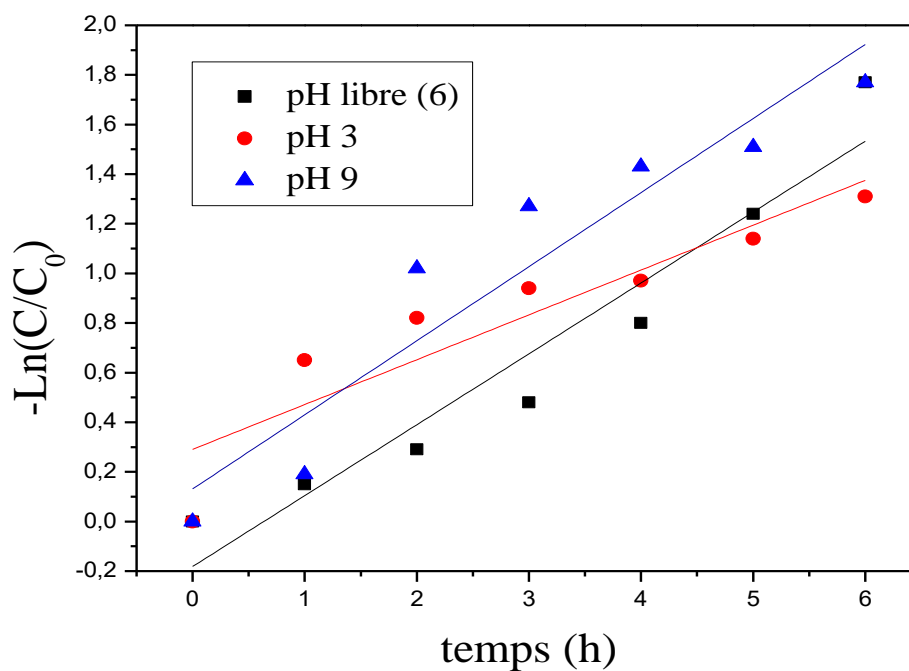


Figure A.8 : L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du métronidazole pour les différentes concentrations initiales en polluant

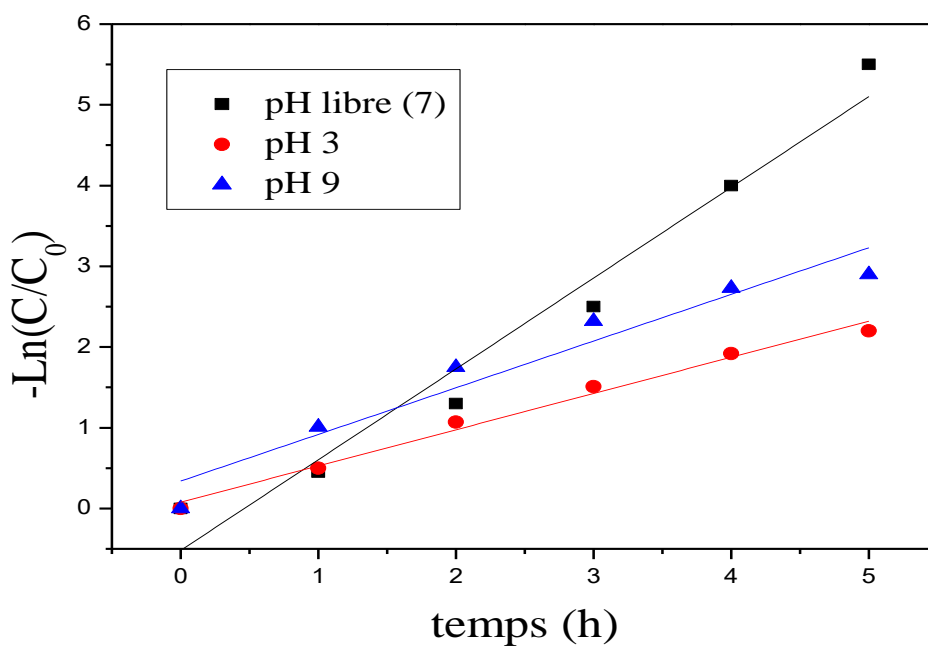


**Figure A.9 :** L'évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange pour les différentes concentrations initiales en polluant

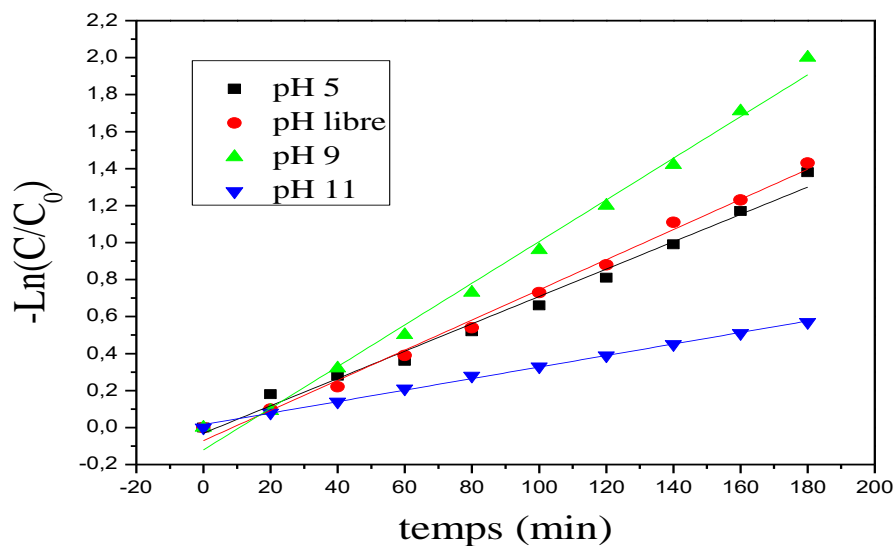
#### 4. influence du pH de la solution :



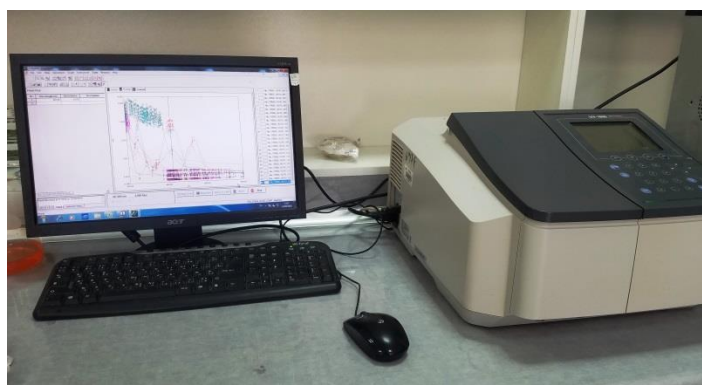
**Figure A.10 :** Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique par  $\text{TiO}_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de  $10 \text{ mg/L}$



**Figure A.11** :Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  de l'acide niflumique par  $TiO_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L



**Figure A.12** :Évolution temporelle de  $-\ln(C/C_0)$  du méthyle orange par  $TiO_2$  pour différent pH de la solution pour une concentration initiale de 10mg/L



**Figure A.13 :** Le spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SHIMADZU UV PROB



**Figure A.14 :** Multi-paramètres type Consort C3010.



**Figure A.15 :** HPLC YL9100 System



# ATTESTATION DE PARTICIPATION

DÉCERNÉE À

**ZIOUI DJAMILA**

Pour sa précieuse contribution à la 9<sup>ème</sup> édition du congrès national de la Société Algérienne de Chimie du 08 au 10 mai 2018 (SAC'2018) à l'USTHB, par communication sous forme **Orale**, intitulée : **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub>/ P(VDF-TrFE) COMPOSITE MEMBRANE AND THEIR APPLICATION IN WATER TREATMENT**

Co-auteurs : Aoudjit Lamine, Fettaka Fayçal, Miloudi Ourdia and Mameri Nabil

Pr. AMARA Mourad  
Président du 9<sup>ème</sup>  
congrès de la SAC

9<sup>ème</sup> Congrès de la S.A.C  
Comité d'Organisation

Président: Pr. Mourad AMARA



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique  
Université M'Hamed Bougara Boumerdès  
Faculté des Sciences  
Département Chimie



# Certificate of Participation

This is to certify that

**AOUDJIT Lamine**

Has successfully participated in the

**International Symposium on Materials Chemistry**

19-21 March 2018, Boumerdes - Algeria

With a Poster presentation entitled:

**Elaboration des membranes organiques photocatalytiques:  
application à la dépollution des eaux usées**

Co-authors: D.Zioui , F.Fettaka ,O.Miloudi ,S.Igoud ,N.Mameri



**Dr IREKTI Amar**  
**ISyMC Chair**

