

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

*Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj*

*Faculté des Sciences et de la technologie*

*Département Génie de l'environnement*

## **Mémoire**

*Présenté pour obtenir*

**LE DIPLOME DE MASTER**

**FILIERE : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement**

Par

- **KHADRAOUI AMIRA**
- **MOUSSAOUI SABRINA**

*Intitulé*

### ***Traitement d'une eau usée par les procédés de photocatalyse et électrophotocatalyse***

*Soutenu le : 29/06/2022*

*Devant le Jury composé de :*

<i>Nom &amp; Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>A. DILMI</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>A. BAHLOUL</i>	<i>Pr.</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>A. MERIBAI</i>	<i>MCB</i>	<i>Co-encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>A. MESSIS</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

*Année Universitaire 2021/2022*

# Remerciements

*Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos profondes  
gratitudes, avant tout à Allah le tout puissant qui nous a donné le  
courage pour mener à terme ce modeste travail.*

*Nous remercions sincèrement nos encadrateurs Pr. **AHMED BAHLOUL** et  
**Dr. ABDELMALEK MERIBAI** pour leurs soutiens, leurs  
encouragements, leurs confiances et pour ses conseils afin de mieux  
maîtriser le sujet.*

*Nous ne saurons terminer sans remercier tous les membres des jurys  
**Dr, A. DILMI** et **Dr, A. MESSIS***

*D'avoir accepté d'être dans ce jury de mémoire.*

*Nous remercions les ingénieurs des deux laboratoires d'environnement  
et de microbiologie de faculté de science de naturelle et de la vie : **Gahfif  
Wahiba** , **Dehamna Wassima** , **Saïdi Amel** et **K. REBAI** de nous avoir  
aidé dans la partie microbiologie de notre travail.*

*Enfin, un grand merci à nos parents, à tous nos enseignants du  
département de génie de l'environnement et les responsables des  
laboratoires de la faculté des sciences et de la Technologies à l'Université  
de Mohamed El Bachir El Ibrahimí.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments  
Les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma  
soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin  
de me voir devenir ce que je suis, merci infiniment je vous aime.*

*A mon marie qui redonne confiance en moi et mes soutien dans toutes les  
épreuves et la plus chères parties de moi mes filles : **Yasmine** et **Donia** .*

*A mes deux frères et mes sœurs et leur famille pour leur indulgence en  
notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à  
leur égard.*

*A mes amis et mes collègues pour leur compagnie et bons moments passés  
ensemble.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

**SABRINA**

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents que j'aime plus que tout au monde et à lesquelles je dois toute ma vie et toutes mes réussites, je vous dis merci et que le dieu vous protège.*

*A mon mari Abdellah qui m'a beaucoup soutenu ainsi que sa famille*

*A mes frères et mes sœurs et leur famille auxquelles je*

*souhaite beaucoup de réussite et tout le bonheur du monde.*

*A la plus chères parties mes petites enfants : Ouais, Djourí , Anas , Loai ,*

*Qusai, Anya , Farah et Racha .*

*Ainsi qu'à mes chers amis.*

*A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie et de bonheur.*

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

**AMIRA**

# Table des matières

Introduction générales.....	1
Chapitre I : .....	2
I.1. Généralités sur les eaux usées .....	2
I.2. Origine des eaux usées .....	2
I.2.1. Origines industrielles .....	2
I.2.2. Origine domestique .....	3
I.2.3. Origine agricole .....	3
I.3. Pollution de l'eau :.....	3
I.3.1. Différents types de pollution des eaux :.....	4
I.3.2. Dangers des polluants organiques : .....	5
I.4. Les procédés d'oxydations avancées (POA).....	6
I.5. Principaux types Procédés d'oxydation avancée : .....	7
I.5.1. Raisons de choisir le procédé de traitement d'un effluent .....	9
I.5.2. Avantages des procédés d'oxydation avancée : .....	10
I.5.3. Inconvénients des procédés d'oxydation avancée : .....	10
I.6. Photocatalyse : .....	10
I.6.1 Photodégradation directe .....	12
I.6.2. Photodégradation indirecte .....	12
I.6.2.a. Photocatalyse homogène .....	13
I.6.2.b. Photocatalyse hétérogène .....	13
I.7. Principe général de la photocatalyse hétérogène : .....	14
I.8. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées :.....	16
I.8.1. Alcanes linéaires et ramifiés .....	16
I.8.2. Composés aromatiques (BTEX, HAP, ...) .....	17
I.8.3. Composés comportant un hétéroatome (N, S, O).....	17
I.8.4 Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau .....	18
I.9. Photocatalyse et inactivation bactérienne .....	18
I.9. 1.Mode d'action bactéricide de TiO <sub>2</sub> .....	19

<b>I.9. 2. Autres POAs pour l'inactivation des bactéries.....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre II: .....</b>	<b>20</b>
<b>II.1 Prélèvement des échantillons .....</b>	<b>20</b>
<b>II.1.1 Echantillonnage d'eau pour analyses physico-chimiques .....</b>	<b>20</b>
<b>II.1.2 Echantillonnage d'eau pour les analyses bactériologiques .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2 Paramètres physico-chimiques .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2.1 Le potentiel d'hydrogène .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2.2 Turbidité.....</b>	<b>22</b>
<b>II.2.3 La conductivité.....</b>	<b>23</b>
<b>II.2.4 Salinité .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.5 Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>).....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.6 La demande chimique en oxygène DCO.....</b>	<b>25</b>
<b>II.2.7 Spectroscopie infrarouge : .....</b>	<b>27</b>
<b>II.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG).....</b>	<b>28</b>
<b>II.3. Analyses microbiologiques.....</b>	<b>28</b>
<b>II.3.1 Méthode choisie : .....</b>	<b>28</b>
<b>II.3.1.1 Recherche des coliformes totaux et coliformes fécaux .....</b>	<b>29</b>
<b>II.3.1.2 Recherche des bactéries Flore Mésophile Aérobie Total (FMAT) à 22°C et 37°C .....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.3 Recherche des spores d'Anaérobies Sulfito-Réducteurs (ASR) .....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre III : .....</b>	<b>35</b>
<b>III.1. Synthèse du matériau photocatalyseur FeMnO<sub>2</sub> : .....</b>	<b>36</b>
<b>III.3. Traitement d'une eau de rejet par photo catalyse en présence de FeMnO<sub>2</sub> : ....</b>	<b>39</b>
<b>III.4 Traitement par d'autres procédé à la même masse optimale .....</b>	<b>42</b>
<b>Conclusion générale :.....</b>	<b>49</b>

## La liste des figures

<b>Figure 1</b> : Pollution par les rejets des eaux usées .....	2
<b>Figure 2</b> : Appareil d'oxydation avancée.....	6
<b>Figure 3</b> : Procédés d'oxydation avancée .....	7
<b>Figure 4</b> : Appareil de traitement des effluents par le procédé de photocatalyse.....	11
<b>Figure 5</b> : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO <sub>2</sub> .	14
<b>Figure 6</b> : Mécanisme de dégradation photocatalytique d'un polluant.....	15
<b>Figure 7</b> : Flacon d'un échantillon prélevé.....	21
<b>Figure 8</b> : pH-mètre. ....	22
<b>Figure 9</b> : Turbidimètre.....	23
<b>Figure 10</b> : Conductimètre .....	24
<b>Figure 11</b> : Flacons de mesure de DBO <sub>5</sub> .....	24
<b>Figure 12</b> : Réacteur thermique préchauffé et spectrophotomètre pour la mesure DCO. ...	26
<b>Figure 13</b> : Spectrophotomètre infrarouge à transformée Fourier.....	27
<b>Figure 14</b> : Analyseur thermogravimétrique.....	28
<b>Figure 15</b> : Préparation de milieu de culture .....	29
<b>Figure 16</b> : Recherche et dénombrement des coliformes totaux et coliformes fécaux.....	31
<b>Figure 17</b> : Recherche des bactéries Flore Mésophile Aérobie Total (FTAM).....	33
<b>Figure 18</b> : Recherche et dénombrement des anaérobies sulfitoréducteurs (ASR) .....	35
<b>Figure 19</b> : Synthèse de FeMnO <sub>2</sub> .....	36
<b>Figure 20</b> : Spectre infrarouge de FeMnO <sub>2</sub> synthétisé.....	37
<b>Figure 21</b> : Courbes thermogravimétriques du matériau FeMnO <sub>2</sub> synthétisé. ....	38
<b>Figure 22</b> : Courbes d'évolution de la DCO en fonction de la masse de FeMnO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figure 23</b> : Evolution de pH, conductivité, salinité, TDS et turbidité après l'élimination des polluants par photocatalyse.....	41
<b>Figure 24</b> : Les procédés de traitement de l'eau usée par photolyse photocatalyse . ....	43
<b>Figure 25</b> : Evolution de la DCO et le pourcentage d'élimination des polluants selon les différents procédés.....	44
<b>Figure 26</b> : Evolution de la DBO <sub>5</sub> et le pourcentage d'élimination des polluants par photocatalyse. ....	44
<b>Figure 27</b> : Les procédés de traitement de l'eau usée par électrophotocatalyse .....	45
<b>Figure 28</b> : Evolution de la DCO et le pourcentage d'élimination des polluants par électrophotocatalyse .....	45
<b>Figure 29</b> : Résultats des tests des coliformes totaux, coliformes fécaux, flore mésophile aérobie total (FTAM) et clostridium sulfito-réducteur .....	48

## La liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Principaux procédés d'oxydation avancée. ....	8
<b>Tableau 2</b> : Faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO). ....	10
<b>Tableau 3</b> : Classification des eaux selon leurs pH. ....	21
<b>Tableau 4</b> : Classes de turbidité usuelles (NTU néphélométrie turbidité unit) ....	22
<b>Tableau 5</b> : Qualité des eaux en fonction de la conductivité. ....	23
<b>Tableau 6</b> : Volumes d'eau utilisés dans l'analyse de la DBO <sub>5</sub> . ....	25
<b>Tableau 7</b> : les différentes bandes de transmittance. ....	38
<b>Tableau 8</b> : Résultats moyennes des paramètres bactériologies ....	46



## Introduction générales

La pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification du monde industriel. Par conséquent, la problématique de la dépollution des ressources en eau et l'élimination des divers produits chimiques et sous-produits de fabrication reste un défi majeur pour nos sociétés cherchant à développer un mode de croissance plus durable.

Le traitement biologique est largement appliqué pour le traitement des eaux usées. Cependant, cette technique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques non biodégradables et persistants. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée tel que la photocatalyse se sont développés pour apporter une solution au problème de la pollution. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et biologiquement réfractaires. La photocatalyse est basée sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives grâce aux paires électron-trou photogénérés sur un semiconducteur et permettant l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. La commercialisation de produits tels que des verres autonettoyants ou des filtres pour la purification de l'air ont ainsi récemment démontré l'intérêt de développer de nouveaux nanomatériaux pour des applications environnementales en photocatalyse.

Le présent manuscrit décrivant le travail effectué au cours de ce mémoire sera subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique dont la thématique principale est la technique photocatalytique en solution. Nous parlerons en premier lieu des différentes méthodes d'oxydation dont la photocatalyse fait partie. Le but étant de situer la photocatalyse parmi les autres méthodes utilisées et ainsi de dégager les principaux avantages de cette dernière et en donnant les propriétés de quelle photocatalyseur. Nous parlerons aussi sur le mécanisme réactionnel et le principe de la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des techniques analytiques de caractérisations et des méthodes expérimentales (conductimétrie, DBO<sub>5</sub>, DCO, pH, TDS et salinité).

Finalement, le troisième et dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus et leurs discussions.

Ce mémoire sera terminé par une conclusion avec des perspectives.

---

# **Chapitre I : Recherche Bibliographique**

---

### **I.1. Généralités sur les eaux usées**

En parlant de l'eau usée (Figure 1), il semble important d'avoir une idée sur sa définition, son origine et ses caractéristiques, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour son épuration. La pollution de l'eau s'entend comme une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimique et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit. Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur chargé polluant, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [1].

### **I.2. Origine des eaux usées**

Les eaux usées résultent des sources principales suivantes :

- De la pollution tant physico-chimique que bactériologique des eaux de consommation de bonne qualité,
- Des activités humaines (qu'elles soient domestiques, industrielles ou agricoles),
- Des ruissellements suivant l'origine des substances polluantes [2].



**Figure 1** : Pollution par les rejets des eaux usées

#### **I.2.1. Origines industrielles**

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques. Selon leur origine industrielle elles peuvent également contenir :

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage) ;

- Des hydrocarbures (raffineries) ;
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie) ;
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques divers, tanneries) ;
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

Avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte, les eaux usées industrielles doivent faire l'objet d'un traitement. Elles ne sont mélangées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des stations d'épurations [3].

### **I.2.2. Origine domestique**

Les eaux usées domestiques sont constituées par :

- Les eaux ménagères (eau des toilettes, eau des cuisines) sont chargées en détergents, graisses, débris organiques .....etc.
- Les eaux de vanne chargées des matières fécales et d'urines.

Les eaux usées urbaines sont rejetées par les installations collectives (hôpitaux, écoles, commerces, habitats) [4].

### **I.2.3. Origine agricole**

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matière azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau et des retenues [5].

### **I.3. Pollution de l'eau :**

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, ...etc.

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des

résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc. [6].

### **I.3.1. Différents types de pollution des eaux :**

Les pollutions, en effet, ne sont pas un mythe : elles croissent avec les besoins de l'homme qui subit les retombées de ses propres progrès et technologiques. Elles sont devenues un problème et assurément l'un des problèmes les plus graves auxquels l'homme doit faire face.

Toute pollution de l'eau est une altération défavorable, d'une ou de plusieurs caractéristiques, biologiques, physiques ou chimiques de cette eau provoquée par le rejet de produits les plus divers. Parmi ces pollutions qui souillent notre eau on peut citer :

#### **I.3.1.a. Pollution physique :**

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

#### **I.3.1.b. Pollutions thermique :**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries.) ; l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution [8].

#### **I.3.1.c. Pollutions chimique :**

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories [9] :

- \* **Organique** (hydrocarbures, pesticides, détergents.) ;
- \* **Minérale** (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore ...).

Ces polluants possèdent des effets très variables qui dépendent de leur nature. Certains sont biodégradables et d'autres persistants. Ces derniers sont communément appelés POP. Ces polluants sont généralement classés par catégorie chimique : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés organon-halogénés, solvants benzéniques solvants chlorés (perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène,), détergents, plastifiants, carburants, produits phytosanitaires, biocides dont les désinfectants et les conservateurs, produits à usage ménager, produits pharmaceutiques et les résidus médicamenteux. Assurer une qualité d'eau respectueuse vis-à-vis des normes de potabilisation pour les différentes populations [9].

### **I.3.2. Dangers des polluants organiques :**

La pollution des milieux aquatiques peut engendrer d'énormes conséquences touchant à tout ce qu'est vivant, à savoir :

- Toxicité : ils présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- Persistance dans l'environnement : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.
- Bioaccumulation : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer le long de très grandes distances et se déposer loin des lieux d'émission. C'est le cas par exemple des pesticides, des hydrocarbures, des colorants, des médicaments, de la pyridine, du phénol et leurs dérivés. La chimie de synthèse est capable de produire une infinité de composés exogènes au système naturel et de transformer de la matière organique qui peut conduire à des sous-produits dans le milieu naturel.
- Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre...présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradables, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leurs natures, pathologies qui peuvent être très graves, voir mortelles.
- L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi que des effets spécifiques inhérents à chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes.
- Les modifications de température de pH, perturbent le développement normal de la faune et de la flore. Le rejet de matière organique entraîne une surconsommation d'oxygène par les micro-organismes et en prive d'autant les poissons. Les matières en suspension conduisent aussi au colmatage des branchies des poissons, les rejets d'azote et de phosphore favorisent l'eutrophisation des lacs.
- En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions..., Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et phosphorés locaux ou d'ailleurs.
- La dépréciation d'un site par suite de la diminution de la qualité de vie.
- Ce sont d'une manière générale ces répercussions socio-économiques qu'il faut évaluer et mettre en avant pour choisir les priorités et convaincre les décideurs à agir.

- La pollution des eaux reste un problème majeur, un grand défi à résoudre pour assurer une bonne protection de l'environnement, et veillez à ce que les milieux aquatiques soient bien protégés des différentes pollutions menaçant les écosystèmes, et assurer une qualité d'eau respectueuse vis-à-vis des normes de potabilisation pour les différentes populations [10].

#### I.4. Les procédés d'oxydations avancées (POA)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Figure 2). Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution finale à l'abatement de pollutions aqueuses et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques etc.), à température et pression ambiantes. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques. Comme les radicaux ( $\text{OH}\cdot$ ) sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue grâce à plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques [11].

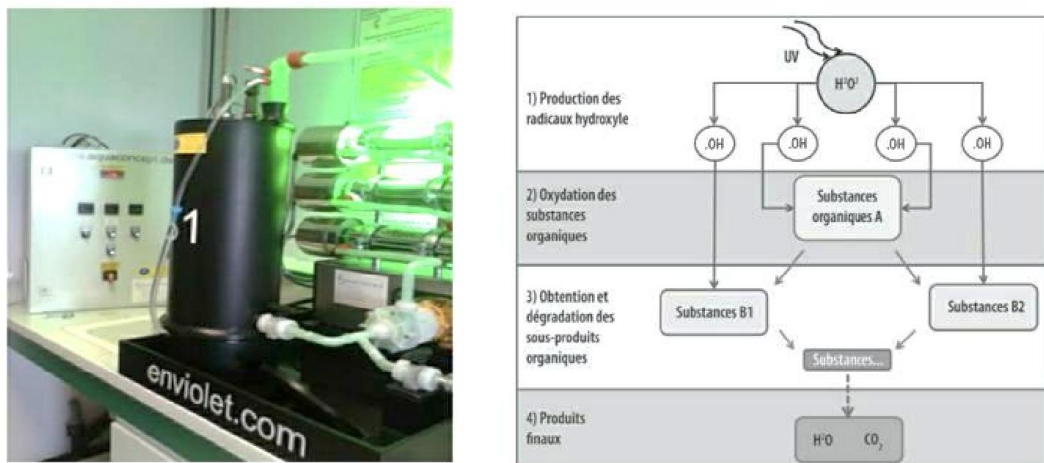


Figure 2 : Appareil d'oxydation avancée

### I.5. Principaux types Procédés d'oxydation avancée :

Les POA peuvent être regroupés en plusieurs catégories (Figure 3) :

- **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou  $O_3/H_2O_2$ .
- **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de  $H_2O_2$  et/ou  $O_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $OH^\bullet$ .
- **Photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $TiO_2$ .
- **La radiolyse** : Des espèces  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$  sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- $\gamma$ ) des solutions à traiter.
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) [12].

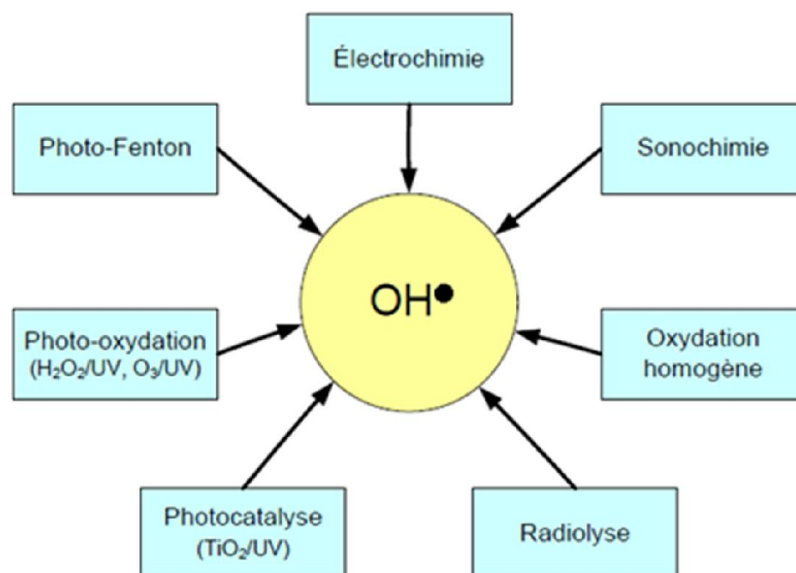


Figure 3 : Procédés d'oxydation avancée

Le tableau 1 résume le principe de chaque procédé d'oxydation avancé :



Tableau 1 : Principaux procédés d'oxydation avancée.

Procédé	Réaction	Commentaire
<b>Fenton</b>	$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{+3} + H_2O + \cdot OH$	Les OH• sont produits à partir de la décomposition de H <sub>2</sub> O, catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou Fenton-like).
<b>Peroxonation O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + HO\cdot + \cdot OH$	Les OH• sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène ; ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la réactivité des OH• ; ce système, comme l'ozonation, dépend de nombreux paramètres (pH, température, réactions parasites consommant les radicaux, type de polluant).
<b>Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : UV/HO<sub>2</sub></b>	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot OH$	L'absorption de photons (1 < 330 nm) induit à photolyse de OH•, qui se décompose pour former des OH• l'avantage du procédé est que OH•, est soluble dans l'eau en toute proportion.
<b>Photolyse de l'ozone : UV/O<sub>3</sub></b>	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O^1(D) + O_2$ $O^1(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$	L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm ; sa photolyse en solution aqueuse génère H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , qui initialise sa décomposition en OH• lesquels sont moins sélectifs que O <sub>3</sub> ; ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluant par formation des radicaux HO•; l'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées, et reste coûteux.
<b>Sonochimie</b>	$H_2O + \text{ultrasons (20-1000KHZ)} \rightarrow \cdot H + \cdot OH$	Les OH sont produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f > 20khz).
<b>Photocatalyse hétérogène</b>		Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur où photo catalyseur (ex. TiO <sub>2</sub> ) ; il y a alors photo génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo catalyseur ; ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices.
<b>Photo-peroxonation : O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>		L'irradiation à 254 nm permet à fois la photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , et de l'ozone ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre ; le coefficient d'absorption molaire de l'ozone (254 nm, 3600 L mol.cm <sup>-1</sup> ) étant beaucoup plus élevé que celui de H <sub>2</sub> O, (254 nm, 18,6 L mol.cm <sup>-1</sup> ), ce système permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des

		composés tels que les aromatiques par rapport au système H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.
<b>Radiolyse</b>	$H_2O_2 \rightarrow H_2O^* \rightarrow \bullet H + H_2O$	Des espèces OH• et H• sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter ; la rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ou du phénomène d'ionisation .
<b>Photolyse UV-V de L'Eau : UV/H2O</b>	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} \bullet H + H_2O$	L'eau absorbe la lumière (1 < 190 nm) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm ; l'ultraviolet du vide (UV-V) est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'onde utilisée pour la photolyse de l'eau (nécessité d'avoir le vide, ce qui permet de travailler dans cette région du spectre optique).
<b>Photo-Fenton</b>		L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à a réaction classique de Fenton ; ceci explique par le recyclage du Fe (II) et par une production de radicaux plus efficace grâce à la photo réduction du Fe (III).
<b>Sonophotocatalyse</b>		Ce système combine plusieurs procédés; par exemple, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer La formation des OH•.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH•) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10<sup>9</sup> fois plus élevée). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques.

### I.5.1. Raisons de choisir le procédé de traitement d'un effluent

Il est évident que le choix du procédé approprié doit prendre en compte non seulement les caractéristiques de l'eau à traiter (concentration des substances, complexité de la matrice eau, pH, etc.) mais également l'aspect économique. Les POA sont généralement recommandés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (exprimé en demande chimique en oxygène, DCO < 5 g L<sup>-1</sup>) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse (tableau 2). C'est la raison pour laquelle les POA pourraient trouver des applications dans le traitement des eaux résiduaires industrielles et domestiques. Des études pilote sont en cours d'exploration. D'un point de vue général, les POA sont également très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques,

textiles, agroalimentaires, etc.). Toutefois, il est à noter que peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts réels des POA [12].

**Tableau 2:** Faisabilité de l'application des procédés d'oxydation pour le traitement de l'eau en fonction des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO).

DCO (en g L <sup>-1</sup> )	0 – 5	20 – 200	200 – 300
<b>Procédé efficace</b>	POA	Oxydation humide	Incineration

### **I.5.2. Avantages des procédés d'oxydation avancée :**

Parmi les avantages, on cite :

- Simple à réaliser.
- Elimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produisent pas de déchets secondaires.
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradable [12].

### **I.5.3. Inconvénients des procédés d'oxydation avancée :**

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes.
- Ce sont des procédés émergents [12].

### **I.6. Photocatalyse :**

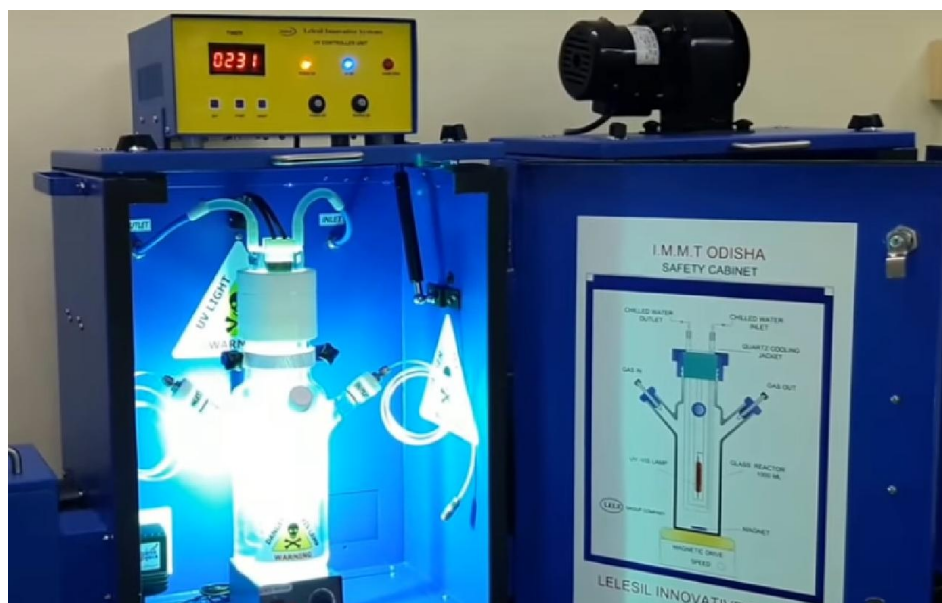
La pollution des eaux est un sujet d'actualité, ce qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées. La recherche est donc ouverte dans le domaine avec une nouvelle méthode de traitement photocatalytique afin de résoudre le problème de la pollution des eaux [13].

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation des réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

L'utilisation de la photocatalyse (figure 4) a été élargie au traitement de l'eau. En effet, ce procédé peut être opéré à température et à pression ambiante et une minéralisation complète des molécules et de leurs sous-produits de dégradation est possible. Par ailleurs, la photocatalyse

présente des faibles coûts opératoires comparativement à d'autres POA (la sonochimie par exemple).

Son principe est simple il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [13].



**Figure 4 :** Appareil de traitement des effluents par le procédé de photocatalyse.

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

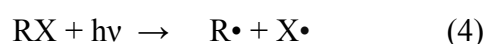
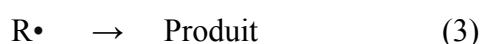
Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont  $(OH\bullet)$  au fort pouvoir oxydant. D'une façon analogue aux réactions catalytiques, la réaction ne peut être qualifiée de photocatalytique que dans le cas où le photocatalyseur n'est ni consommé ni modifié lors du processus. Cependant, Ohtani et al. ont indiqué un photocatalyseur n'est pas considéré comme un catalyseur, puisque du point de vue thermodynamique, un catalyseur classique agit en

diminuant l'énergie d'activation de la réaction ce qui n'est pas le cas du photocatalyseur. Deux types de la dégradation photolytique des composés organiques dans l'environnement sont envisagés [13] :

- Photodégradation direct ;
- Photodégradation indirect.

### I.6.1 Photodégradation directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes [14] :



Les réactions de (1) à (6) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées ( $R^*$ ) (réaction (1)), soit dissociées (réaction 4). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié.

En présence d' $O_2$ , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical  $\cdot R$  (réaction 2) ou  $\cdot RO_2$  (réaction 5). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions 3 et 6) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

### I.6.2. Photodégradation indirecte

La photodégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelé photo-sensibilisateurs ou espèces réactives. Ils absorbent eux-mêmes la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante. Deux types de photodégradation indirecte peuvent être envisagés [14] :

- Photocatalyse homogène
- Photocatalyse hétérogène

### **I.6.2.a. Photocatalyse homogène**

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse est un processus très lent. Ainsi, l'utilisation des rayonnements UV et des espèces actives photo-induites est capable de générer des réactions de dégradation oxydantes efficaces et rapides. Ces méthodes sont appelées « procédés d'oxydation avancés (POA) ». En phase homogène, ces procédés utilisent des précurseurs de radicaux  $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ . Dans certains cas des polluants organiques résistants, la combinaison des oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  catalysés par un oxyde métallique est souhaitable pour accélérer les réactions photocatalytiques. Ce qui favorise la réactivité des oxydants électrophiles vis-à-vis de certains composés organiques et par conséquent produire d'avantage des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$ . La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions du milieu réactionnel telles que la température, le pH, la concentration en oxydant et la présence de consommateurs de radicaux. Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est grande, mais ce procédé reste aussi limité par la faible solubilité d' $\text{O}_3$  et de sa réactivité lente en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'ensemble des études réalisées sur la photodégradation montre que l'efficacité du traitement dépend de plusieurs paramètres notamment la concentration de l'oxydant et l'intensité lumineuse  $h\nu$ . A titre d'exemple, cette technique a été largement utilisée dans le cas de l'élimination des pesticides et des colorants des eaux usées, mais peu employée dans le cas des médicaments [15].

### **I.6.2.b. Photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [16].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [17] :

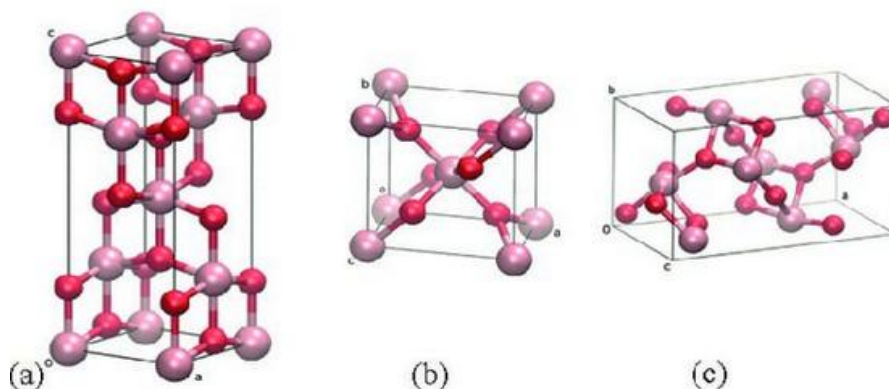
1. Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
2. Adsorption d'au moins d'un réactif
3. Réactions en phase adsorbée
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$ . Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. Le  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [18].

### I.7. Principe général de la photocatalyse hétérogène :

La mise en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  sous forme rutile) irradiées sous rayonnement Ultra-Violet (UV). Depuis cette découverte, La photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie, pour éliminer les polluants dans l'air et l'eau [19].

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  existe sous trois formes de structure cristalline selon la température de préparation : anatase (tétraogonale), rutile (tétraogonale) et brookite (orthorhombique) (Figure 5), de seuls ces trois structures l'anatase et le rutile qui peuvent induire à une différence de structure électronique avec des bandes interdites (ou gaps) respectivement de 3,20 eV et 3,02 eV et des seuils d'absorption à 380 et 410 nm. Comme il est décrit dans la littérature, l'anatase est la phase la plus photoactive grâce à la grande mobilité de ses électrons, à sa plus petite constante diélectrique et à sa plus faible densité.



**Figure 5 :** Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de  $\text{TiO}_2$  : Anatase (a) et Rutile (b) et Brookite (c).

La photocatalyse hétérogène (Figure 6) repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur jouant le rôle de matériau photocatalyseur, après l'excitation par un rayonnement lumineux de longueur

d'onde inférieure à 388 nm. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide [20].

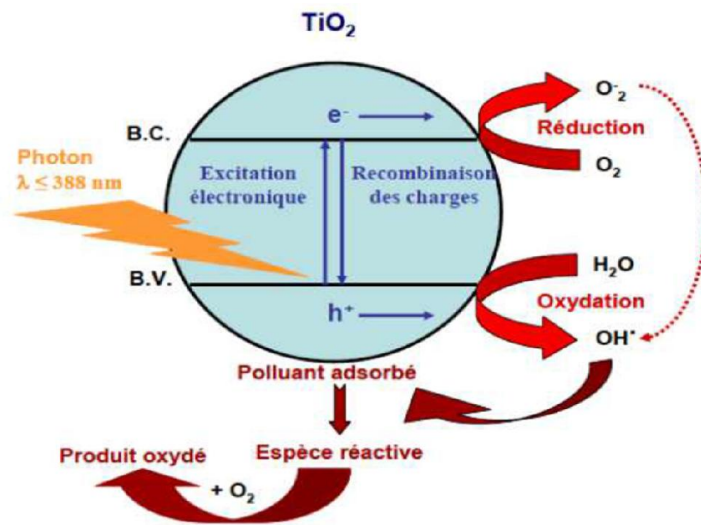
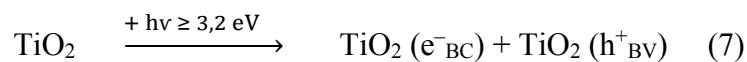


Figure 6 : Mécanisme de dégradation photocatalytique d'un polluant.

On peut expliquer le mécanisme de dégradation photocatalytique d'un polluant en quatre étapes successives :

➤ **Production de paires électron / trou :**

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e<sup>-</sup><sub>BC</sub>), laissant un trou dans la bande de valence (noté h<sup>+</sup><sub>BV</sub>). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h<sup>+</sup>) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e<sup>-</sup>) dans la bande de conduction (réaction 7) :



➤ **Séparation des électrons et des trous :**

La durée de vie des paires (e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup>) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction 8) :



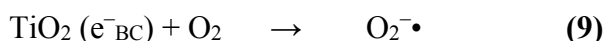
Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison des charges.



➤ **Réactions d'oxydation et de réduction :**

Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peut réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire  $O_2^-$  [21].

La réaction (9) limite la recombinaison des charges.



D'autre part, les trous positifs ( $h^+$ ) sont capables d'oxyder  $H_2O$  (réaction 10), en radical hydroxyle ( $OH\cdot$ ) ainsi les polluants R en  $R\cdot$  (réaction 11).



➤ **Dégradation des molécules organiques :**

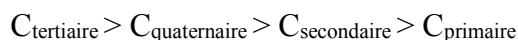
Les  $OH\cdot$ ,  $O_2^- \cdot$ ,  $R\cdot$  ce sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer les polluants organiques comme les colorants, à la fin de la réaction de dégradation total, l'eau et le dioxyde de carbone sont les produits obtenus [21].

**I.8. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées :**

L'objectif de l'utilisation de la photocatalyse dans le cas du traitement des eaux est de réduire la teneur en huile c'est à dire la teneur en composés organiques présents dans l'échantillon. Même, les alcanes linéaires et les composés comportant un hétéroatome en passant par des réactifs aromatiques, suivant les spécifications de la convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires (MARPOL : Pollution marine) [22].

**I.8.1. Alcanes linéaires et ramifiés**

De nombreuses études publient des résultats intéressants concernant la dégradation des alcanes par photocatalyse, que ce soit d'un point de vue cinétique ou mécanistique. Cependant, et notamment de par leur faible solubilité dans l'eau, la dégradation de ces composés a souvent été étudiée en phase gazeuse. Ainsi, l'équipe de Teichner [23] a publié un article en 1974 montrant que la dégradation par photocatalyse d'alcanes linéaires et ramifiés, de l'éthane à l'octane, conduit à la formation de cétones, aldéhydes et finalement de  $CO_2$  et d'eau. Le dioxyde de carbone semble être le produit majoritaire dans le cas de la dégradation des alcanes linéaires. Les auteurs concluent également que la réactivité des types de carbone (primaire, secondaire, etc.) suit la séquence [23]:



et que dans la chaîne hydrocarbonée, l'atome de carbone préférentiellement attaqué est celui de plus haute densité électronique et de plus faible encombrement stérique. Enfin, les auteurs n'ont pas pu identifier la formation d'alcools bien que ceux-ci apparaissent finalement dans le

mécanisme qu'ils proposent. L'oxydation d'alcools en aldéhydes/cétones par abstraction de l'atome d'hydrogène en position alpha du groupe hydroxyle, semble en effet être la seule explication quant à l'observation expérimentale de ces derniers. Les alcools tertiaires en revanche, conduisant également à la formation de cétones mais dépourvus d'atome d'hydrogène en alpha du OH, s'oxydent alors par une étape intermédiaire de déshydratation [23].

### **I.8.2. Composés aromatiques (BTEX, HAP, ...)**

Parmi les composés aromatiques présents dans les eaux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont relativement bien été étudiés dans le cas d'un traitement par photocatalyse. Woo et al. [24] soulignent qu'une des difficultés ici est la faible solubilité de ces composés et qu'une des solutions est alors une étude en présence d'un co-solvant. Les auteurs ont ainsi mesuré l'impact de l'acétone sur la dégradation photocatalytique en phase aqueuse de plusieurs HAP (naphtalène, acénaphthylène, phénanthrène, anthracène et benzo[a]anthracène) et ont relevé une accumulation de composés intermédiaires. Lair et al. Dans leur étude sur la dégradation du naphtalène, ont pu déterminer l'énergie d'activation (22 kJ.mol<sup>-1</sup>) et proposer un mécanisme réactionnel complet via la mise en évidence de la formation de nombreux intermédiaires. La dégradation des BTEX (benzène – toluène – éthylbenzène et xylènes) et des polyalkyl-benzène (PAB) a également été étudiée par photocatalyse. Comme dans le cas des HAP, le processus permet la dégradation de ces composés, notamment car l'oxydation photocatalytique permet l'ouverture des cycles. L'acide malique est alors un photoproduit caractéristique issu de la dégradation du benzène. A noter que la dégradation des composés aromatiques par photocatalyse en défaut d'oxygène peut conduire à la formation de dimères notamment de biphényles. Quoi qu'il en soit, l'oxydation photocatalytique est particulièrement affectée par les groupements substitués aux atomes d'hydrogène du cycle aromatique. Les groupements électro-donneurs (ex : -CH<sub>3</sub>) augmentent la vitesse de dégradation alors que les groupements électro-accepteurs la diminuent. Enfin, il est important de rappeler ici que, contrairement aux HAP, les composés aromatiques type BTEX ne rentrent pas dans le cadre de la réglementation MARPOL (**la Convention internationale pour la prévention de la pollution marine par les navires**) [25].

### **I.8.3. Composés comportant un hétéroatome (N, S, O)**

De même que les BTEX, les composés comportant un hétéroatome ne sont pas inquiétés par la réglementation MARPOL. En revanche, il est intéressant de souligner que ces composés sont relativement bien dégradés par photocatalyse avec des vitesses parfois 100 fois supérieures, dans le cas des composés oxygénés, à celles des alcanes linéaires. Dans le même ordre d'idée ont mesuré pour la dégradation photocatalytique du dodécylsulfide et de la dodécylamine [26].

#### I.8.4 Oxydation des mélanges d'huile dans l'eau

Les mélanges d'huile dans l'eau sont des effluents pour le moins particulier puisque les composés organiques sont susceptibles d'être présents à la fois sous forme dissoute et émulsifiée. En général, favorisent la mise en solution de ces composés organiques dont l'oxydation devient alors un enjeu. Les surfactants sont des réactifs qu'il est possible de dégrader par photocatalyse [27]. De même, la dégradation d'effluents comme les eaux a déjà été étudiée : si la minéralisation de l'échantillon brute est longue, il est possible après filtration sur membrane et après en 2h d'irradiation d'un photocatalyseur dopé K-TiO<sub>2</sub> de détruire complètement le contenu huileux. La dégradation par photocatalyse d'une huile brute provenant de la région Basilicate (Italie) et mélangée dans l'eau, a permis d'abattre en 100h plus de 98% de la teneur en alcanes linéaires (22). Il serait même possible d'obtenir une minéralisation de 90% d'un échantillon « huile-eau de mer » (Ci 9 à 45 mgC.L-1) après 7 jours d'irradiation [28].

#### I.9. Photocatalyse et bactéricide

L'inactivation photocatalytique des bactéries a été étudiée pour la première fois en 1985 par Matsunaga et al. [29], en utilisant TiO<sub>2</sub>-Pt comme photocatalyseur pour la destruction des cellules microbiennes dans l'eau (*E. coli*, *Lactobacillus*, *Acidophilus*, etc.). [30], Depuis lors, la photocatalyse est largement utilisée pour l'inactivation des virus, des champignons, et des bactéries dont *E. coli* est l'organisme le plus étudié [31]. Les auteurs [31] ont étudié la photo-inactivation d'*E. coli* K12 en utilisant un photoréacteur solaire (35-70 L) par différents procédés photocatalytiques: lumière solaire/TiO<sub>2</sub>, lumière solaire/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>, lumière solaire/Fe<sup>3+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ils les ont comparés à l'effet directe du soleil utilisé seul. Sous irradiation solaire, la désinfection totale n'a été atteinte qu'après 5 h de traitement, et un phénomène de reviviscence bactérienne a été observé après 24 h dans l'obscurité. L'ajout de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'eau a accéléré l'action bactéricide des rayons solaires, ce qui conduit à la désinfection totale des eaux usées [32]. Ces auteurs ont étudié l'inactivation de deux souches d'*E. coli* (K12 PHL849 et K12 PHL1273) en présence de deux photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 et. Ces auteurs ont trouvé un effet comparable du TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 sur les deux souches. Par contre une inactivation beaucoup plus importante de la souche (PHL1273) se produit en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> Millennium PC500 indiquant que suivant la souche, les interactions entre bactérie et photocatalyseur joue un rôle important [33]. Ces auteurs [33] ont testé la désinfection de l'eau de puits naturels contaminés par *Fusarium solani* (un champignon provoquant une infection alimentaire des cultures) en utilisant les bouteilles en plastique et un réacteur solaire (CPC de 14 L). Ils ont trouvé qu'une meilleure désinfection est atteinte en utilisant le CPC en raison de ses miroirs qui sont plus efficaces pour capter le rayonnement solaire naturel [34].

### **I.9. 1.Mode d'action bactéricide de TiO<sub>2</sub>**

Plusieurs auteurs ont étudié le mode d'action bactéricide du TiO<sub>2</sub> sur les bactéries. En 1988, ont étudié l'inactivation photocatalytique d'*E. coli* en utilisant le dioxyde de titane. Ils ont trouvé une inactivation d'*E. coli* de 99% dans l'eau déminéralisée. Ces auteurs ont spéculé que la mort cellulaire a été causée par l'inhibition de son activité respiratoire causée par la diminution de la coenzyme A. Ils ont également signalé qu'aucune destruction de la paroi cellulaire causée par le semi-conducteur n'a été observée [31].

En 1992, Saito et al. ont expliqué la destruction des cellules bactériennes par la destruction des parois cellulaires suivantes une fuite rapide des ions de potassium de la bactérie et une libération lente de protéines et d'ARN [30].

En 1999, Blake et al. ont reporté que si les particules de dioxyde de titane sont de petite taille, ils peuvent pénétrer dans la cellule ce qui cause son endommagement [35].

En 2000, Huang et al. ont démontré que le dommage oxydatif est initialement dû à l'oxydation de la paroi de la cellule, où la surface photocatalytique de TiO<sub>2</sub> permet un premier contact avec les cellules intactes. Ensuite les dommages oxydatifs de la membrane cytoplasmique se produisent [36].

Nadtochenkoa et al. [37] ont montré que le piégeage des trous h<sup>+</sup> dans TiO<sub>2</sub> par la paroi cellulaire est plus efficace que le piégeage des e<sup>-</sup> photogénérés, conduisant à une diminution de la recombinaison des e<sup>-</sup> /h<sup>+</sup>. Dans les années suivantes, plusieurs auteurs ont signalé que la modification de paroi cellulaire par UV/TiO<sub>2</sub> est la principale cause de l'inactivation bactérienne.

### **I.9. 2.Autres POAs pour bactéricide**

Spuhler et al. ont étudié l'effet de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et h<sup>+</sup> sur la désinfection solaire de l'eau contaminé par *Escherichia coli* K12. Ces auteurs ont trouvé que le taux de photo- inactivation d'*E. coli* augmente de 200% en présence de Fe<sup>2+</sup>/ h<sup>+</sup> solaire par rapport à l'irradiation solaire utilisé seul et jusqu'à 250% en présence de Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/h [38]. L'application du procédé de Fenton pour la désinfection de l'eau a été publié par Rincón et

Moncayo-Lasso et al. ont montré l'efficacité du procédé photo-fenton pour l'inactivation d'*Escherichia coli* K12 a pH "naturel". Ils ont montré aussi qu'aucune re- croissance bactérienne n'a été observée après 24 h dans l'obscurité. [39]

---

## **Chapitre II: Techniques d'analyse**

---

## **II.1 Prélèvement des échantillons**

### **II.1.1 Echantillonnage d'eau pour analyses physico-chimiques**

Le prélèvement des échantillons pour analyses chimiques est d'une grande importance puisque les résultats reflètent directement les caractéristiques chimiques de l'eau prélevée. Les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des récipients propres rincés plusieurs fois avec l'eau à analyser puis fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans le flacon.

### **II.1.2 Echantillonnage d'eau pour les analyses bactériologiques**

Les conditions essentielles à respecter pour le prélèvement sont d'abord le respect des règles d'asepsie et la non modification de la flore au cours du prélèvement et du transport d'échantillons.

Les manipulations effectuées au cours du prélèvement ne doivent en aucun cas être à l'origine d'une contamination, d'où : la nécessité d'utiliser des instruments stériles et de travailler dans des conditions stériles.

Certains instruments doivent être désinfectés sur les lieux du prélèvement. Le trempage dans l'alcool et le flamage sont parfois insuffisants car la température atteinte n'est pas assez élevée. Il est nécessaire d'utiliser des flacons propres, secs, étanches, à col large stérilisés par autoclavage à 121°C pendant 30 min ou encore à usage unique et stériles.

Quand le prélèvement aseptique a été réalisé, il faut identifier immédiatement le produit avec une étiquette ou une référence. Si l'échantillon doit être transporté, il faut réduire au maximum le délai avant l'analyse. Il est souvent nécessaire de réfrigérer le produit au cours de son transport ; certains germes fragiles peuvent néanmoins disparaître au cours de cette réfrigération. Lors de notre étude de terrain, le **11 avril 2022** nous avons prélevé notre échantillon d'eau usée à la sortie de la station de traitement des eaux usées de la ville de Bordj Bou Arreridj.



Figure 7 : Flacon d'un échantillon prélevé.

## II.2 Paramètres physico-chimiques

### II.2.1 Le potentiel d'hydrogène

Le pH ou le potentiel d'hydrogène est une des caractéristiques fondamentales de l'eau. Il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogène hydronium ( $H^+$ ) ou d'ions hydroxyde ( $OH^-$ ) contenus dans la substance. Quand les quantités de ces deux ions sont égales, l'eau (ou la substance) est considérée comme neutre. Le pH d'une substance varie entre 1 et 14. Au-dessus de 7, la substance est considérée comme basique. Au-dessous de 7, la substance est acide [40].

Tableau 3: Classification des eaux selon leurs pH.

pH	Etat et type d'eau
pH < 5	<b>Acidité forte =&gt; présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles</b>
pH = 7	<b>pH neutre</b>
7 < pH < 8	<b>Neutralité approchée =&gt; majorité des eaux de surface</b>
5.5 < pH < 8	<b>Majorité des eaux souterraines</b>
pH = 8	<b>Alcalinité forte, évaporation intense</b>

#### Mode opératoire

- Allumer le pH-mètre.
- Prendre une quantité suffisante d'échantillon, pour immerger l'électrode et la sonde, dans un bécher.
- Plonger successivement la sonde de température et l'électrode de pH dans l'échantillon.
- Attendre la stabilisation de la mesure pour faire la lecture.

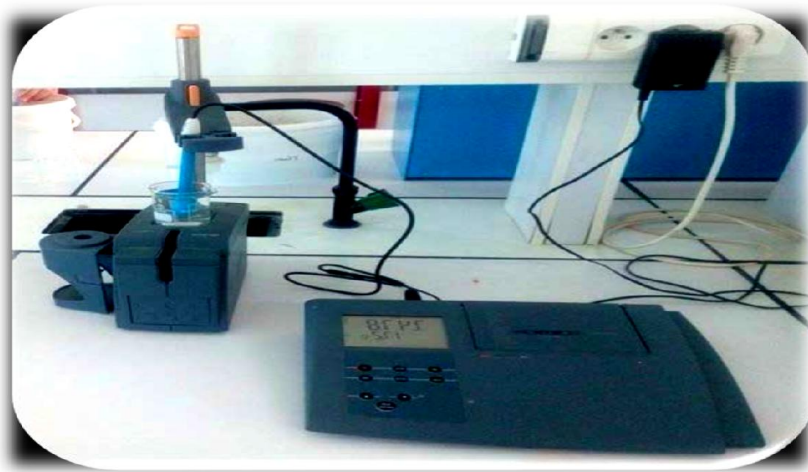


Figure 8 : pH-mètre.

### II.2.2 Turbidité

La turbidité c'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale [41].

Tableau 4 : Classes de turbidité usuelles (NTU néphélogéométrie turbidité unit)

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 50	Eau trouble

#### Mode opératoire

- On prélève 10 ml d'échantillon à analyser et on le met dans des flacons spéciaux
- On allume le colorimètre
- On choisit le numéro du programme approprié.
- On étalonne avec 10 ml d'eau distillée (le blanc).
- On place les échantillons l'un après l'autre et on fait la lecture.





Figure 9 : Turbidimètre

### II.2.3 La conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau [42].

Tableau 5 : Qualité des eaux en fonction de la conductivité.

<b>Conductivité &lt; 100µS/cm</b>	<b>Minéralisation très faible</b>
<b>100 µS/cm &lt; Conductivité &lt; 200 µS/cm</b>	Minéralisation faible
<b>200 µS/cm &lt; Conductivité &lt; 333 µS/cm</b>	Minéralisation moyenne
<b>333 µS/cm &lt; Conductivité &lt; 666 µS/cm</b>	Minéralisation moyenne accentuée
<b>666 µS/cm &lt; Conductivité &lt; 1000 µS/cm</b>	Minéralisation importante
<b>Conductivité &gt; 1000 µS/cm</b>	Minéralisation élevée

#### Mode opératoire

- Préparer et étalonner le conductimètre.
- Verser une quantité d'échantillon dans un bécher.
- Allumer le conductimètre et sélectionner l'échelle de conductivité appropriée.
- Plonger la sonde dans l'échantillon.
- Attendre jusqu'à ce que la mesure se stabilise et faire la lecture, le résultat obtenu est exprimé en « µS/cm ou mS/cm ».

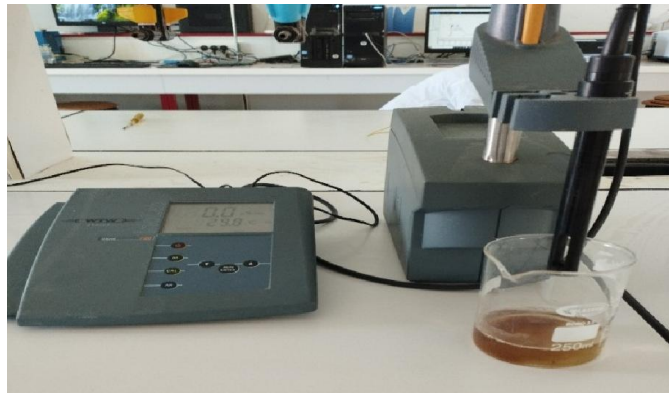


Figure 10 : Conductimètre

#### II.2.4 Salinité

La salinité absolue mesure la concentration de l'eau en sels dissous (chlorure de sodium, chlorure de magnésium, sulfate de magnésium, etc.). Sa mesure nécessite la mise en place d'un Multi paramètre et la même méthode suivie pour la mesure des paramètres précédant sera appliquer. Les résultats obtenus s'expriment en (g/kg d'eau).

#### II.2.5 Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques présentes dans les eaux usées par les microorganismes du milieu mesurée par la consommation d'oxygène à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique des matières organiques carbonées [43].



Figure 11 : Flacons de mesure de DBO<sub>5</sub>.

**Mode opératoire :**

- Préparer les flacons de DBO, (rincer avec l'eau distillée puis avec l'eau à analyser).
- On remplit les bouteilles pour mesurer la quantité désirée (selon le tableau 6) avec le ballon jaugé de trop-plein.
- Introduire un barreau magnétique dans chaque flacon.
- Placer dans l'incubateur pendant une heure pour permettre à l'échantillon d'atteindre la température de 20°C.
- Placer du NAOH dans les couvercles (le NaOH permet de fixer le CO<sub>2</sub> dégagé).
- Placer les oxytop (manomètres) sur les flacons en les serrant bien.
- Programmer les oxytop tout en choisissant l'échelle qui correspond au volume d'échantillon choisi.
- Les échantillons sont ainsi laissés dans le DBO mètre à température constante (20°C) et dans l'obscurité pendant 5 jours.
- Après 5 jours, on procède à la lecture.

La demande biochimique en oxygène pour une analyse dépend de la charge en substances organiques. La mesure de la DBO<sub>5</sub>.

**Tableau 6 :** Volumes d'eau utilisés dans l'analyse de la DBO<sub>5</sub>.

Portée de mesure (mg/l)	Quantité (ml)	Facteur
<b>0-40</b>	432	1
<b>0-80</b>	365	2
<b>0-200</b>	250	5
<b>0-400</b>	164	10
<b>0-800</b>	97	20
<b>0-2000</b>	43.5	50
<b>0-4000</b>	22.7	100

**II.2.6 La demande chimique en oxygène DCO**

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge

polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique afin de contrôler le fonctionnement d'une STEP et l'activité des microorganismes.

**Mode opératoire :**

- Ouvrir une cuvette de réaction à couvercle blanc à visser et verser 2 ml d'eau déminéralisée (cuvette étalon)
- Ouvrir une deuxième cuvette de réaction à couvercle blanc à visser et verser 2 ml d'eau échantillon (cuvette échantillon)
- Bien refermer les cuvettes avec leur couvercle respectif. Mélanger le contenu en l'agitant avec précaution. (Attention ; dégagement de chaleur)
- Exposer pendant 2 heures les cuvettes à une température de 148° C dans le réacteur thermique préchauffé.
- (Attention : les cuvettes sont brûlantes). Retirer les cuvettes du bloc chauffant et laisser refroidir jusqu'à une température de 60 °C ou moins. Bien mélanger le contenu en retournant les cuvettes lorsqu'elles sont encore chaudes. Puis laisser refroidir les cuvettes à température ambiante et procéder à la mesure seulement après.
  - Placer la cuvette étalon dans la chambre de mesure.
  - Appuyer sur la touche ZERO.
  - Retirer la cuvette de la chambre de mesure.
  - Placer la cuvette échantillon dans la chambre de mesure.
  - Appuyer sur la touche TEST.



**Figure 12 :** Réacteur thermique préchauffé et spectrophotomètre pour la mesure de la DCO.

L'appareil de spectrophotomètre de type SPECTRODIRECT, qui est conçu pour l'analyse des différents paramètres en eau potable et/ou usée. Cet appareil offre un maximum de confort d'utilisation, de fiabilité et de sûreté de mesure.

### **II.2.7 Spectroscopie infrarouge :**

Le principe de la spectroscopie IR à transformée de Fourier est une technique fréquemment utilisée pour l'analyse de la matière organique. Elle repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaine fréquence propre au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations. Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière.



**Figure 13 :** Spectrophotomètre infrarouge à transformée Fourier.

Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide. On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- Vibration d'élongation, c'est l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur produisant une variation périodique de leur distance
- Vibration de déformation, c'est l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Dans notre étude nous utiliserons un spectrophotomètre à transformée de Fourier (Shimadzu FTIR IR-Affinity-) (figure 13). Le spectre infrarouge d'inhibiteur sera enregistré dans le domaine de nombre d'onde de  $500-4000\text{cm}^{-1}$ .

### II.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique complémentaire. Utilisées simultanément, elles permettent d'étudier les comportements thermodynamiques des matériaux. Elle permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon pour une température donnée en fonction du temps. Cette analyse implique donc une connaissance des données que sont la masse, le temps et la température très précise. Les courbes obtenues de l'analyse sont, par la suite, traitées et interprétées.



Figure 14 : Analyseur thermogravimétrique.

### II.3. Analyses microbiologiques

On trouve naturellement dans les eaux usées une grande variété de microorganismes, dont certains peuvent notamment favoriser la décomposition de la matière organique et le recyclage des éléments nutritifs essentiels au maintien de l'équilibre aquatique et de la chaîne trophique (Hébert et L'égaré, 2000). Par contre, d'autres microorganismes proviennent des déjections d'origine animale et humaine et peuvent causer des maladies importantes chez les humains, dont des gastroentérites et des infections cutanées. Des bactéries indicatrices présentes en grand nombre dans le tube digestif des animaux à sang chaud, comme les coliformes fécaux (coliformes thermo tolérants) et *Escherichia coli* (*E. coli*), sont utilisés pour évaluer le niveau de décontamination bactériologique des eaux.

#### II.3.1 Méthode choisie :

La méthode est dite indirecte il s'agit d'un dénombrement après culture sur un milieu solide, ou parfois sur milieu liquide. Le principe de **la culture sur un milieu solide** est que

chaque bactérie donne naissance après incubation à une colonie repérable macroscopiquement. L'unité est alors s'exprime en **UFC/volume** c'est-à-dire unité formant colonie par unité de volume.

Par contre **la culture en milieu liquide** consiste d'estimer la présence ou l'absence des microorganismes.



Figure 15 : Préparation de milieu de culture

### II.3.1.1 Recherche des coliformes totaux et coliformes fécaux

Les coliformes regroupent différentes espèces bactériennes appartenant à la famille des Entéro bactériacée, en forme de bâtonnets, non sporogènes, Gram négatif, ne possédant pas d'oxydase, aérobies ou anaérobies facultatifs et capable de croitre en présence de sels biliaries ou d'autres agents de surface possédant des activités inhibitrices de croissance similaire [44] :

- **Les coliformes totaux** sont des microorganismes ayant la caractéristique de fermentation du lactose avec production de gaz à 37°C. Les principaux genres inclus ce groupe sont : *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella* et *Serrattia*, ainsi la presque totalité des espèces sont non pathogènes et ne représente pas de risque directe pour la santé, à l'exception de certains souches d'*E. coli* et de rares bactéries pathogènes opportunistes [45]

- **Les coliformes fécaux ou coliformes thermo tolérants**, sont un sous-groupe des coliformes totaux capables de fermenter le lactose à une température de 44°C. L'espèce la plus fréquemment associées à ce groupe est *Escherichia Coli* [46].

#### Mode opératoire

Le dénombrement s'effectue dans La gélose glucosée biliée au bilié au cristal violet et au rouge neutre (VRBG)

- A partir des suspensions mères on précède tout d'abord à préparer les dilutions décimales ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ ) en utilisant l'eau physiologique stérile.

## *Chapitre II : Techniques d'analyse*

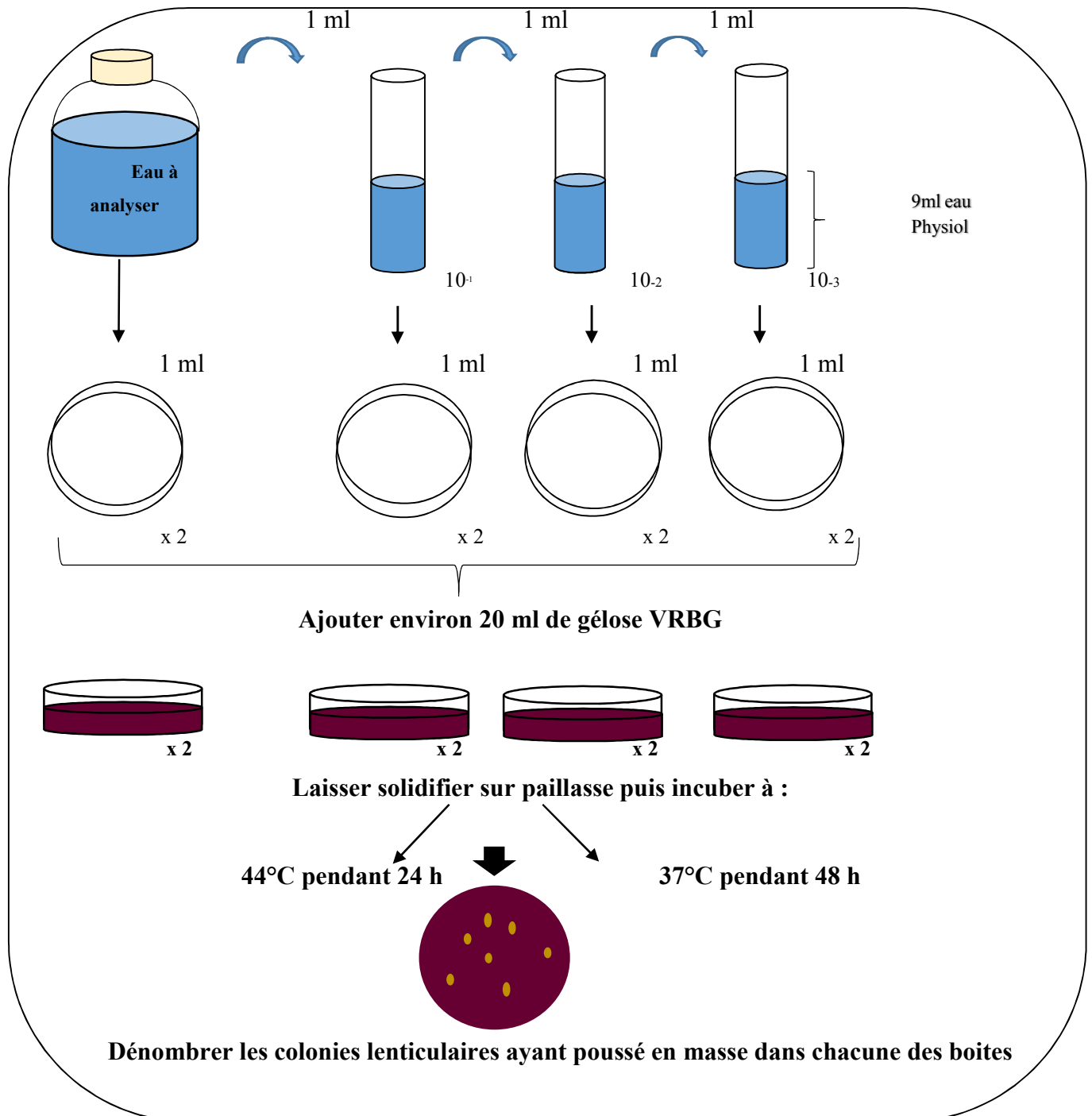
- à l'aide d'une pipette on prélève 1 ml (dite inoculum) de la suspension mère et on l'ensemence dans des boites de Pétri stériles.

- Le milieu de culture VRBG est rajouté par la suite ;

- Après homogénéisation, une série de boites de Pétri est incubée à 44°C pendant 24H pour la recherche des coliformes fécaux et l'autre série à 37°C pendant 48H pour la recherche des coliformes totaux.

On identifie immédiatement chaque boite avec une étiquette ou une référence qui porte le nom de l'échantillon, la dilution décimale, le milieu utilisé, la date et l'heure du prélèvement (Figure16).





**Figure 16 :** Recherche et dénombrement des coliformes totaux et coliformes fécaux.

### II.3.1.2 Recherche des bactéries Flore Mésophile Aérobie Total (FTAM) à 22°C et 37°C

Correspond à un bon nombre de microbes qui se développent à temps ambiante. Flore aérobie mésophile (ou également micro-organismes) est un indicateur technique qui tente de représenter la charge microbienne totale d'un aliment (auparavant, ce paramètre était connu sous le nom de "flore totale"). Il ne s'agit pas d'un groupe taxonomique particulier mais de l'ensemble des bactéries, levures, moisissures capables de se développer en aérobiose (en présence oxygène)

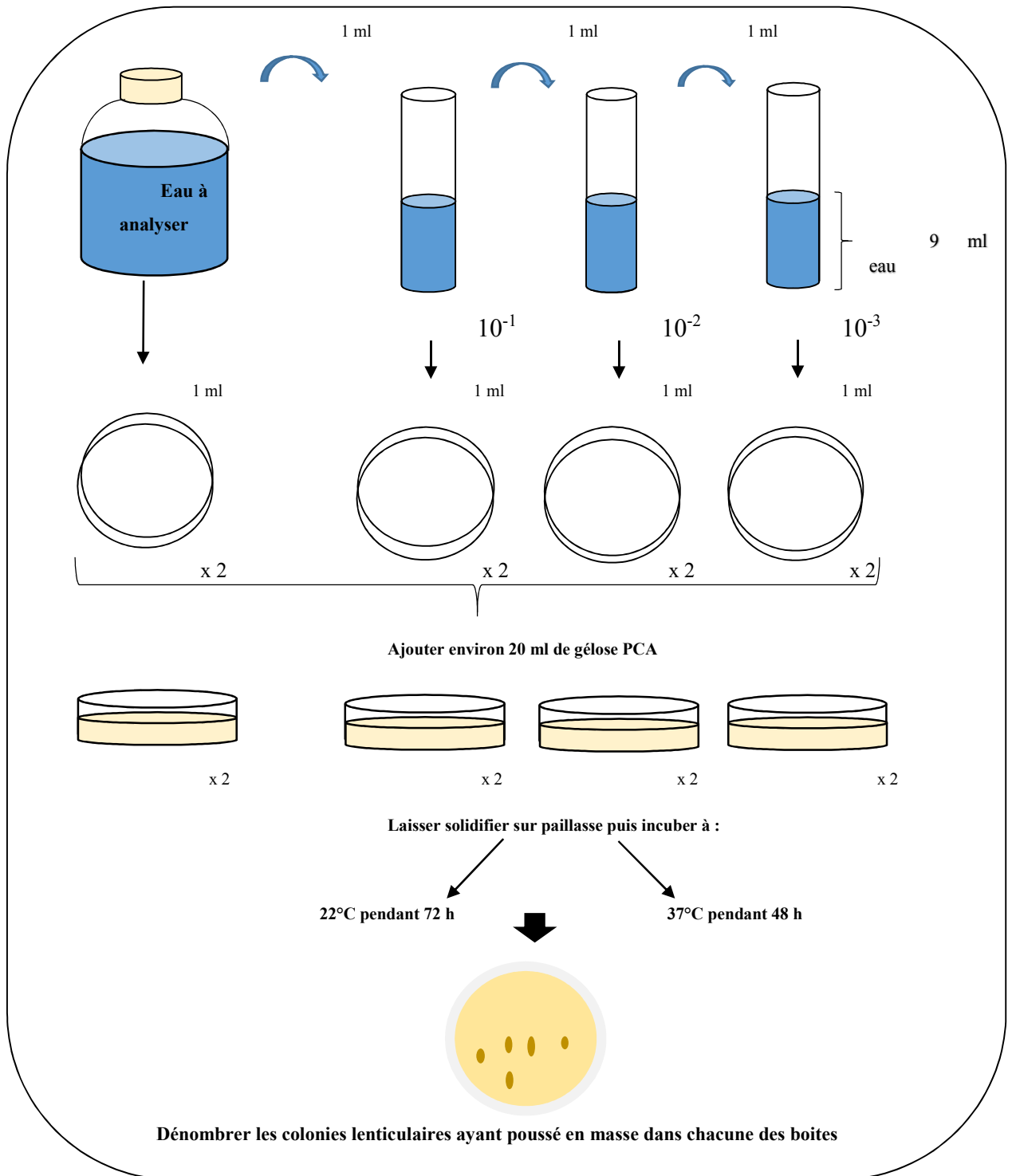
sur les milieux de cultures définis par la norme d'analyse. Ce groupe englobe également les flores technologiques incorporées ou naturellement présentes dans les aliments (ferments).

### **Mode opératoire**

Le dénombrement s'effectue dans La gélose glucosée à l'extrait de levure appelée par les Anglo-Saxons "Plate Count Agar" ou PCA (composition en Annexe). C'est un milieu de dénombrement des bactéries aérobies revivifiés à 22 et à 37°C.

- À partir des dilutions décimales ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ ) :
- à l'aide d'une pipette on prélève 1 ml (dite inoculum) de la suspension mère et on l'ensemence dans des boîtes de Pétri stériles.
- Le milieu de culture PCA est rajouté par la suite ;
- Après homogénéisation, une série de boîtes de Pétri est incubée à 22°C pendant 72H et l'autre série à 37°C pendant 48H.

On identifie immédiatement chaque boîte avec une étiquette ou une référence qui porte le nom de l'échantillon, la dilution décimale, le milieu utilisé, la date et l'heure du prélèvement (Figure17).



**Figure 17 :** Recherche des bactéries Flore Mésophile Aérobie Total (FTAM)

### II.3.3 Recherche des spores d'Anaérobies Sulfito-Réducteurs (ASR)

Les Anaérobies Sulfito-Réducteurs (ASR) se développant en 24 à 48 heures sur une gélose Viande Foie (VF) en donnant des colonies typiques réduisant le sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) qui se trouve dans le milieu, en sulfure qui en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  donne  $\text{FeS}$  (sulfure de fer) de couleur noire. [47]

**Mode opératoire**

- À partir des dilutions décimales ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$ ).
- Prendre environ 5 ml de chaque dilution dans des tubes stériles, qui seront par la suite soumis à un chauffage de l'ordre de  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 8 à 10 minutes dans le but de détruire toutes les formes végétatives des ASR éventuellement présentes.
- Refroidir immédiatement les tubes sous l'eau de robinet.
- Ajouter environ 15 ml de gélose VF, fondue puis refroidie à  $45 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , additionnée d'une ampoule d'Alun de fer et d'une ampoule de Sulfite de sodium.
- Mélanger doucement le milieu et l'inoculum en évitant les bulles d'air et en évitant l'introduction d'oxygène.
- Laisser solidifier sur paillasse pendant 30 minutes environ, puis incuber à  $37^{\circ}\text{C}$ , pendant 24 à 48 heures (Figure 18).

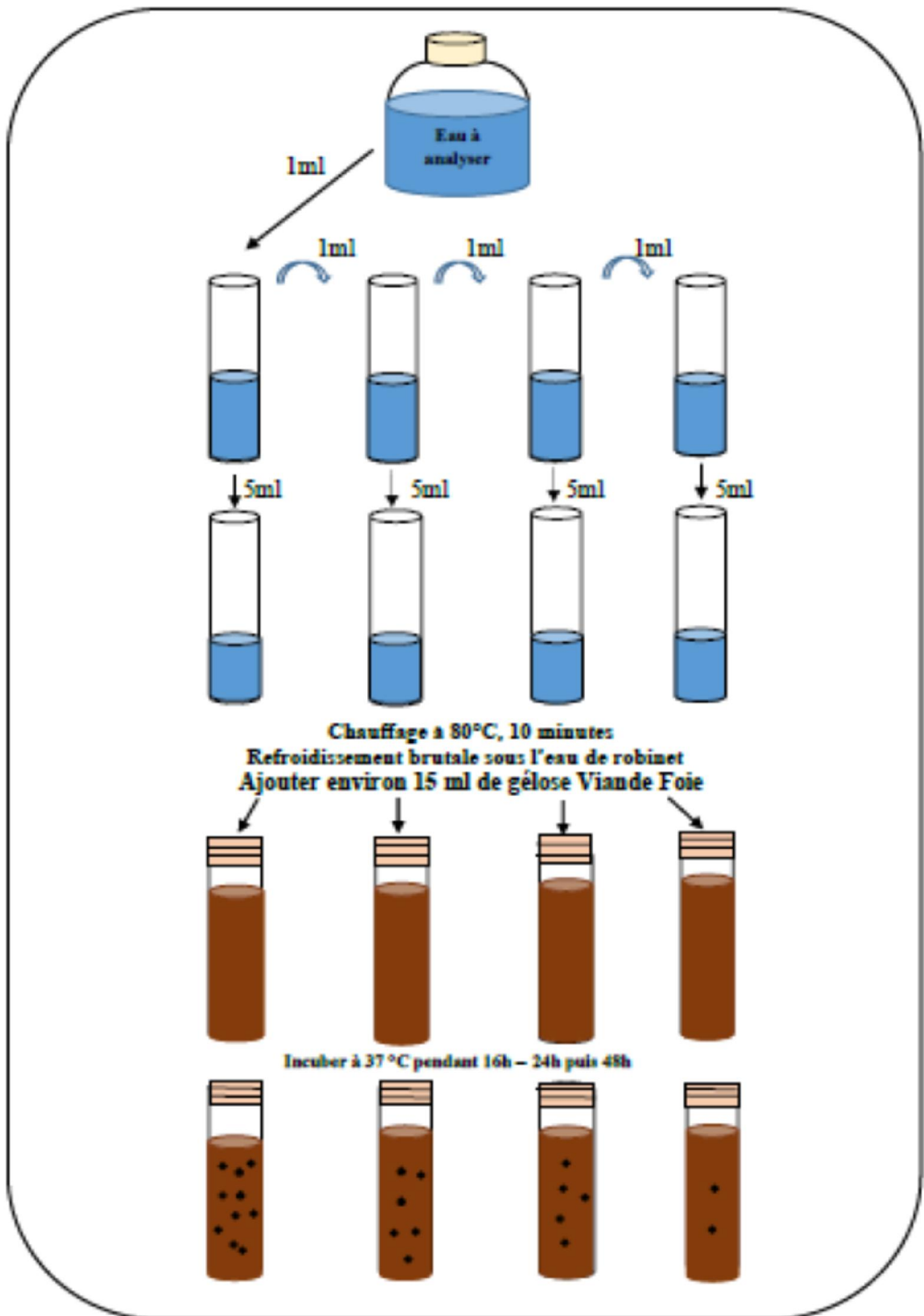


Figure 18 : Recherche et dénombrement des anaérobies sulfitoréducteurs (ASR)

---

## Chapitre III :

# Résultats et Discussion

---

### III.1. Synthèse du matériau photocatalyseur FeMnO<sub>2</sub> :

La synthèse de matériau (figure 19) a été réalisée par la réaction redox entre les chlorure de manganèse monohydraté (MnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) et le chlorure ferreux (FeCl<sub>2</sub>) en présence de la soude (NaOH). Après une agitation de quinze minutes, la réaction redox conduit à la formation d'un précipité de couleur noir, le précipité est ensuite soumis à une filtration et au lavage avec l'eau distillée plusieurs fois, ensuite le produit final est séché dans l'étuve à une température de 80°C pendant 48 h. La réaction de synthèse du FeMnO<sub>2</sub> peut s'écrire de cette façon :

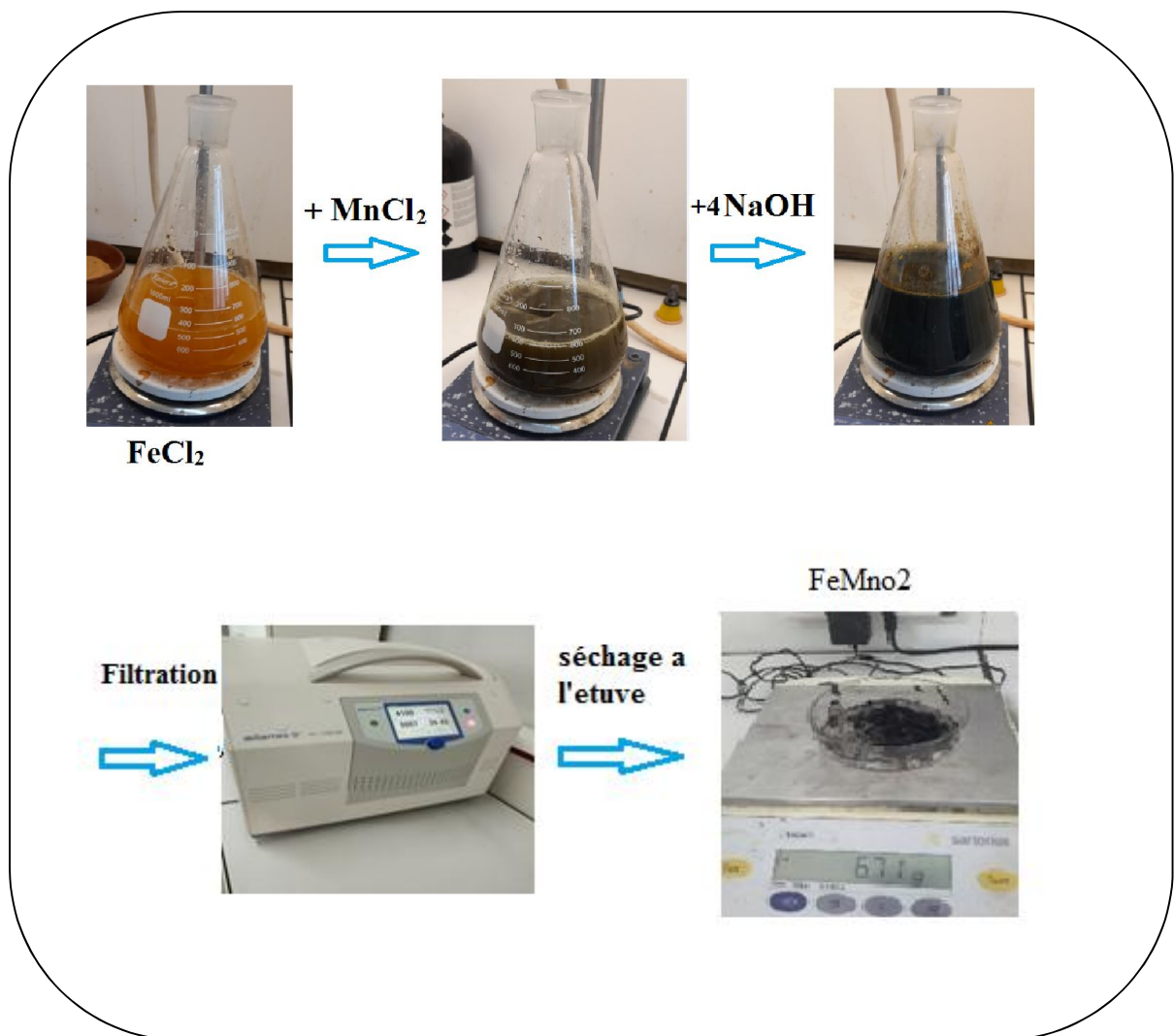
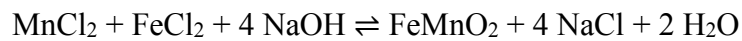


Figure 19: Synthèse de FeMnO<sub>2</sub>.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques. Le spectre infrarouge du colorant synthétisé a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier sous la forme d'une pastille de KBr. Il a été enregistré en transmittance dans la zone de fréquence comprise entre 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

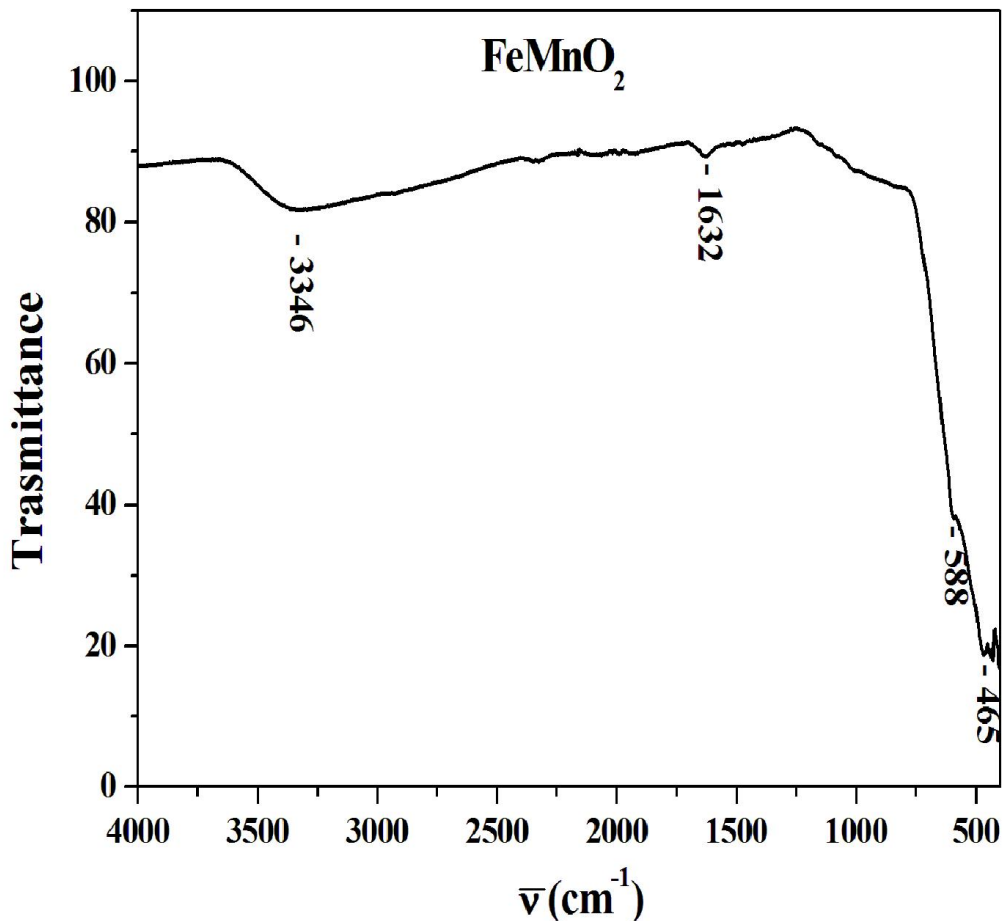


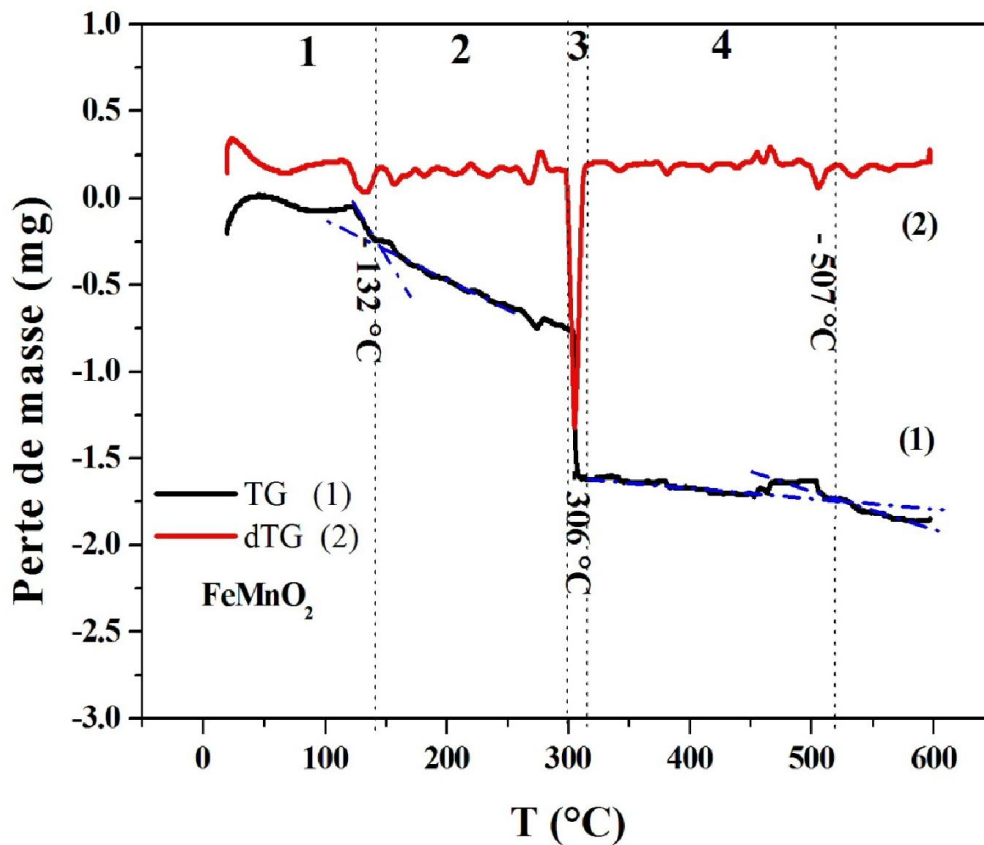
Figure 20 : Spectre infrarouge de  $\text{FeMnO}_2$  synthétisé

La figure 20 montre le spectre IR du matériau synthétisé  $\text{FeMnO}_2$ . Sur le spectre, nous pouvons relever l'existence de plusieurs groupements fonctionnels matériau photocatalyseur en se basant sur les absorptions des liaisons moléculaires en tant qu'énergie de vibration type élongation ou déformation, les attributions des différentes bandes de transmittance sont indiquées dans le tableau 7.



Tableau 7 : les différentes bandes de transmittance.

Position de la bande de transmittance ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
3346	Vibration d'élongation de la liaison -OH
1632	Vibrations de déformation dans le plan de la liaison O-H combinées dans la structure de $\text{FeMnO}_2$
588 et 465	Ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons Fe-O et Mn-O dans la structure de $\text{FeMnO}_2$

Figure 21 : Courbes thermogravimétriques du matériau  $\text{FeMnO}_2$  synthétisé.

La courbe thermogravimétrique différentielle dTG (figure 21) de  $\text{FeMnO}_2$  synthétisé est caractérisée par trois pertes de masse successive. Le premier d'un pic centré à 132 °C est dû à la perte des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  physisorbée, tandis que la seconde pic centrée à 306 °C indique la perte

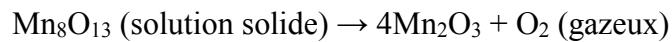
de masse en molécules d'H<sub>2</sub>O de la structure FeMnO<sub>2</sub> ou chimisorbée, et le dernier pic centré à 507 °C est attribué à la réduction de l'oxyde en FeMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'après les travaux de F. Schmit [48], l'analyse ATG sur MnO<sub>2</sub> préparé par la réduction de KMnO<sub>4</sub> par l'acétate de Mn<sup>2+</sup>, a montré être réalisée plusieurs zones de température qui apparaissent. La première zone de température correspond à la perte d'eau du composé (et potentiellement au passage de la phase γ-MnO<sub>2</sub> (nsutite) à la phase β-MnO<sub>2</sub> (pyrolusite)).

La réduction de MnO<sub>2</sub> en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'effectue en deux étapes. La première étape (zone de température 2) se manifeste par une perte de masse linéaire et pourrait s'expliquer par la réduction de MnO<sub>2</sub> en Mn<sub>8</sub>O<sub>13</sub> (ou Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) (150-450 °C) selon l'équation suivante :



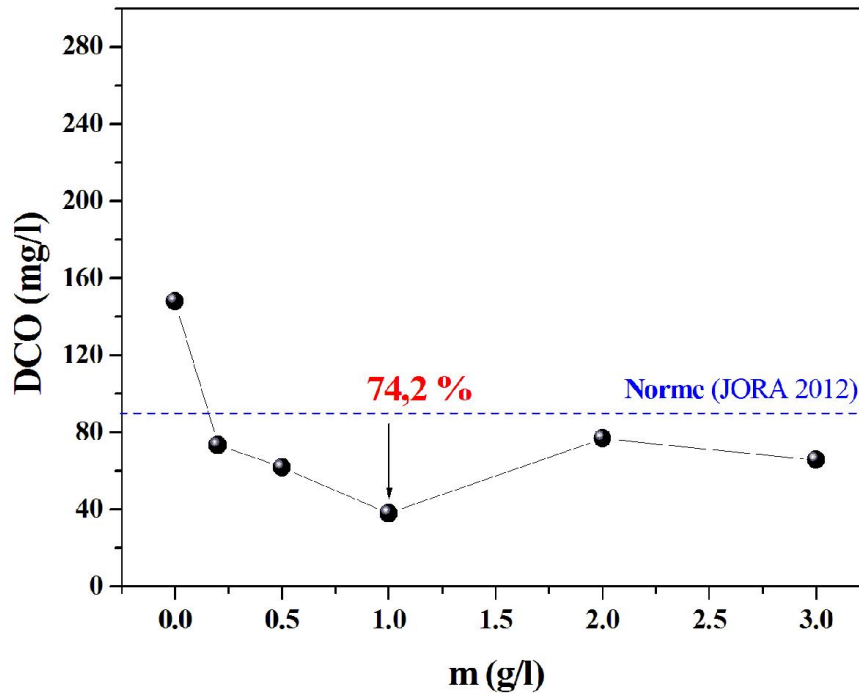
La deuxième étape, troisième zone de température, se manifeste par une marche et pourrait expliquer la réduction de Mn<sub>8</sub>O<sub>13</sub> (ou Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette transition plus brutale, est marquée par une perte de masse plus importante sur une petite gamme de températures, 450-490°C. Cette réaction se produirait selon l'équation suivante :



### **III.3. Traitement d'une eau de rejet par photo catalyse en présence de FeMnO<sub>2</sub> :**

Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé le procédé de photo catalyse, qui consiste à utiliser le matériau synthétisé FeMnO<sub>2</sub> comme matériau photo catalyseur, la dégradation des polluants organiques dans l'eau usée prélevé s'effectue en présence de la lumière visible et du matériau photo catalyseur en même temps. Les réactions photo catalytiques hétérogènes ont lieu à la surface du semi-conducteur FeMnO<sub>2</sub> les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et des mécanismes de la réaction photo catalytique.

Le procédé de photo catalyse a été suivi par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) en fonction de la masse de **FeMnO<sub>2</sub>**. Puisque la DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.



**Figure 22** : Courbes d'évolution de la DCO en fonction de la masse de  $\text{FeMnO}_2$ .

La figure 22 montre l'évolution de la DCO d'une eau usée en fonction des différentes masses de  $\text{FeMnO}_2$  (0 - 0,2 - 0,5 - 1 - 2 et 3 g. Nous remarquons clairement que la DCO est diminuée significativement en ajoutant une quantité du matériau photocatalyseur, elle diminue de 148 mg/l jusqu'à 38,1 mg/l. La masse optimale est déterminée en extrapolant la courbe dans l'axe des masses, nous avons obtenu une masse de 1 g/l de  $\text{FeMnO}_2$ , Ce qui donne une masse 1Kg du matériau pour 1000 Litres. La diminution de la DCO est expliquée par la dégradation des polluants organiques contenus dans l'échantillon initial, ce qui confirme la bonne activité photo catalytique du matériau synthétisé.

Le calcul du taux d'élimination a été effectué par l'équation (1) suivante :

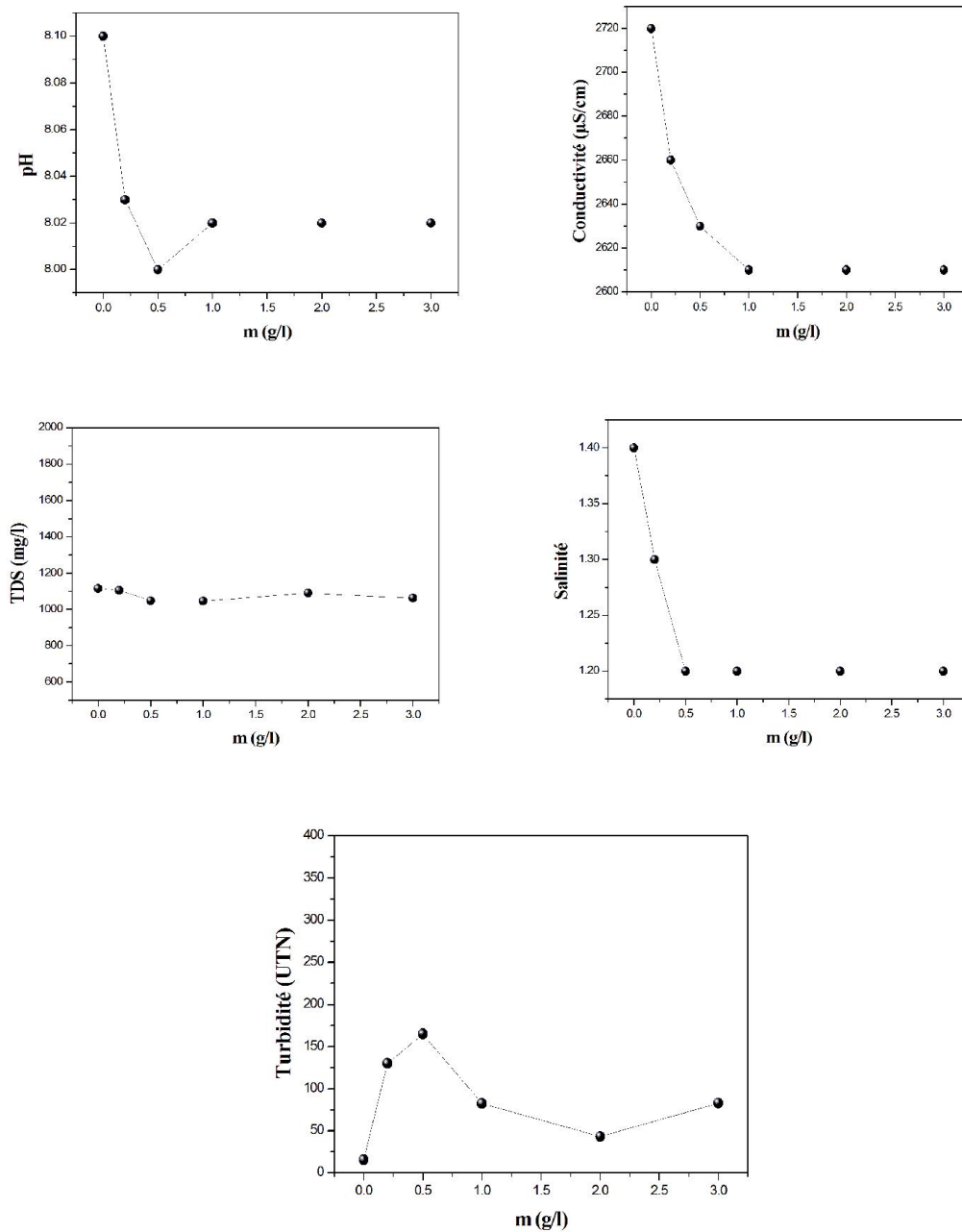
$$\text{Taux d'abattement en DCO} = \frac{\text{DCO initiale} - \text{DCO finale}}{\text{DCO initiale}} * 100\% \quad (1)$$

Avec :

DCO <sub>initiale</sub> : la DCO initiale

DCO <sub>finale</sub> : la DCO à l'équilibre.

On observe un important taux d'abattement en DCO est obtenu à une masse optimale de 1 g pour un litre, qui a atteint un pourcentage de 74,2%. Nous observons que toutes les valeurs de la DCO sont dans les normes selon la réglementation algérienne (JOR 2012) des rejets (<90 mg/l).



**Figure 23:** Evolution de pH, conductivité, salinité, TDS et turbidité après l'élimination des polluants par photocatalyse.

La Figure 23 montre l'évolution des différents paramètres pH, conductivité, salinité et TDS en fonction de la masse du matériau  $\text{FeMnO}_2$ . On observe que le pH diminue dans la fourchette de 8,1 et 8 mais avec l'augmentation de la masse du matériau  $\text{FeMnO}_2$  on observe un stabilisation

de pH à 8,02, cette stabilisation est attribuée au trace de NaOH sur les grains du matériau photocatalyseur et qui doit subir à un bon lavage à l'eau distillée pour éliminer tous les traces de la base dans les pores des grains. Cette valeur se situe dans les normes de rejet comprises entre 6.5 et 8.5 (OMS, 2004).

Concernant les résultats de la conductivité, salinité et TDS, on remarque clairement une diminution dans les valeurs de la conductivité ionique ceci est dû à l'élimination des polluants chargés positivement ou négativement, aussi se résultat confirme la non solubilité du matériau  $\text{FeMnO}_2$  dans l'eau usée, ce qui indique un avantage important dans la photocatalyse.

La turbidité des échantillons traités par ce procédé a montré des valeurs relativement élevés (15,4 à 165 UTN), ce qui veut dire que ces eaux sont chargées de matière en suspension, alors que pour les échantillons de l'eau (après traitement) les valeurs sont diminuées (165 à 83,1 UTN).

#### **III.4 Traitement par d'autres procédé à la même masse optimale**

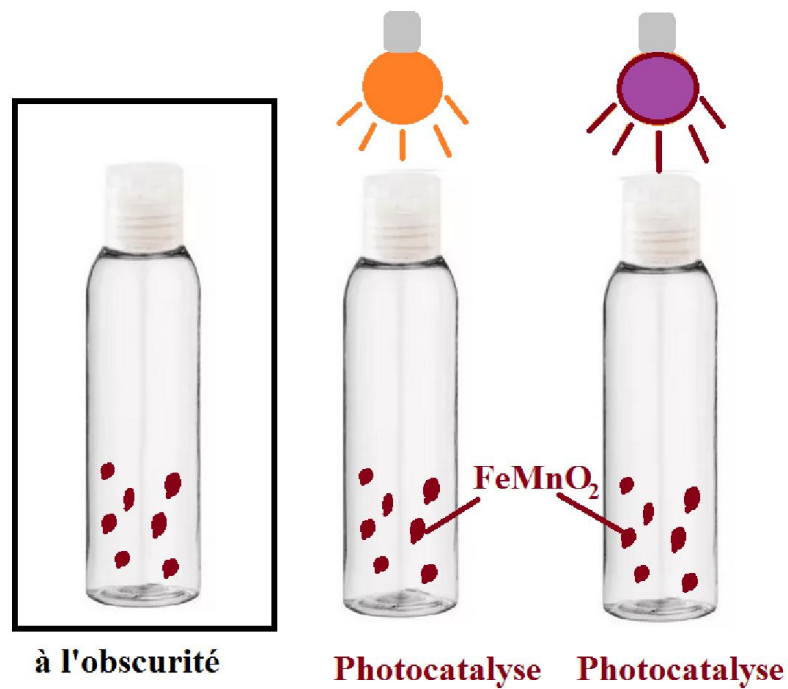
Pour mieux confirmer nos résultats précédentes, nous avons effectué un autre prélèvement le 16/05/2022 au niveau de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Bordj Bou Arréridj, l'échantillon initial a subi à un traitement par les différents procédés (Figure 24):

- ✓ Adsorption à l'obscurité ;
- ✓ ; Photocatalyse sous lumière visible
- ✓ Photocatalyse sous lumière ultraviolet ;

L'adsorption à l'obscurité est la capture des différentes molécules organiques sur la surface du réacteur en absence de la lumière, les polluants doivent s'adsorber sur la surface du semi-conducteur  $\text{FeMnO}_2$ .

La photocatalyse directe consiste en l'irradiation d'une eau usée traitée par la STEP en l'absence du matériau photocatalyseur, Les réactions photochimiques (réactions de dégradation) sont initiées par absorption de la lumière par matière organique à dégrader.

La photocatalyse consiste à utiliser le  $\text{FeMnO}_2$  comme matériau photocatalyseur en présence de la lumière visible.



**Figure 24:** Les procédés de traitement de l'eau usée par photolyse photocatalyse et adsorption.

Les résultats des analyses de la DCO, sont représentés dans la figure 25. On observe que la DCO a été diminuée de 148 mg/l jusqu'à 38.1 mg/l, ce qui représente un rendement d'abattement de DCO de 74.2 % supérieur à celui obtenu par photocatalyse sous illumination visible (54%) ou par photocatalyse sous illumination UV (70%).

Les traitements par électrophotocatalyse sous illumination lampe visible, les résultats des analyses de la DCO, sont représentés dans (la figure 28). On observe que la DCO a été diminuée de 103 mg/l jusqu'à 20 mg/l, ce qui représente un rendement d'abattement de représente un rendement 80%.

Concernant les résultats de la DBO<sub>5</sub> (figure 26), les mesures d'ont montré une diminution importante de la matière organique biodégradable de 26 mg/l dans l'eau usée de la STEP jusqu'à 03 mg/l pour l'eau traitée par le procédé de la photocatalyse, ce qui représente un taux d'abattement 74.2%

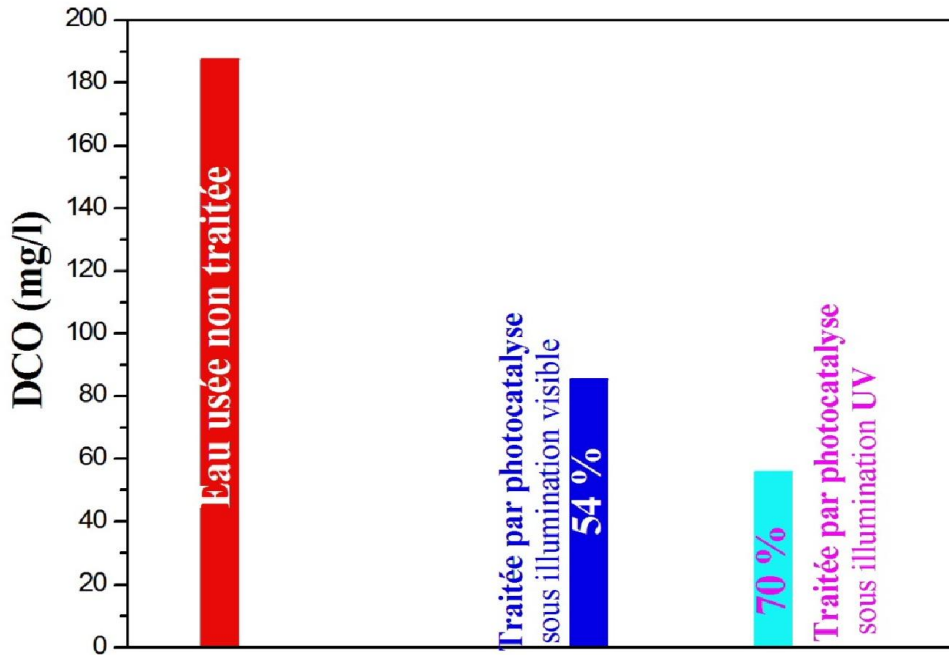


Figure 25 : Evolution de la DCO et le pourcentage d'élimination des polluants selon les différents procédés.

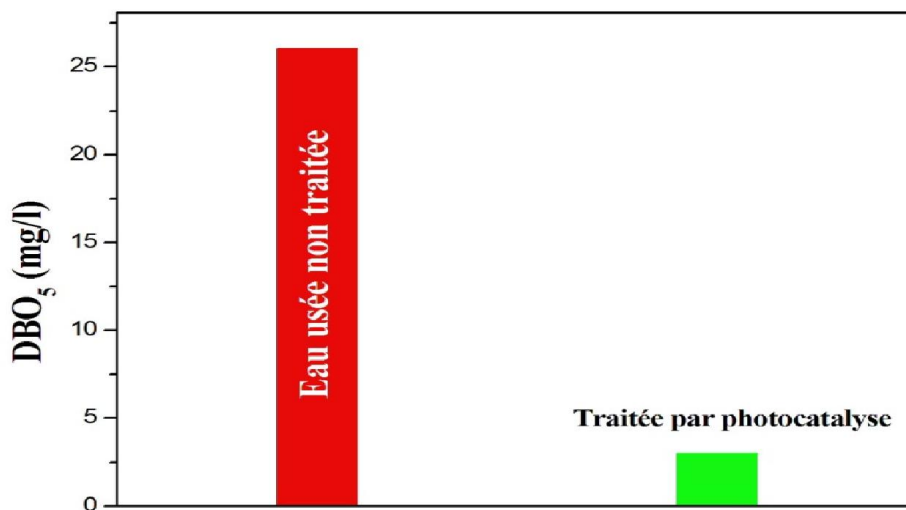


Figure 26 : Evolution de la DBO5 et le pourcentage d'élimination des polluants par photocatalyse.

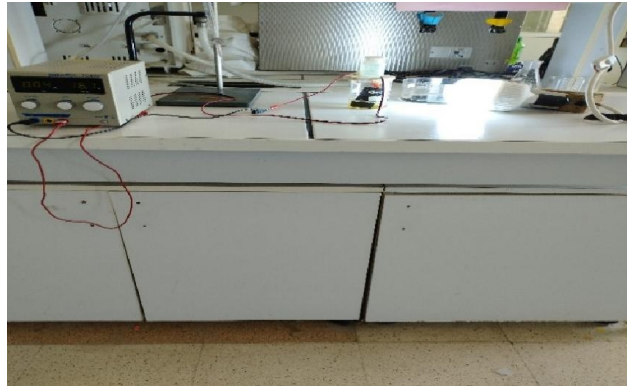


Figure 27 : Les procédés de traitement de l'eau usée par électrophotocatalyse .

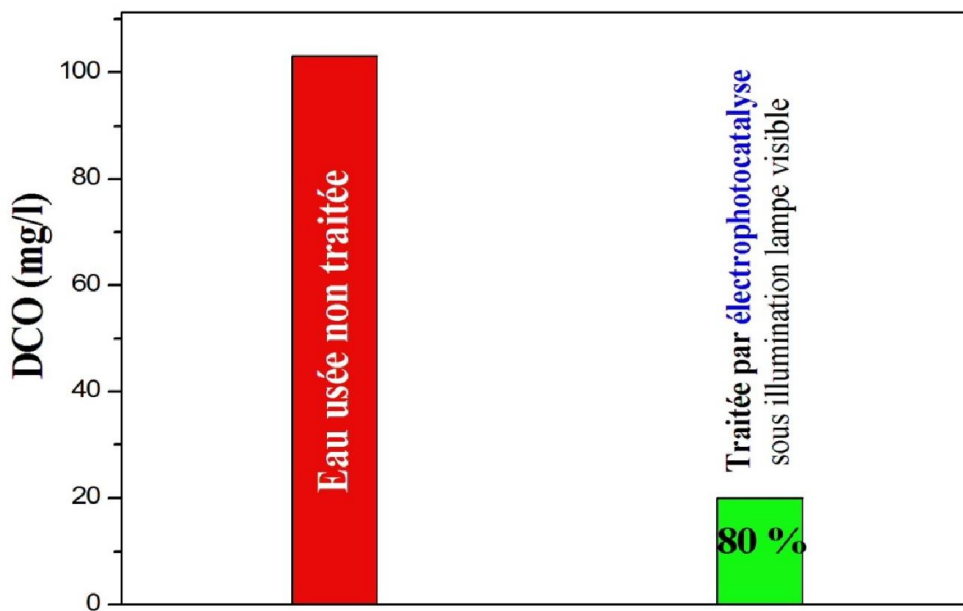


Figure 28: Evolution de la DCO et le pourcentage d'élimination des polluants par électrophotocatalyse .

### III.5. Analyses bactériologiques d'une eau de rejet par photo catalyse en présence de $\text{FeMnO}_2$ et photolyse :

L'analyse bactériologique pour la recherche et dénombrement des germes existant dans l'eau usée et traitée à analyser. En raison de la diversité des espèces bactériologiques, des tests vont être analysés et qui représenteront par la suite l'aspect microbiologique de ces eaux, en se basant sur la recherche et le dénombrement des paramètres suivants :

- Coliformes totaux et fécaux ;

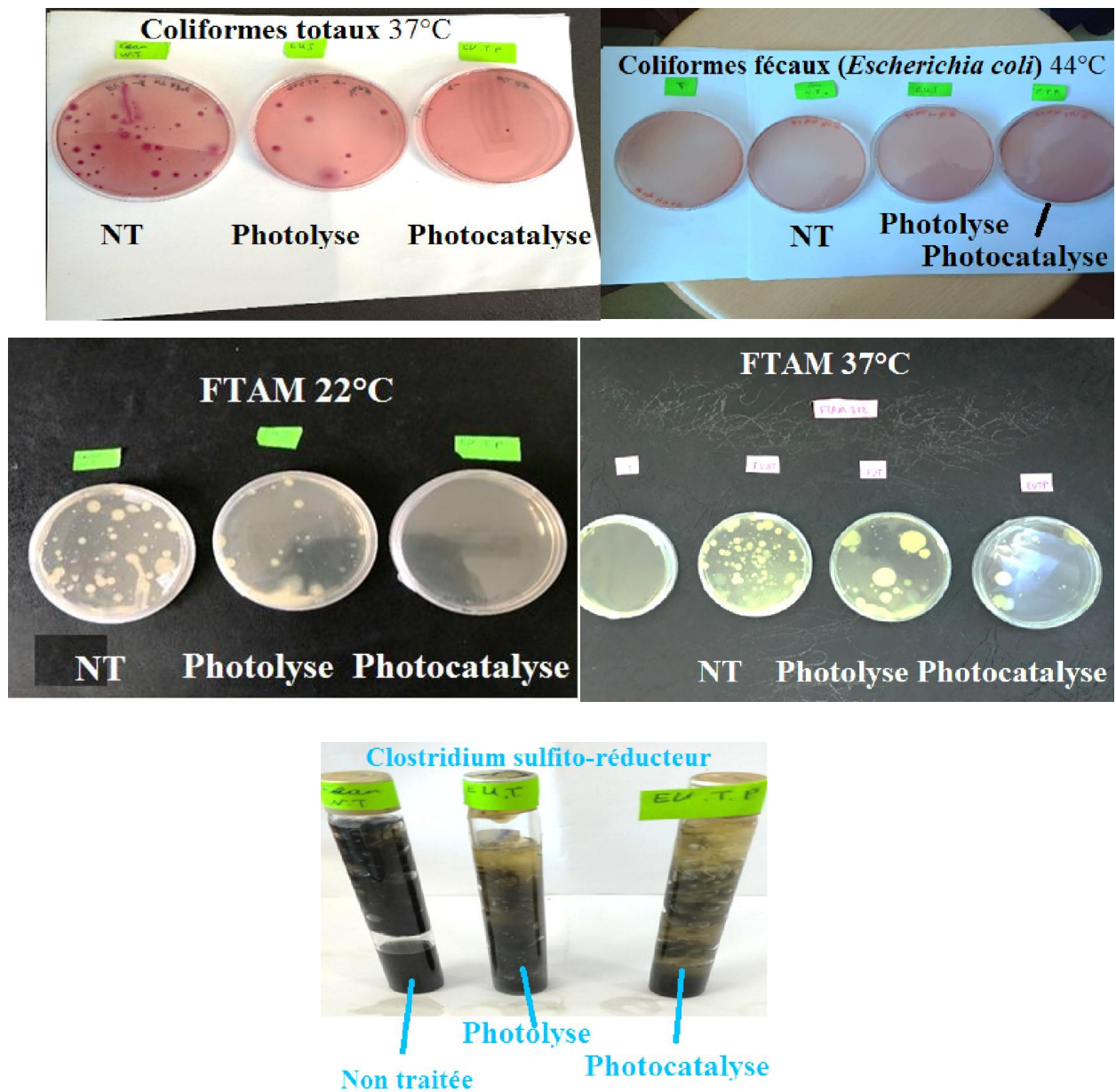


- Flore Mésophile Aérobie Total (FTAM)
- Clostridium sulfito-réducteurs.

**Tableau 8 :** les normes algériennes et l'OMS des Résultats des analyses bactériologies

Germe recherché	Milieu de culture utilisé	unité	Eau usée non traitée	Eau usée traitée par photolyse	Eau usée traitée par photocatalyse en présence de FeMnO <sub>2</sub>	Normes Algérienne	OMS
Coliformes totaux à 37 °C après 24 à 48 heures;	VRBG	Cfu /ml	49	08	02	10	00
Coliformes fécaux à 44 °C après 24 à 48 heures;	VRBG	Cfu /ml	00	00	00	00	00
Flore Mésophile Aérobie Total à 37 °C après 72 heures;	PCA	Cfu /ml	> 300	47	18	Non mentionnées	
Flore Mésophile Aérobie Total à 22 °C après 24 à 72 heures;	PCA	Cfu /ml	71	56	03	Non mentionnées	
Clostridium sulfito-réducteurs à 37 °C après 24 à 48 heures;	Viande de foi (VF)	Cfu /ml	+++	++	+	+	-

- Les coliformes totaux sont utilisés depuis très longtemps comme indicateurs de la qualité microbienne de l'eau parce qu'ils peuvent être indirectement associés à une pollution d'origine fécale,
- La figure : 29 montre la présence des coliformes totaux dans les eaux usées et on note aussi une diminution du nombre de coliformes totaux dans l'eau usée est traitée par photocatalyse et par 0.1g de catalyseur **FeMnO<sub>2</sub>**. Par contre on montre aucun résultat positif de présence de coliformes fécaux n'a été trouvé pour l'ensemble des échantillons analysés.
- Les résultats illustrés dans le tableau8 et la figure 25 indiquent que Flore Mésophile Aérobie Total (FTAM) et les spores de clostridiums perfringens ne peuvent être dénombrées que ce soient pour l'eau usée de sortie et cela signifie que leur charge bactériologique est très élevée et qu'il y a eu de réduction et de diminution au cours du traitement par photo catalyse et par (0.1g) de catalyseur **FeMnO<sub>2</sub>**.



**Figure 29:** Résultats des tests des coliformes totaux, coliformes fécaux, flore mésophile aérobie total (FTAM) et clostridium sulfito-réducteur.

---

## Conclusion générale

---

**Conclusion générale :**

Le présent travail aborde l'utilisation des procédés de photocatalyse et électrophotocatalyse dans le traitement d'une eau usée prélevée au niveau à la sortie de la STEP de Bordj Bou Arréridj

La caractérisation de l'eau usée prélevée a montré que ce rejet est chargé en matière organique en terme moyenne de DCO (148 mg/l), en DBO<sub>5</sub> (26 mg/l), en conductivité ionique (2720 µS/cm) et avec un pH assez alcalin de 8.19. Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> (5,69) montre que cette eau usée est de type industrielle, elle présentent une charge organique non biodégradable élevée.

Dans la photocatalyse nous avons utilisé le FeMnO<sub>2</sub> comme matériau photocatalyseur, ce produit a été synthétisé au niveau de notre laboratoire, les résultats obtenus sont très satisfaisantes.

La teneur en DCO a été diminuée de 148 mg/l jusqu'à 38,1 mg/l, ce qui représente un rendement d'abattement de DCO de 74.2 %. La DBO<sub>5</sub> a éliminé de 26 mg/l jusqu' à 03 mg/l ce qui représente un rendement de dépollution de 91%.

Les résultats de l'électrophotocatalyse sont aussi très encourageante puisque nous observé un rendement d'abattement de la DCO de 80 % proche à l'utilisation de la mpe UV avec le même matériau.

Les analyses microbiologiques ont indiqué que les coliformes totaux dans cette eau usée une diminution du nombre de coliformes totaux dans l'eau usée traitée par photocatalyse.

Les analyses de la flore mésophile aérobie total (FTAM) et les spores de clostridium ont montré une diminution au cours du traitement par photocatalyse.

Enfin, On peut conclure que le FeMnO<sub>2</sub> est un très bon matériau photocatalyseur et qui possède des propriétés très importantes puisqu'il est photoactif dans le visible, biologiquement et chimiquement inerte, il est photo stable et non toxique.

En perspective, pour une caractérisation complète des eaux de la STEP de la ville de Bordj Bou Arréridj (Azote total, nitrate, nitrite, phosphore total,...), et faire des études complémentaires, portant sur certains paramètres de pollution chimique comme les métaux lourds et hygiéniques tel que les parasites et les virus, qui doivent être aussi étudiés.

## **Références bibliographiques**

- [1] **M. S. METAHRI**, 2012, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.
- [2] **J. Bontaux, 1994**, « Introduction à l'étude des eaux résiduaires industrielles », 2<sup>ème</sup> édition Lavoisier technique et documentation, 225P.
- [3] **Z. Hadj sadok, 1999**, Modélisation et estimation des bioréacteurs, prise en compte des incertitudes , application au traitement de l'eau », thèse de doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis
- [4] **K. Tekfi, 2006**, « étude des performances épuratoires d'une station d'épuration des boues activées », mémoire pour l'obtention de diplôme de DEUA. Option traitement et épuration de l'eau, département hydraulique, université Tlemcen.
- [5] **M. Metahri (2012)**.Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées. Thèse de doctorat: Génie de procédés. Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, Algérie, p.18.
- [6] **D. Afir, (1984)**, « Application et dimensionnement d'un procédé de coagulation-floculation pour le traitement des eaux résiduaires de la papeterie de Baba Ali, mémoire d'ingénieur, école nationale de polytechnique.
- [7] **S. Baumont, J-P. Camard, A. Lefranc, A. Franconie, (2004)**, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [8] **F. Galaf, S. M. Ghanna, (2003)**. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin, Mémoire d'ingénieur d'état institut agronomique et veterinaire hassan II Rabat .
- [9] **J.Mayet, (1994)**, « La pratique de l'eau, Traitements aux points d'utilisation, le Moniteur» 2ème Edition, p382, Paris.
- [10] **René Moletta**, L'eau, sa pollution et son traitement, « Moletta Méthanisation » 1504 Route des Bottieres 73470 Novalaise (France), Chapitre4 : La pollution de l'eau.
- [11] **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta**, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today, **53**(1999) 51-59.
- [12] **G. Atheba, 2009** Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz.

- [13] **Fujishima A, Honda K**: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972, 238(5358):37-38.
- [14] **Biao Chen, Yuhuan Meng, Junwei Sha, Cheng Zhong, Wenbin Hu, Naiqin**, Preparation of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective, *Nanoscale*, 2018, 10, 34-68 ,
- [15] **Quan Huo, Gongquan Liu, Haihui Sun, Yanfei Fu, Yao Ning, Boyu Zhang, Xubiao Zhanga Jing, Gao Jiarun Miao, Xiaolin Zhan, Suyan Liu**, CeO<sub>2</sub>-modified MIL-101 (Fe) for photocatalysis extraction oxidation desulfurization of model oil under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422, 130036 .
- [16] **B. Ohtani, (2008)**, Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters*, 37 (3): 217-229.
- [17] **J.M. Herrmann**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [18] **S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya**, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [19] **S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu**, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [20] **P. Suja Devipriya, S. Yesodharan**, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO, 31 (2010) 247-249.
- [21] **B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan**, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [22] **Herrmann Jean-Marie**. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2010b**, 216 (2-3): 85-93.
- [23] **Djehri N.; M. Formenti; F. Juillet et S. J. Teichner**. Photointeraction on surface of titanium-dioxide between oxygen and alkanes. *Faraday Discussions*, **1974**, 58: 185 193.
- [24] **Woo O. T.; W. K. Chung; K. H. Wong; A. T. Chow et P. K. Wong**. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168 (2-3): 1192-1199.
- [25] **Lair A**. Etude de la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse: application au traitement des eaux de cales. Thèse: Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 2007.

- [26] **O. T. Woo, W. K. Chung, K. H. Wong, A. T. Chow, P. K. Wong**, Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 168 (2-3): 1192-1199.
- [27] **S. Andersson, A.D. Wadsley**, Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobiummmmm, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature* 211 (1966) 581-583.
- [28] **D.T. Cromer, K. Herrington**, The Structures of Anatase and Rutile, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4708-4709.
- [29] **T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake**, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiology Letters* 29 (1985) 211-214.
- [30] **T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka**, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutants streptococci, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 14 (1992) 369-379.
- [31] **S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard**, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 390-398.
- [32] **T. Ibusuki, K. Takeuchi**, Removal of low concentration nitrogendisinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008)
- [33] **C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune**, *Microbiological*.
- [34] **P. Fernández-Ibáñez, C. Sichel, M.I. Polo-López, M. de Cara-García, J.C. Tello**, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors, *Catalysis today* 144 (2009) 62-68.
- [35] **D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang, W.A. Jacoby**, Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, *Separation & Purification Reviews* 28 (1999) 1-50.
- [36] **Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby**, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130 (2000) 163-170.
- [37] **V. Nadtochenko, N. Denisov, O. Sarkisov, D. Gummy, C. Pulgarin, J. Kiwi**, Laser kinetic spectroscopy of the interfacial charge transfer between membrane cell walls *E. coli* and TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 401-407.



- [38] **D. Spuhler, J. Andrés Rengifo-Herrera, C. Pulgarin**, The effect of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 126-141.
- [39] **A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin**, Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 577-583.
- [40] **OMS, (2007)**. Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées.
- [41] **Rejeseck, (2002)**. « Analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques » ; centre régional de documentaires techniques pédagogique d'aquitaine.
- [42] **Zeghoud, (2014)**. L'étude de système d'épuration des eaux usées urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire Master. Université d'El Oued.
- [43] **Xanthoulis, (1993)**. Valorisation agronomique des eaux usées des industries agroalimentaires.
- [44] **El Blidi S., Fekhaoui M., Serghini A. et El Abidi A. (2006)**. Rizières de la plaine du Gharb (Maroc) : qualité des eaux superficielles et profondes. Bulletin de l'Institut Scientifique. (28). 55-60.
- [45] **Chevalier P. et les membres du groupe scientifique sur l'eau de l'Institut national de santé de Québec (2003)**, Coliformes totaux. Fiches synthèse sur l'eau potable et la santé humaine. Institut national de santé de Québec. 1-4.
- [46] **Roux. (2003)**, TP de microbiologie : Analyses de l'eau. NOVELLO Célia. IUPSIAL, Université Paris 12p.
- [47] **Lebres E., Azizi D. et Boudjellab B. (2006)**, Cours d'Hygiène et de Microbiologie des Eaux : Microbiologie des eaux et des boissons, Institut Pasteur d'Algérie.
- [48] **France Schmit**, Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2014.

## Résumé

Parmi les différents procédés d'oxydation avancés (POAs), la photocatalyse hétérogène s'inscrit comme une technique prometteuse pour le traitement des eaux. Son efficacité résulte d'une oxydation par voie radicalaire initiée par l'attaque d'une entité radicalaire très réactive générée dans le milieu (le radical hydroxyle  $\text{OH}\cdot$ ). Cette étude a pour objectif de d'utiliser un nouveau matériau  $\text{FeMnO}_2$  dans la photocatalyse et de vérifier l'efficacité de ce matériau dans le traitement d'une eau usée de station d'épuration de la ville de Bordj Bou Arréridj. Les résultats ont montré que le  $\text{FeMnO}_2$  possède propriétés photocatalytiques très encourageantes vu à la diminution importante de la DCO de 148 mg/l jusqu'à 38.1 mg/l.

## Abstract

Among the various advanced oxidation processes (POAs), heterogeneous photocatalysis is a promising technique for water treatment. Its effectiveness results from a radical oxidation initiated by the attack of a very reactive radical entity Generated in the medium (the hydroxyl radical  $\text{OH}\cdot$ ). The objective of this study is to use a new material  $\text{FeMnO}_2$  in photocatalysis and to verify the effectiveness of this material in the treatment of wastewater from Bordj Bou Arréridj city wastewater treatment plant. The results showed that  $\text{FeMnO}_2$  possesses very encouraging photocatalytic properties given the significant decrease in COD from 148 mg/l to 38.1 mg/l.

## ملخص

من بين العديد من عمليات الأكسدة المتقدمة (POAs)، يعد التحفيز الضوئي غير المتجانس تقنية واعدة لمعالجة المياه. فعاليته ناتجة عن أكسدة جذرية بدأها هجوم كيان جذري شديد التفاعل. يولد في الوسط (هيدروكسيل الجذر  $\text{OH}\cdot$ ). الهدف من هذه الدراسة هو استخدام مادة جديدة  $\text{FeMnO}_2$  في التحفيز الضوئي والتحقق من فعالية هذه المادة في معالجة مياه الصرف الصحي من محطة معالجة مياه الصرف الصحي في برج بوعريريج. أظهرت النتائج أن  $\text{FeMnO}_2$  له خصائص تحفيز ضوئي مشجعة للغاية مع الأخذ في الاعتبار الانخفاض الكبير في COD من 148 مجم / لتر إلى 38.1 مجم / لتر.