

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°:

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE D'ENVIRENEMENT

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par :

BELGEULLAOUI

ZOULIKHA

Intitulé

**TRAITEMENT D'UN EFFLUENT PAR
PHOTOCATALYSE**

Jury :

-Président : Dr. Kheniche Abdelhakim

-Rapporteur : Pr. Bahloul Ahmed

-Examineur : Dr. Noufel Kamel

Année universitaire : 2022 /2023

Dédicaces

A :

Mes chers parents

Mes frères et ma sœur

Toute ma famille

Tous mes proches, mes amis et mes collègues.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je rends grâce en premier lieu à ALLAH, qui m'a donné la foi, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à mon parcours et à la réalisation de ce travail. En premier lieu, je souhaite remercier mes parents qui ont joué un rôle essentiel dans mon succès. Leurs innombrables sacrifices et leur patience ont été les fondements de ma réussite.

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers mon encadrant, le Professeur **Bahloul Ahmed**. Ses conseils précieux m'ont permis de surmonter les difficultés et de progresser dans cette étude. Je suis reconnaissant(e) de l'opportunité qui m'a été offerte de travailler sous sa direction.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres du jury le Docteur **Abdelhakim Kheniche** et le Docteur **Kamel Noufel** qui ont accepté de consacrer leurs temps pour évaluer mon travail. Leurs expertises et leurs commentaires constructifs ont été d'une valeur inestimable.*

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie, département de chimie de l'Université de M'sila. Leur soutien et leur collaboration ont été essentiels pour la réalisation de mes expériences et l'accès aux ressources nécessaires à ma recherche.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide durant ce projet. Leurs encouragements, leur soutien moral et leurs conseils ont été d'une grande importance.

MERCI...

sommaire

Liste des abréviations	v
Liste des figures	vi
Listes des tableaux	viii
Introduction générale :	1
Chapitre I.....	3
I.1. Eaux usées.....	3
I.1.1. Définition d'une eau usée	3
I.1.2. Origines des eaux usées	3
I.2. Dangers des polluants organiques.....	4
I.3. Traitement des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée.....	6
I.3.1. Procédés d'oxydations avancées	6
I.3.2. Principaux types Procédés d'oxydation avancée :	7
I.3.3. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée :	10
I.4. Photocatalyse et son utilisation dans le traitement des eaux usées	10
I.4.1. Photodégradation directe :	11
I.4.2. Photodégradation indirecte	12
I.5. Généralité sur le bioxyde de manganèse :	16
I.5.1. Structure du bioxyde de manganèse (MnO ₂) :	16
I.5.2. Propriétés du bioxyde de manganèse	17
I.5.3. Potentiel de réduction :	18
I.6. Utilisation bioxyde de manganèse dans le photocatalyse :	19
I.7. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées	20
I.8. Applications de la technique photocatalyse dans les STEP	22
Chapitre II.	25
II.1. Introduction	25

II.2. Présentation de la station d'épuration de la STEP SIDI AISSA :.....	25
II.3. Les étapes de traitement des eaux usées au niveau de la STEP :.....	26
27	
II.4. Échantillonnage.....	28
II.5. Prélèvement de l'eau à analyser.....	28
II.6. Transport des échantillons	28
II.7. Analyses physico-chimiques.....	28
II.7.1. Matières en suspension MES :	29
II.7.2. Le potentiel d'hydrogène (pH) :	30
II.7.3. La conductivité ionique, salinité et TDS :	31
II.7.4. Demande biologique en oxygène (DBO ₅) :	33
II.7.5. Demande chimique en oxygène (DCO) :	34
II.7.6. La turbidité :	35
II.8. Analyse de la poudre synthétisée par spectroscopie infrarouge :	38
II.9. Analyse granulométrique :	38
II.10. Traitement d'une eau usée par photocatalyse en présence du dérivé de MnO ₂ :	39
II.11. Analyse de pH, salinité, conductivité, turbidité et TDS.....	41
II.12. Traitement par d'autres procédé à la même masse optimale	43
Conclusion :	45
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancée

MES : Matière en suspension

MVS : Matière volatiles en suspension

MMS : Matière minérales en suspension

pH : potentiel d'hydrogène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

UTN : Unité de Turbidité Néphélométrique

TDS : Total Dissolved Solids (solides totaux dissous)

Liste des figures

Figure 1. Photos de rejets des eaux usées.....	3
Figure 2. Photos indiquant quelques origines d’eaux usées.....	4
Figure 3. Diffusion des polluants organiques dans le milieu environnemental.	6
Figure 4: Dégradation des substances organiques par le procédé d’oxydation avancée.....	7
Figure 5. Procédés d’oxydation avancée	8
Figure 6. Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux, en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur	13
Figure 7. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 [20].	15
Figure 8. Schéma montrant les bandes d’un oxyde semi-conducteur (TiO_2) et la réaction de dégradation d’un polluant.....	16
Figure 9. Représentation des structures cristallines	17
Figure 10. Photocatalyseur pilote solaire totalement autonome permettant de fournir de l’eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l’éclairement solaire est considérable (Projets SOLWATER et AQUACAT)	23
Figure 11. Image sur la carte google map indiquant la situation géographique de la STEP de Sidi Aissa -M’sila.	25
Figure 12. Photos de différentes étapes de traitement dans la STEP Sidi Aissa.	27
Figure 13. : Détermination de MES.	30
Figure 14. pH-mètre (ADWA)	31
Figure 15. Conductimètre (HANNA).....	32
Figure 16 : DBO mètre.....	34
Figure 17. : Thermoréacteur et spectrophotomètre UV-VISIBLE (SHIMADZU 2401 PC) utilisés pour la mesure de la DCO.....	35
Figure 18. : Turbidimètre (wtw 555IR).....	35
Figure 19. Courbe granulométrique du dérivé de MnO_2 synthétisé.	39
Figure 20. Traitement d’une eau usée par photocatalyse	39
Figure 21. Courbe d’étalonnage Cr^{+6}	40

Figure 22. Évolution de pH, salinité, conductivité, turbidité et TDS après l'élimination des polluants par photocatalyse.	42
Figure 23. Test de soleil	43
Figure 24. Traitement d'une eau usée sous lumière de soleil.	43

Listes des tableaux

Tableau 1. Principaux procédés d'oxydation avancée	9
Tableau 2. Propriétés physiques de bioxyde de manganèse	18
Tableau 3. Les différents potentiels des demi-réactions de réduction du bioxyde de manganèse	19
Tableau 4. Classification des eaux selon leurs pH.....	30
Tableau 5 : Qualité des eaux en fonction de la conductivité	31
Tableau 6 : Différentes gammes de DBO_5 avec les volumes de test et leurs facteurs.....	33
Tableau 7. Classes de turbidité usuelles (UTN unité de turbidité Néphélométrique).....	36
Tableau 8. Les différentes bandes de transmittance.....	38

Introduction

Introduction générale :

L'eau est une ressource vitale pour la santé humaine et le développement, tant dans les projets industriels que dans l'agriculture. Cependant, en raison de la demande croissante en eau et des problèmes de pollution résultant principalement du rejet chaotique des eaux usées sans traitement, la pollution de l'eau de surface et des nappes phréatiques augmente de manière significative.

Dans ce travail, nous nous préparons et caractérisons d'un matériau photocatalyseur dérivé MnO_2 .

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le **premier chapitre** présente une étude bibliographique sur les eaux usées et leurs effets sur la santé et l'environnement. Nous aborderons également les différentes méthodes d'oxydation avancées, en mettant l'accent sur la technique de photocatalyse. Nous identifierons les principaux avantages de cette technique et décrirons les caractéristiques des matériaux photocatalyseurs. De plus, nous discuterons du mécanisme réactionnel et des principes de la photocatalyse hétérogène.

Le **deuxième chapitre** aborde la description de la station d'épuration, les différentes étapes de traitement de l'eau, ainsi que les techniques de caractérisation analytique utilisées dans cette étude, telles que le pH, la salinité, la conductivité, les matières en suspension (MES), la turbidité, la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et la demande chimique en oxygène (DCO).

Enfin, le **troisième chapitre** présente les résultats obtenus et les discussions qui en découlent

Chapitre I :

RECHERCHE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I.

I.1. Eaux usées

I.1.1. Définition d'une eau usée

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 charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance[1, 2] La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimique et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit [3].



Figure 1. Photos de rejets des eaux usées.

I.1.2. Origines des eaux usées

I.1.2.1. Eaux domestiques

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux ménagères d'évacuation des cuisines, salles de bains [4].

I.1.2.2. Eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme [5].

I.1.2.3. Eaux agricoles

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. Le ruissellement conduit à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux des cours d'eau et des retenues [3].

I.1.2.4. Eaux pluviales

Les eaux de pluies ruissellent dans les rues où sont accumulés les polluants atmosphériques poussières, débris, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, mais sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique [6].



Figure 2. Photos indiquant quelques origines d'eaux usées.

I.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 entraine 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 protégé des différentes pollutions menaçante les écosystèmes, et assurer

une qualité d'eau respectueuse vis-à-vis des normes de potabilisation pour les différentes populations [7].

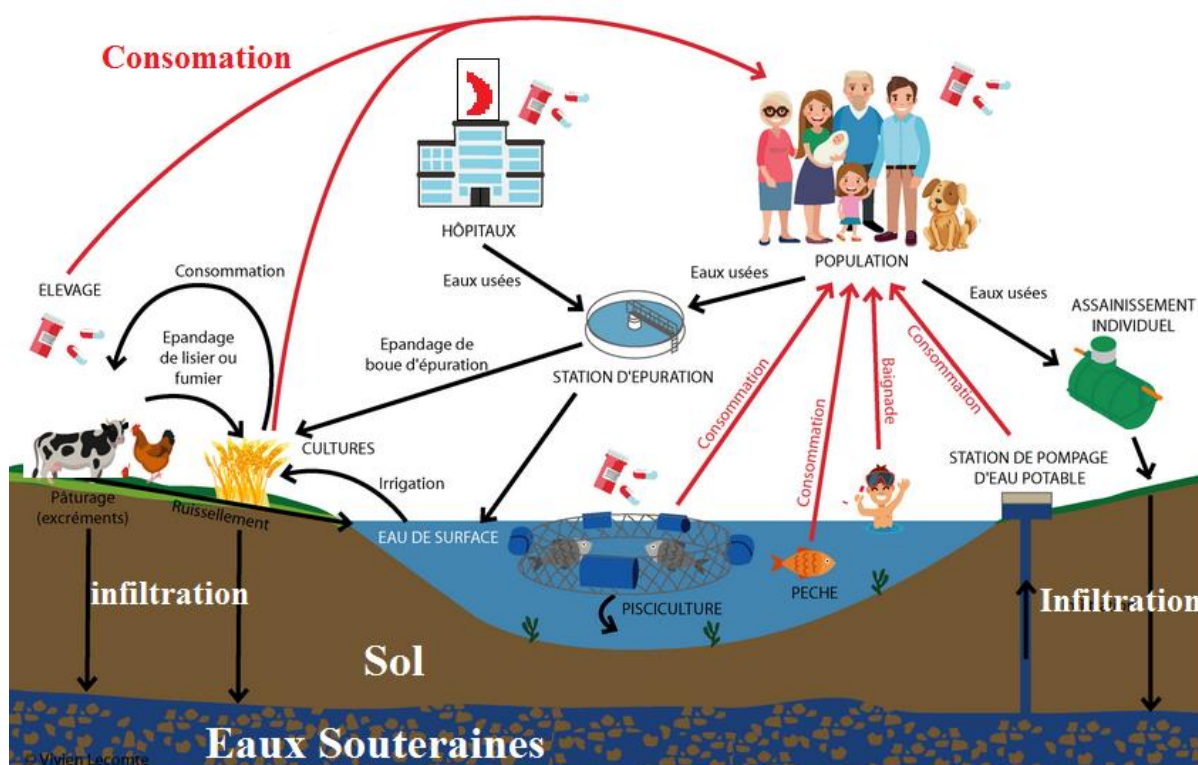


Figure 3. Diffusion des polluants organiques dans le milieu environnemental.

I.3. Traitement des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée

I.3.1. Procédés d'oxydations avancées

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus résistantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O (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'abattement de pollutions aqueuses et évitent les éliminations de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbat, boues biologiques... etc.), à température et pression ambiantes.

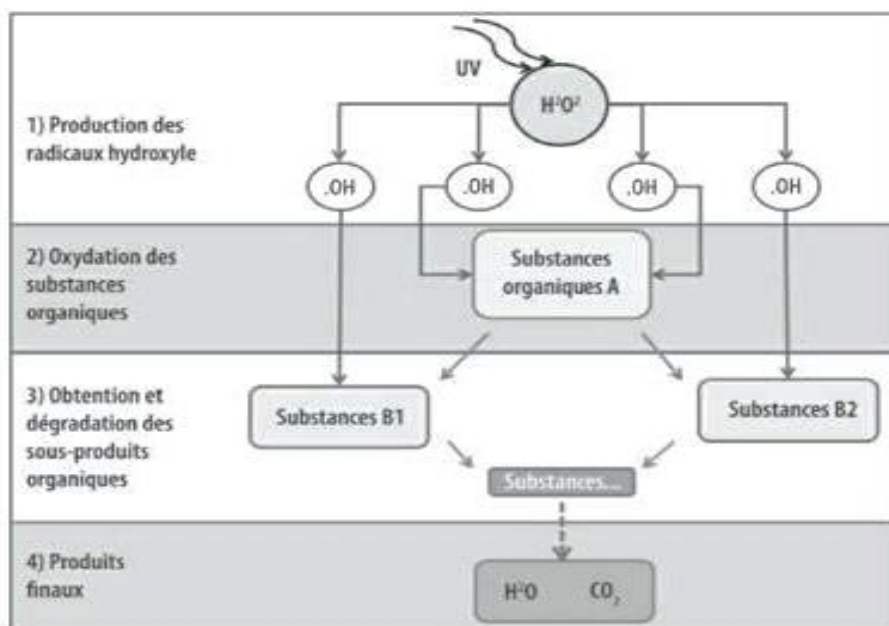


Figure 4: Dégradation des substances organiques par le procédé d'oxydation avancée.

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles ($OH\cdot$) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques. Comme les radicaux ($OH\cdot$) sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue grâce à plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques [8].

I.3.2. 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 $OH\cdot$.
- Photo-catalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface du photo-catalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- La radiolyse : Des espèces $OH\cdot$, $H\cdot$ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) 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) [9]

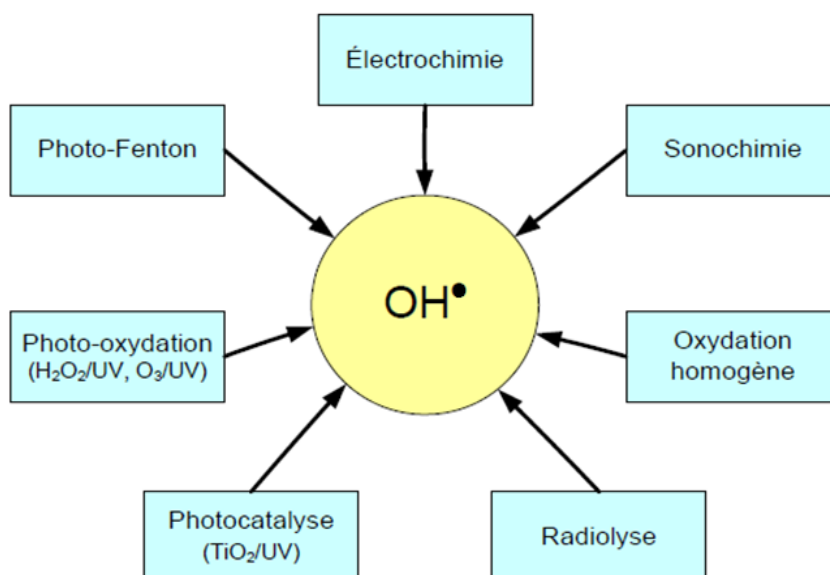


Figure 5. Procédés d'oxydation avancée [10].

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) 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 (10^9 fois plus élevée). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. En raison 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.

Tableau 1. Principaux procédés d'oxydation avancée [11].

Procédé	Reaction	Commentaire
Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}\cdot$	Les $\text{OH}\cdot$ sont produits à partir de la Décomposition de H_2O_2 , catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou Fenton-like).
Peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{HO}^- + \text{OH}\cdot$	Les $\text{OH}\cdot$ 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 $\text{OH}\cdot$; ce système, comme l'ozonation, dépend de nombreux paramètres (pH, Température, Réactions parasites consommant les radicaux, type de polluant).
Photolyse de H_2O_2 : UV /H_2O_2	$\xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$	L'absorption de photons ($1 < 330 \text{ nm}$) induit à photolyse de $\text{OH}\cdot$, qui se décompose pour former des $\text{OH}\cdot$ l'avantage du procédé est que $\text{OH}\cdot$, est soluble dans l'eau en toute proportion
Photolyse de l'ozone : UV/O_3	$\xrightarrow{h\nu} \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_1(\text{D}) + \text{O}_2$ $\text{O}_1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm ; sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 , qui initialise sa décomposition en $\text{OH}\cdot$ lesquels sont moins sélectifs que O_3 ; ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluant par Formation des radicaux $\text{HO}\cdot$; l'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées, et reste coûteux.
Sonochimie	$\text{H}_2\text{O} + \text{ultrasons (20-1000KHz)} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$	Les $\text{OH}\cdot$ sont produits dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20\text{kHz}$).
Photocatalyse Hétérogène	$\text{H}_2\text{O} + \text{semi-conducteur} + h\nu \rightarrow 1/2\text{O}_2\cdot^- + \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$	Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur où photocatalyseur (ex. TiO_2) ; il y a alors photo génération de Charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur ; ces charges Réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydants et réductrices.
Photoperoxonation: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		L'irradiation à 254 nm permet à fois la photolyse de H_2O_2 , et de l'ozone ; H_2O_2 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 , $3600 \text{ L mol.cm}^{-1}$) étant beaucoup plus élevé que celui de H_2O , (254 nm , $18,6 \text{ L mol.cm}^{-1}$), ce système permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.
Radiolyse	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	Des espèces $\text{OH}\cdot$ et $\text{H}\cdot$ 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.
Photolyse UV-V de l'eau : UV/H_2O	$\xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	L'eau absorbe la lumière ($1 < 190 \text{ nm}$) 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).
Photo-Fenton		L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la 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) .
Sonophotocatalyse		Ce système combine plusieurs procédés; par exemple, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer La formation des $\text{OH}\cdot$.

Les POA sont généralement recommandés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (exprimé en demande chimique en oxygène, $(DCO < 5g/L)$ 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, agroalimentaire, etc.) Toutefois, il est à noter que peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts réels des POA [9].

I.3.3. Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancée :

Parmi les avantages, on cite :

- Simple à réaliser ;
- Élimination rapide des polluants ;
- Production in-situ des radicaux réactifs ;
- Ne produisent pas de déchets secondaires ;
- Efficaces pour le traitement des composés toxiques et non biodégradable [9].

Pour les inconvénients des procédés d'oxydation avancée, on cite :

- 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 [9] .

I.4. Photocatalyse et son utilisation dans le traitement des eaux usées

La pollution des eaux est un sujet d'actualité, qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées. La photocatalyse est un nouveau procédé pour résoudre le problème de la pollution des eaux [12] .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 du chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un matériau photocatalyseur. L'utilisation de la photocatalyse 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 (comme la sonochimie). 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 [12].

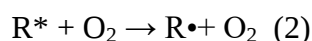
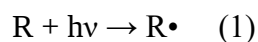
La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) 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•) 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 Ohtani et al. [12] ont indiqué qu'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.

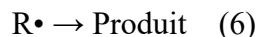
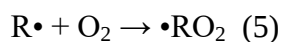
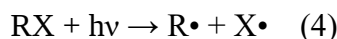
La dégradation photolytique des composés organiques dans l'environnement sont envisagés en deux types principaux :

- Photodégradation direct (photolyse) ;
- Photodégradation indirect (photocatalyse).

I.4.1. 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 [13]





Les réactions de (1) à (6) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées ($R\bullet$) (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 $\bullet R$ (réaction 2) ou $\bullet RO_2$ (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.4.2. 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 [13] :

- Photocatalyse homogène
- Photocatalyse hétérogène

I.4.2.1. 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 H_2O/UV , $H_2O_2-Fe^{2+}/UV$, O_3/UV . Dans certains cas des polluants organiques résistants, la combinaison des oxydants $H_2O_2/O_3/UV$ 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 $OH\bullet$. 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, photo décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste aussi limité par la faible solubilité d' O_3 et de sa réactivité lente en présence de H_2O_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 $h\nu$. À 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 [14].

1.4.2.2. 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 [15].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en cinq étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [16] :

Étape (1) : Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;

Étape (2) : Adsorption d'au moins d'un réactif ;

Étape (3) : Réactions en phase adsorbée ;

Étape (4) : Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;

Étape (5) : Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

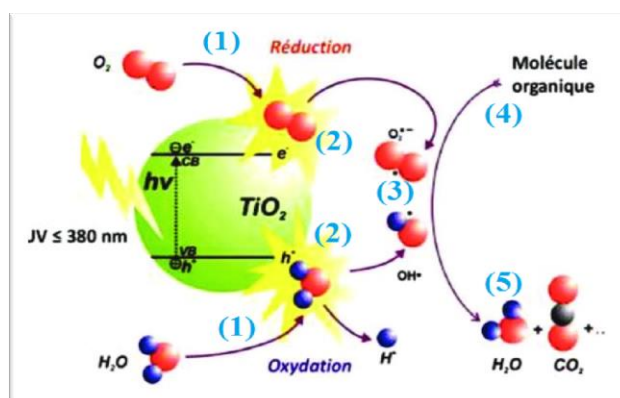


Figure 6. Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux, en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur [17].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés aussi, dans la photocatalyse, comme :

TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS.

Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semiconducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. Le TiO₂ (Figure 6), 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 TiO₂ [18] .

La mise en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de dioxyde de titane (TiO₂ : rutile) irradiées sous rayonnement Ultra-Violet (UV). Depuis cette découverte, la photocatalyse avec TiO₂ 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 TiO₂ existe sous trois formes de structure cristalline selon la température de préparation (Figure6) :

- Anatase (tétragonale) ;
- Rutile (tétragonale) ;
- Brookite (orthorhombique).

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 phase la plus photoactive grâce à la grande mobilité de ses électrons, à sa plus petite constante diélectrique et à sa plus faible densité.

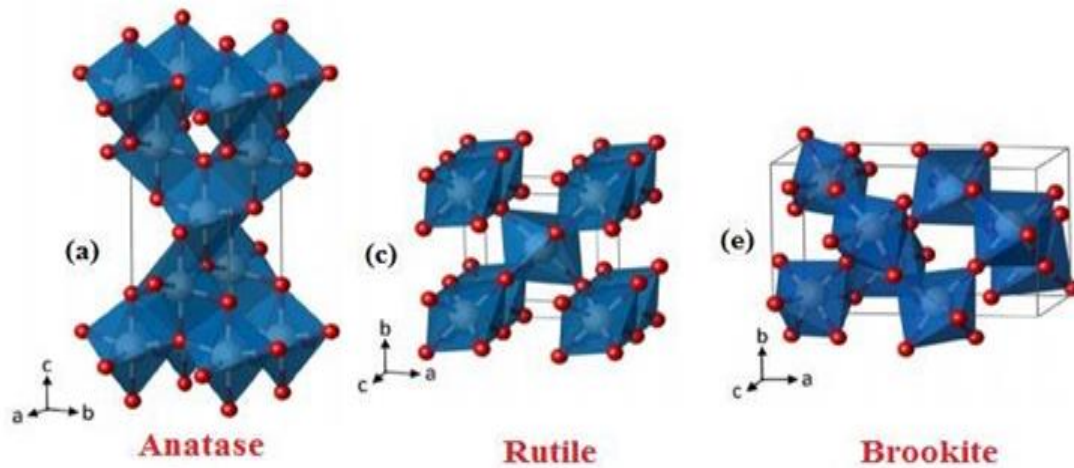
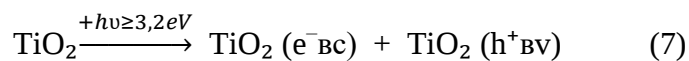


Figure 7. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 [20].

La photocatalyse hétérogène 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 inférieur à $< 380 \text{ nm}$. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide [21].

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

- *Production de paires électron / trou (e^-/h^+)*: 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^-_{BC}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{BV}). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction (réaction 7) :

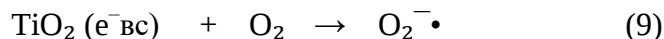


- *Séparation des électrons et des trous* : La durée de vie des paires (e^- et h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction 8) :



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 $O_2^{\bullet-}$ [22]. 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 ($OH^{\bullet}$) ainsi les polluants R en $R^{\bullet}$ (réaction 11).



- *Dégradation des molécules organiques* : Les $OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$, $R^{\bullet}$ 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 [22] (Figure 7).

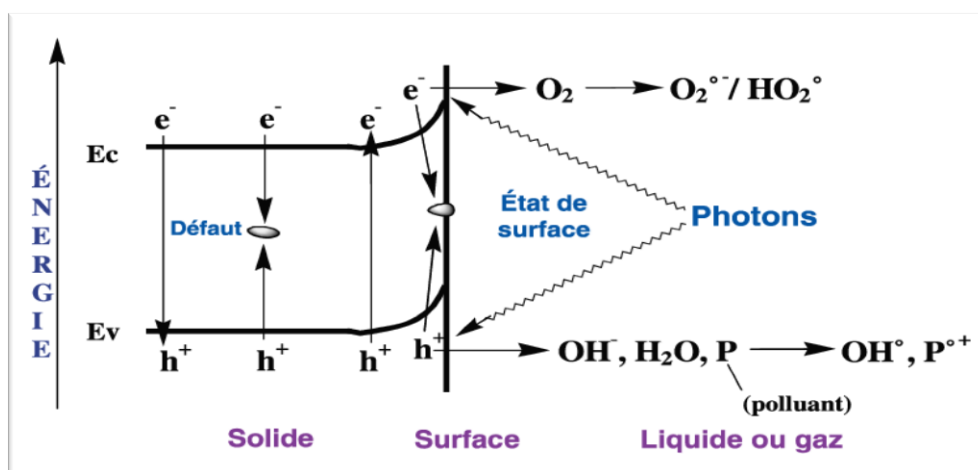


Figure 8. Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur (TiO₂) et la réaction de dégradation d'un polluant.

I.5. Généralité sur le bioxyde de manganèse :

I.5.1. Structure du bioxyde de manganèse (MnO₂) :

Le bioxyde de manganèse (Mn⁴⁺) existe sous plusieurs formes cristallographiques. Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de manganèse est entouré par 6 atomes d'oxygène (MnO₆). Il existe plusieurs variétés allotropiques de bioxyde de

manganèse, avec des structures tunnels et des structures en feuillets. La structure avec la plus petite taille de tunnel, dite la pyrolusite (β - MnO_2), est la forme la plus stable thermodynamiquement (figure 8). La structure avec de grande taille de tunnel est une autre forme dite la hollandite (α - MnO_2).

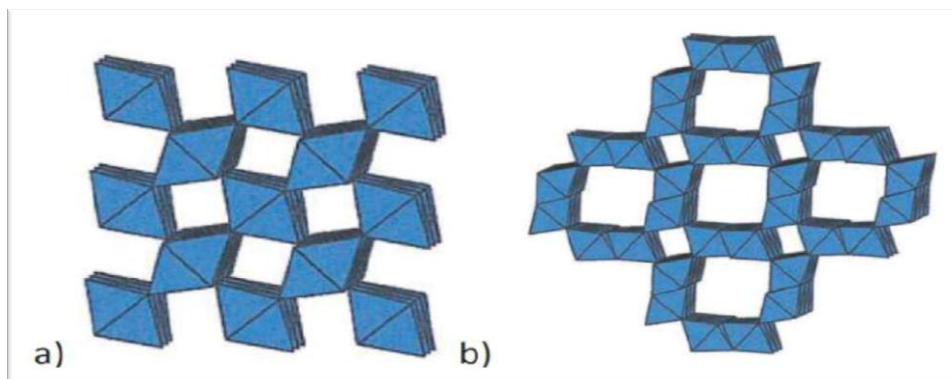


Figure 9. Représentation des structures cristallines [23].

a) La pyrolusite (β - MnO_2)

b) La hollandite (α - MnO_2)

Il existe aussi, d'autres variétés allotropiques avec des propriétés structurales différentes comme : γ - MnO_2 , R- MnO_2 , Romanéchite, la Todorokite,...etc.

I.5.2. Propriétés du bioxyde de manganèse

I.5.2.1. Propriétés chimiques :

Les propriétés du bioxyde de manganèse résultant des fonctions chimiques qu'il possède. C'est un oxyde amphotère, il se comporte comme oxydant dans beaucoup de réactions et il peut quelque fois, agir comme réducteur [24].

Le bioxyde de manganèse est un composé chimique solide qui présente plusieurs propriétés chimiques intéressantes. Le bioxyde de manganèse est un agent oxydant puissant. Il peut réagir avec diverses substances réductrices et faciliter leur oxydation. Par exemple, il peut réagir avec l'acide chlorhydrique pour former du chlore gazeux (Cl_2) et du chlorure de manganèse (MnCl_2). Le MnO_2 est un catalyseur efficace pour de nombreuses réactions chimiques, telles que la décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2) en eau (H_2O) et oxygène (O_2). Il est également utilisé comme catalyseur dans certaines réactions d'oxydation organique. Le bioxyde de manganèse est stable en milieu acide et peut résister à des conditions acides fortes sans se décomposer. Cela fait un matériau utile dans les piles électrochimiques et les batteries. Aussi, bien que le MnO_2 soit un oxydant, il peut également

être réduit dans certaines conditions. Par exemple, en présence d'acide sulfurique concentré et de zinc, le MnO_2 peut être réduit en manganèse(II) sulfate (MnSO_4) et dioxyde de soufre (SO_2).

I.5.2.2. Propriétés physiques :

Le bioxyde de manganèse se présente généralement sous la forme d'une poudre noire ou d'un solide cristallin noir. Sa densité varie généralement entre 4,7 et 5,03 g/cm^3 . Le bioxyde de manganèse a un point de fusion relativement élevé, situé autour de 1246 °C qui dépend de la variété allotropique. Il est insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Cependant, il peut réagir avec des acides forts pour former des sels de manganèse. Le bioxyde de manganèse est un isolant électrique, ce qui signifie qu'il ne conduit pas facilement l'électricité. À température ambiante, le bioxyde de manganèse est généralement non magnétique. Cependant, il peut montrer des propriétés magnétiques à des températures très basses. Voici quelque propriété physique de bioxyde de manganèse (Tableau 2):

Tableau 2. Propriétés physiques de bioxyde de manganèse [25].

Paramètre	valeur
Point de fusion	1246 °C
Point de d'ébullition	2061 °C
Energie de fusion	12,05 KJ/mol
Energie de vaporisation	226 KJ/mol
Masse Moléculaire	86,94 g/mol
Densité	5,026 g/cm^3

I.5.2.3. Propriétés catalytiques :

Le bioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. Son Pouvoir activant dépend évidemment de son mode de préparation et de son degré de pureté. Un bon catalyseur, par exemple, est constitué par du bioxyde finement divisé et poreux obtenu en traitant à froid le sulfate de manganèse par l'acide nitrique. On doit à Wadsley et Walkley [26] une importante étude sur la réactivité catalytique des oxydes de manganèse [27].

I.5.3. Potentiel de réduction :

Le potentiel de MnO_2 peut varier en fonction des conditions spécifiques de la réaction et du milieu dans lequel elle se produit. Dans un milieu acide, le potentiel de réduction du

MnO₂ est généralement d'environ +1,23 V /ESH. Dans un milieu alcalin, le potentiel de réduction du MnO₂ peut être légèrement différent. Il est généralement d'environ +0,95 V/ESH. Le potentiel de réduction est plus bas en milieu alcalin par rapport à celui en milieu acide. Il est important de noter que ces valeurs de potentiel peuvent varier en fonction de facteurs tels que la concentration des espèces chimiques présentes, la température et la présence d'autres substances dans la solution. Ces valeurs sont des estimations approximatives et peuvent varier dans des conditions spécifiques. Le potentiel de réduction du MnO₂ est important pour comprendre son comportement en tant qu'oxydant ou réducteur dans les réactions chimiques et électrochimiques (Tableau 3).

Tableau 3. Les différents potentiels des demi-réactions de réduction du bioxyde de manganèse [28].

Demi-réaction	E °(V/ENH)
$\text{MnO}_2 \text{ (S)} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,948
$\text{MnO}_2 \text{ (S) (alfa)} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 \text{ (S) (beta)} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,22
$\text{MnO}_2 \text{ (S) (gama)} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21

I.6. Utilisation bioxyde de manganèse dans le photocatalyse :

Avec la croissance de la population et le développement continu de l'industrie et de l'agriculture, le problème de la pollution de l'eau est devenu de plus en plus important [29, 30]. des polluants organiques et inorganiques ont été décelés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux usées et eau potable [31, 32]. Parmi eux, les polluants (phénols, antibiotiques, colorants organiques, métaux lourds, etc.) produits par l'agriculture [33], l'aquaculture [34, 35], les aérosols de carbone, textiles [36, 37] et d'autres industries sont très toxiques et difficiles à biodégrader [29]. la pollution des plans d'eau non seulement détruira l'écosystème, mais santé humaine [38, 39]. Ces composés tenaces sont devenus des contaminants importants dans l'eau qui doivent être enlevés d'urgence. Comme les matériaux verts communs, MnO₂ et le carbone matériaux peuvent utiliser l'énergie solaire pour dégrader de nombreux types de polluants, et la photocatalytique processus est économique et écologique [40]. Par conséquent, la combinaison des deux a un potentiel de recherche et des perspectives d'application traitement photocatalytique de l'eau et dégradation photocatalytique de divers polluants par MnO₂-carbone a également été largement étudié [41].

I.7. 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 composés organiques présents dans l'échantillon. Même, les alcanes linéaires et les composés comportant un hétéroatome en passant par des réactifs aromatiques, voici quelques exemples sur la dégradation photocatalytiques des molécules organiques [42] :

- **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 [43]. 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 CO₂ 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 [43], ($C_{\text{tertiaire}} > C_{\text{quaternaire}} > C_{\text{secondaire}} > C_{\text{primaire}}$), 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 [43] .
- **Composés aromatiques (BTX, HAP, PAB...)** : 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 [44] . 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[α]anthracène) et ont relevé une accumulation de composés intermédiaires. Lair et al. Dans leur étude sur la dégradation du naphthalène, ont pu déterminer l'énergie d'activation (22 kJ.mol⁻¹) et proposer un mécanisme réactionnel complet via la mise en évidence de la formation de nombreux intermédiaires. La dégradation des Benzène – Toluène – Ethylbenzène et Xylènes (**BTEX**) 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. À 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 : –CH₃) augmentent la vitesse de dégradation alors que les groupements électro-accepteurs la diminuent [45]

- **Composés comportant un hétéroatome (N, S, O) :** 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 [44].
- **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 [46]. 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 deux heures d'irradiation d'un photocatalyseur dopé K-TiO₂ de détruire complètement le contenu huileux. La dégradation par photocatalyse d'une huile brute provenant de la région Basilicat (Italie) et mélangée dans l'eau, a permis de dégrader pendant 100 heures plus de 98% de la teneur en alcanes linéaires. Il serait même possible d'obtenir une minéralisation de 90% d'un échantillon « huile-eau de mer » après sept jours d'irradiation [47].

I.8. Applications de la technique photocatalyse dans les STEP

Les nombreuses études ont montré que cette technique pouvait être utilisée. Pour minéraliser totalement les pesticides [48, 49, 50]. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées [51].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Plusieurs stations solaires sont actuellement en fonctionnement dans le monde. L'utilisation de la lumière solaire en photocatalyse a fait l'objet d'études plus importantes. Les travaux à la plate-forme solaire d'Almeria, situé dans le sud de L'Espagne, ont montré l'efficacité de l'énergie [52] solaire pour dégrader un grand nombre de polluants des eaux. Les programmes AQUACAT en Afrique du Nord et SOLWATER en Amérique latine ont permis de réaliser des prototypes produisant 1 m³ d'eau potable grâce à la photocatalyse (Figure 9) [53]. C'est une bonne alternative pour les zones à fort ensoleillement. Malato, S., et al [54] ont effectués des études sur la minéralisation photocatalytique solaire des pesticides commerciaux, et ils ont visé à mettre en place un procédé simple et économique pour aider les populations économiquement faibles et dont le soleil est abondant.



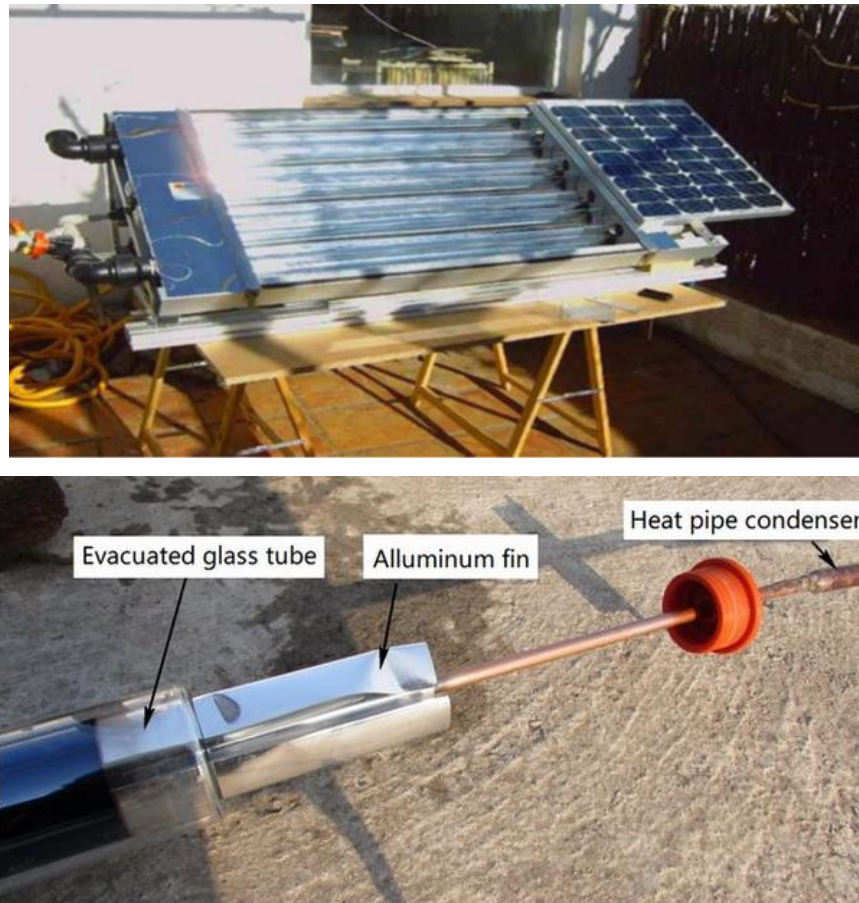


Figure 10. Photocatalyseur pilote solaire totalement autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l'éclairement solaire est considérable (Projets SOLWATER et AQUACAT) [53].

Chapitre II :
Techniques d'analyse

Chapitre II.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous montrerons les différentes techniques d'analyses physico-chimiques utilisées dans cette étude. Avant d'entamer le sujet, la station d'épuration des eaux usée STEP à boue activée) de la wilaya de M'sila à Sidi Aissa sera présentée en détaille (ONA STEP Sidi Aissa).

II.2. Présentation de la station d'épuration de la STEP SIDI AISSA :

La station d'épuration des eaux usées (STEP) à SIDI ISSA (100 km au nord de la wilaya de M'sila). La station est conçue pour traiter les eaux usées domestique de la ville, la capacité de STEP : 15054 m³ /Jour et le débit moyen de temps est 625m³/Jour. L'eau épurée issue de la station est acheminée directement vers l'oued Jnene.



Figure 11. Image sur la carte google map indiquant la situation géographique de la STEP de Sidi Aissa -M'sila.

II.3. Les étapes de traitement des eaux usées au niveau de la STEP :

La station d'épuration des eaux usées (STEP Sidi Aissa) est conçue pour traiter les eaux usées afin de les débarrasser des contaminants et de les rendre sûres pour l'environnement avant leur rejet. Le processus de traitement des eaux usées dans une STEP comprend généralement plusieurs étapes. Voici les étapes typiques du traitement des eaux usées au niveau d'une STEP :

- **Prétraitement** : Les eaux usées brutes provenant des réseaux d'égouts entrent dans la STEP et subissent un prétraitement. Cette étape vise à éliminer les gros débris tels que les branches, les bouteilles en plastique, les pierres, etc. Les grilles et les dégrilleurs sont utilisés pour filtrer et retirer ces débris solides.
- **Dégrillage** : Les eaux usées passent ensuite à travers un dégrilleur pour éliminer les débris plus fins tels que les feuilles, les papiers, les tampons, etc. Cela se fait généralement à l'aide de grilles plus fines ou de tamis.
- **Désablage et déshuilage** : Dans cette étape, les particules lourdes telles que le sable, les graviers et les matières huileuses sont éliminées des eaux usées. Les sables et les graisses sont généralement séparés à l'aide de décanteurs ou de cuves de dessablage.
- **Traitement biologique** (dégradation des matières organiques) : Les eaux usées passent ensuite dans des bassins d'aération ou des réacteurs biologiques où des micro-organismes, tels que des bactéries et des protozoaires, sont introduits. Ces micro-organismes se nourrissent des matières organiques présentes dans les eaux usées, dégradant ainsi la pollution organique.
- **Clarification** : Après le traitement biologique, les eaux usées passent dans des décanteurs où les boues activées (mélange de micro-organismes et de matières solides) se déposent au fond. L'eau clarifiée en surface est ensuite prélevée pour le traitement ultérieur.
- **Traitement des boues** : Les boues activées séparées dans les décanteurs subissent également un traitement. Elles peuvent être épaissies, digérées anaérobiquement (fermentation des matières organiques), déshydratées et éventuellement utilisées comme engrais ou éliminées de manière appropriée.

La figure 12 montre les différentes étapes de traitement au niveau de la STEP Sidi Aissa :

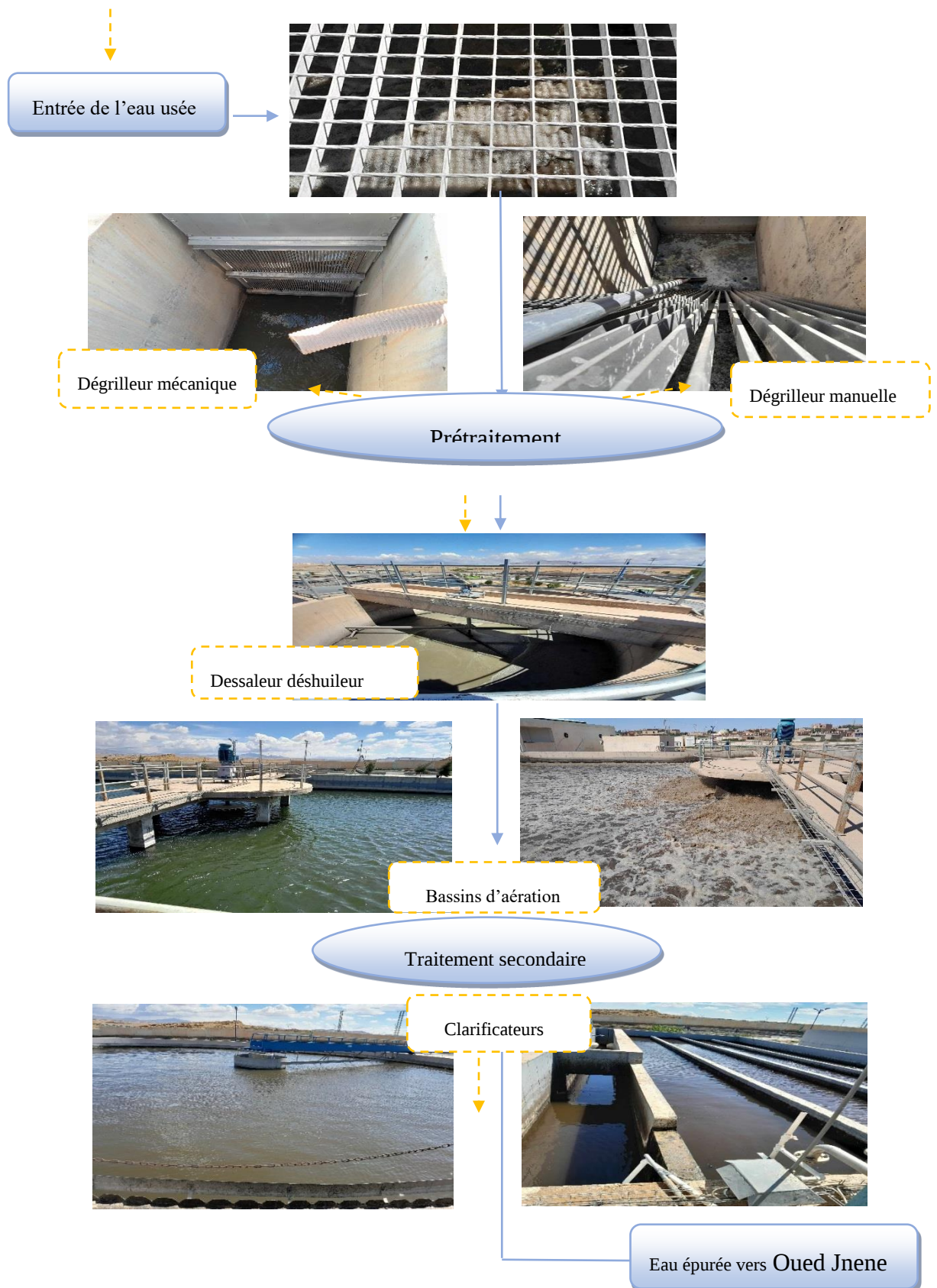


Figure 12. Photos de différentes étapes de traitement dans la STEP Sidi Aissa.

II.4. Échantillonnage

Le prélèvement de l'échantillon pour analyse physico-chimiques et bactériologiques est une grande importance puisque les résultats reflètent directement les caractéristiques de l'eau prélevée. Les principaux aspects dont il faut tenir compte pour obtenir un échantillon d'eau représentatif sont les suivants :

- ✓ La sélection convenable du point d'échantillonnage.
- ✓ Le strict respect des procédures d'échantillonnage.
- ✓ La conservation adéquate de l'échantillon.

II.5. Prélèvement de l'eau à analyser

Les principaux renseignements à fournir pour une analyse d'eau :

- ✓ Identité des préleveurs ;
- ✓ Date et heure de prélèvement ;
- ✓ Motif de la demande d'analyse ;
- ✓ Point de prélèvement d'eau ;
- ✓ Origine de l'eau.

Les eaux doivent être prélevées dans de flacon stérile. Ceux-ci sont immergés en position verticale en le tenant par le fond, l'ouverture soit légèrement plus haute que le fond et dirigée dans le sens contraire de courant. Lors de notre étude sur terrain « **le 12 Mars 2023** », nous avons prélevé des échantillons d'eau usée à l'entrée de la station de traitement de la ville de SIDI AISSA pour les analyser au niveau de laboratoire de chimie de l'environnement à l'université de M'sila.

II.6. Transport des échantillons

Le transport doit se faire obligatoirement dans une glacière à une température inférieure à 4°C. Enfin, les échantillons prélevés sont conservés dans un réfrigérateur au laboratoire avant de procéder aux analyses. La réfrigération est importante, car elle permet de ralentir les processus chimiques et biologiques qui pourraient altérer les échantillons, et donc de préserver leur intégrité jusqu'à ce qu'ils soient analysés.

II.7. Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques des eaux usées sont effectuées pour évaluer la qualité de ces eaux et identifier les substances chimiques présentes. Ces analyses fournissent des informations importantes sur la composition des eaux usées à l'entrée de la STEP, ce qui permet

de prendre des décisions éclairées sur le traitement nécessaire pour les rendre conformes aux normes environnementales. Nous avons donc réalisé des analyses suivantes :

- ✓ MES ;
- ✓ pH ;
- ✓ Conductivité, salinité et TDS ;
- ✓ DBO₅ ;
- ✓ DCO ;
- ✓ Turbidité.

II.7.1. Matières en suspension MES :

La pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à 10µm, en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES). En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décantables (diamètre supérieur à 100 µm) et les matières en suspension (MES) [55]. Elles représentent, la fraction constituée par l'ensemble des particules organiques (MVS) ou minérales (MMS), non dissoutes de la pollution. Elles constituent un paramètre important qui marque bien le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel [55].

❖ Mode opératoire :

Pour l'eau brute :

- Choisir un filtre en verre.
- Tarer la balance analytique à (0).
- Peser le filtre noté M_1
- Rincer le filtre avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés.
- Sécher le filtre à l'étuve à 105° pendant 1h.
- Laisser le filtre 30 min dans le dessiccateur pour protéger des substances contre l'humidité.
- Agiter l'échantillon de l'eau analysé.
- Transférer un volume d'échantillon dans une éprouvette graduée.
- Noté (v) le volume.
- Filtrer l'échantillon dans un Büchner.
- Sécher le filtre à l'étuve à 105° pendant 2h.

- Peser le filtre et noté M_2 .
- L'équation de calcul : $MES = M_2 - M_1 / V$.

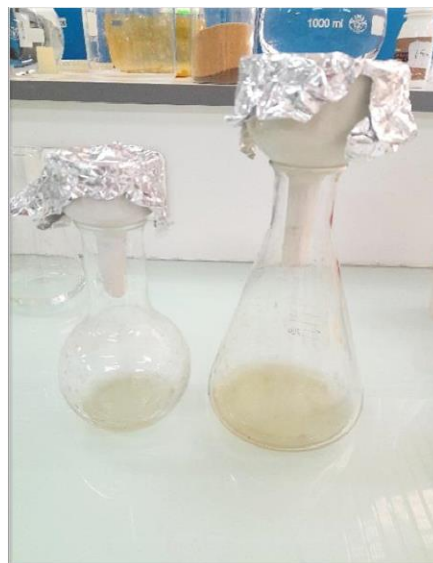
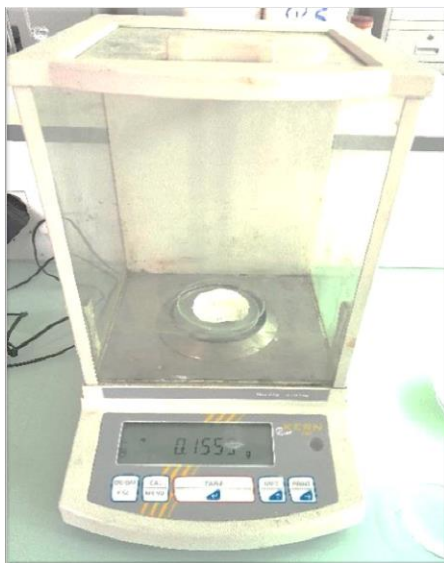


Figure 13. : Détermination de MES.

II.7.2. Le potentiel d'hydrogène (pH) :

Les organismes sont très sensibles aux variations du pH. Le pH mesure la concentration des ions H^+ dans l'eau. La valeur du pH de l'eau représente son acidité et son alcalinité. L'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la disponibilité et donc la toxicité. Le pH joue un rôle important dans l'épuration d'un effluent et le développement bactérien [58].

Tableau 4. Classification des eaux selon leurs pH.

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

❖ Mode opératoire :

Pour l'eau brute :

- On prend un bécher qui contient une quantité d'échantillon d'analyse pour le calibrer avec un appareil pH-mètre.
- Rincer l'électrode de pH-mètre à l'eau distillée, et l'essuyer avec de papier.
- Plonger l'électrode dans le bécher contenant l'échantillon et mélanger.
- La lecture est faite après stabilisation de la valeur, affichée du pH.



Figure 14. pH-mètre (ADWA)

II.7.3. La conductivité ionique, salinité et TDS :

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. La prolifération de microorganismes peut être réduite d'où une baisse du rendement épuratoire [59].

Tableau 5 : Qualité des eaux en fonction de la conductivité

Conductivité < 100µS/cm	Minéralisation très faible
100 µS/cm < Conductivité < 200 µS/cm	Minéralisation faible
200 µS/cm < Conductivité < 333 µS/cm	Minéralisation moyenne
333 µS/cm < Conductivité < 666 µS/cm	Minéralisation moyenne accentuée
666 µS/cm < Conductivité < 1000 µS/cm	Minéralisation importante
Conductivité > 1000 µS/cm	Minéralisation élevée

❖ Mode opératoire :

Pour l'eau brute :

- On prend un bécher qui contient une quantité d'échantillon d'analyse pour le calibrer avec un appareil de conductimètre.
- Rincer l'électrode de conductimètre à l'eau distillée.
- Plonger l'électrode dans le bécher contenant l'échantillon et mélanger.
- La lecture est faite après stabilisation de la valeur affichée.



Figure 15. Conductimètre (HANNA)

La salinité est une propriété de l'eau de mer qui est fondamentale à l'étude du milieu marin [56]. Elle correspond à la masse de sels contenue dans 1 kg d'eau de mer. On l'évalue maintenant la conductivité et on l'exprime en UPS : Unité Pratique de Salinité, qui équivaut approximativement à 1 mg/g de sel. La salinité de l'eau de mer est en moyenne de 35 UPS, soit 35g/kg, celle des eaux saumâtres est de 5 à 18 UPS et celle des eaux douces est inférieure de 0,5 UPS [57]. La salinité peut être présentée sans unité comme le pH.

La TDS (Total Dissolved Solids) est une mesure utilisée en analyse de l'eau pour évaluer la quantité totale de solides dissous dans l'eau. Elle représente la concentration totale de toutes les substances minérales, inorganiques et organiques dissoutes dans l'eau, exprimée en milligrammes par litre (mg/L) ou en parties par million (ppm). Les solides dissous comprennent des minéraux, tels que le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium, ainsi que divers composés inorganiques et organiques dissous. Ils peuvent provenir de diverses sources,

notamment les sédiments naturels, les déchets industriels, l'agriculture, les eaux de surface contaminées, les produits chimiques utilisés dans le traitement de l'eau, ...etc.

II.7.4. Demande biologique en oxygène (DBO₅) :

La DBO₅ est la mesure de la quantité d'oxygène consommée par les bactéries pour la destruction de la matière organique, au bout de 5 jours d'incubation à 20°C à l'obscurité [59]. Elle se résume à la réaction chimique suivante :

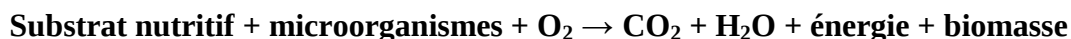


Tableau 6 : Différentes gammes de DBO₅ avec les volumes de test et leurs facteurs

Portée de mesure (mg/l)	Quantité (ml)	Facteur
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

❖ Mode opératoire :

Pour l'eau brute :

- Dans un flacon à DBO (Figure 17) amené un barreau magnétique on met de volume $V_1 = 97$ ml d'eau usée non traitée et $V_1 = 250$ ml ou $V_1 = 365$ ml d'eau usée traitée.
- Ensuite, on ajoute 2 gouttes de l'inhibiteur de nitrification.
- On met une petite masse d'hydroxyde de sodium solide dans le joint en caoutchouc du flacon pour absorber CO₂ et humidité.
- On place le manomètre de DBO sur le flacon et on laisse le flacon incubé à 20 °C pendant cinq jours et à l'obscurité.

- On lu la valeur afficher sur le manomètre et on la multiplie à son facteur pour connaître la valeur de DBO_5 en mg/l.



Figure 16 : DBO mètre.

II.7.5. Demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO représente la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non biodégradable contenue dans les échantillons d'eau à l'aide du bichromate de potassium à 148 °C pendant 2 heures. Elle est exprimée en mg /l (Figure 18) [60].

Pour l'eau brute :

❖ Mode opératoire

- Allumer le thermo réacteur.
- Appuyer sur Start pour commencer échauffement.
- Utilise le réactif de DCO (nous prenons deux tubes).
- Nous ajoutons 2 ml de l'échantillon dans le premier tube (l'échantillon est dilué 10 fois).
- Ajouté 2 ml d'eau distillée dans le deuxième tube (cette dernière est considérée comme un témoin).
- On ferme hermétiquement les tubes et les mélanger avec précaution.
- Dans les réacteurs on chauffe les tubes pendant 120 minutes à 148°C puis on les laisse refroidir.
- On fait la mesure à l'aide d'un photomètre.

Figure 17. : Thermoréacteur et spectrophotomètre UV-VISIBLE (SHIMADZU 2401 PC) utilisés

pour la mesure de la DCO.

II.7.6. La turbidité :

La turbidité des effluents résiduaux et des eaux polluées est en général très élevée, elle ne peut de ce fait être exprimée en gouttes de silice ou de mastic. La turbidité est donc définie par absorptiomètre. La mesure est effectuée au moyen d'un spectrophotomètre à 720 nm, car à cette longueur d'onde l'influence de la couleur est négligeable. Pour éviter l'interférence due à la présence de grosses particules décantables, il convient de les éliminer au préalable par décantation [58].

**Figure 18. :** Turbidimètre (wtw 555IR)

Tableau 7. Classes de turbidité usuelles (UTN unité de turbidité Néphélométrique)

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

❖ Mode opératoire :

- Remplir la cuvette propre et sèche avec l'eau à analyser, veillez à manipuler la cuvette en la tenant par le haut.
- Revisser le bouchon.
- Nettoyer soigneusement la cuvette avec un tissu non pelucheux.
- Placer la cuvette dans le logement de l'instrument en respectant l'ergot d'alignement.
- Lire la valeur en néphélométrie turbidité unit « NTU ».

Chapitre III :

Résultats et Discussion

II.8. Analyse de la poudre synthétisée par spectroscopie infrarouge :

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques. Le spectre infrarouge de dérivé MnO_2 synthétisé a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (Shimadzu FTIR IR-Affinity-) sous la forme d'une pastille de KBr. Il a été enregistré en transmittance dans la zone de fréquence comprise entre 4000 à 400 cm^{-1} .

Le spectre IR du matériau du dérivé MnO_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 9.

Tableau 8. Les différentes bandes de transmittance

Position de la bande de transmittance (cm^{-1})	Attributions
3335	Vibration d'élongation de la liaison ν –OH
1625	Vibrations de déformation dans le plan de la liaison O-H combinées dans la structure dérivé de MnO_2
764	/
510	Vibrations d'élongation des liaisons métal-oxygène dans la structure du dérivé de MnO_2

II.9. Analyse granulométrique :

La taille des grains synthétisés du dérivé de MnO_2 ont été déterminées par l'analyseur à granulomètre laser (Cilas 1090). (La figure 19) la variation de la densité de population en fonction de la taille des grains, on observe que la taille moyenne des grains de du dérivé de MnO_2 synthétisé est de l'ordre de 20,16 μm .

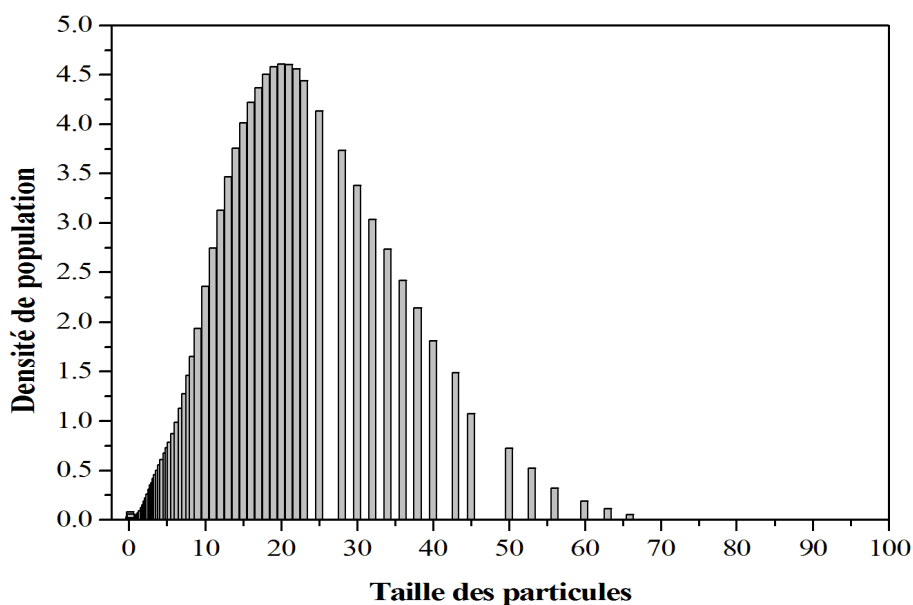


Figure 19. Courbe granulométrique du dérivé de MnO_2 synthétisé.

II.10. Traitement d'une eau usée par photocatalyse en présence du dérivé de MnO_2 :

Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé le dérivé de MnO_2 comme photocatalyseur, ou la dégradation des polluants organiques dans l'eau usée prélevé s'effectue en présence de la lumière visible et du matériau photocatalyseur en même temps. Les réactions photocatalytiques hétérogènes ont lieu à la surface du semi-conducteur les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et des mécanismes de la réaction photocatalytique.



Figure 20. Traitement d'une eau usée par photocatalyse

Le procédé de photocatalyse a été suivi par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) en fonction de la masse de du dérivé de MnO_2 . 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.

Nous avons mesuré les valeurs de DCO avec un en utilisant la courbe d'étalonnage de Cr^{+6} .

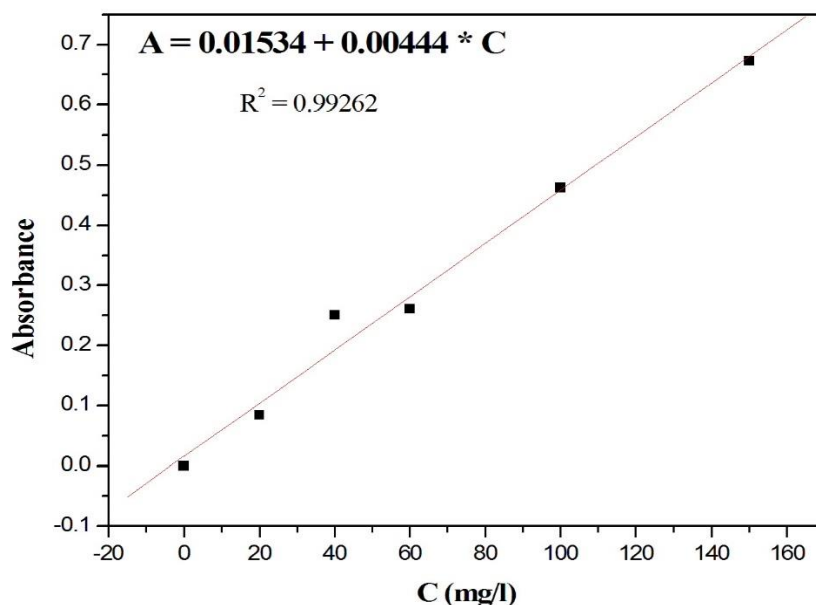


Figure 21. Courbe d'étalonnage Cr^{+6}

La diminution de la DCO s'explique par la dégradation des polluants organiques présents dans l'échantillon initial. Cette observation confirme l'activité photocatalytique efficace du matériau synthétisé. La présence du matériau photocatalyseur favorise les réactions de dégradation des composés organiques, ce qui conduit à la diminution significative de la DCO dans l'eau usée traitée.

Le mécanisme de dégradation de la matière organique dans le procédé de photocatalyse peut être expliqué de la manière suivante :

- **Activation par la lumière** : Le matériau photocatalyseur, tel que le dérivé de MnO_2 , absorbe la lumière, en particulier dans la région visible du spectre électromagnétique. Lorsque le matériau est exposé à la lumière, des électrons dans sa structure électronique sont excités vers des niveaux d'énergie supérieurs.

- **Formation de paires électron-trou** : L'excitation des électrons crée des paires électron-trou dans le matériau. Les électrons excités se déplacent vers la surface du matériau, laissant derrière eux des trous (lacunes électroniques) dans la structure.
- **Réactions redox** : Les électrons et les trous réactifs peuvent initier des réactions redox avec les espèces présentes dans l'eau usée. Les électrons réagissent avec les polluants organiques, tels que les composés organiques dissous, en transférant des électrons et en les réduisant. Cela conduit à la dégradation des polluants organiques en produits moins nocifs, tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O).
- **Réaction d'oxydation** : Les trous réactifs, en tant qu'agents oxydants puissants, peuvent réagir avec les espèces oxydables, telles que les ions hydroxyde (OH^-) et les molécules d'eau (H_2O), pour former des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Les radicaux hydroxyles sont très réactifs et peuvent attaquer les polluants organiques présents dans l'eau, provoquant leur oxydation et leur dégradation.

II.11. Analyse de pH, salinité, conductivité, turbidité et TDS

On observe le pH augmente avec l'augmentation de la masse du matériau du dérivé de MnO_2 , on doit savoir que le milieu basique est un milieu favorable pour la dégradation de la matière organique par le procédé de photocatalyse. Puisque on a certains matériaux photocatalyseurs, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), sont plus actifs en présence d'un milieu basique, la surface du matériau peut être mieux activée, ce qui favorise les réactions photocatalytiques. Aussi on dans un milieu basique, certains polluants organiques peuvent être ionisés ou avoir des groupes fonctionnels réactifs. Cela peut rendre les polluants organiques plus réactifs et plus faciles à dégrader lorsqu'ils entrent en contact avec les radicaux ou les espèces réactives générés par le matériau photocatalyseur.

Concernant les résultats de la salinité, conductivité, turbidité et TDS, on remarque clairement une diminution dans les valeurs de ces paramètre cette diminution est dû à l'élimination des polluants dans l'eau usée.

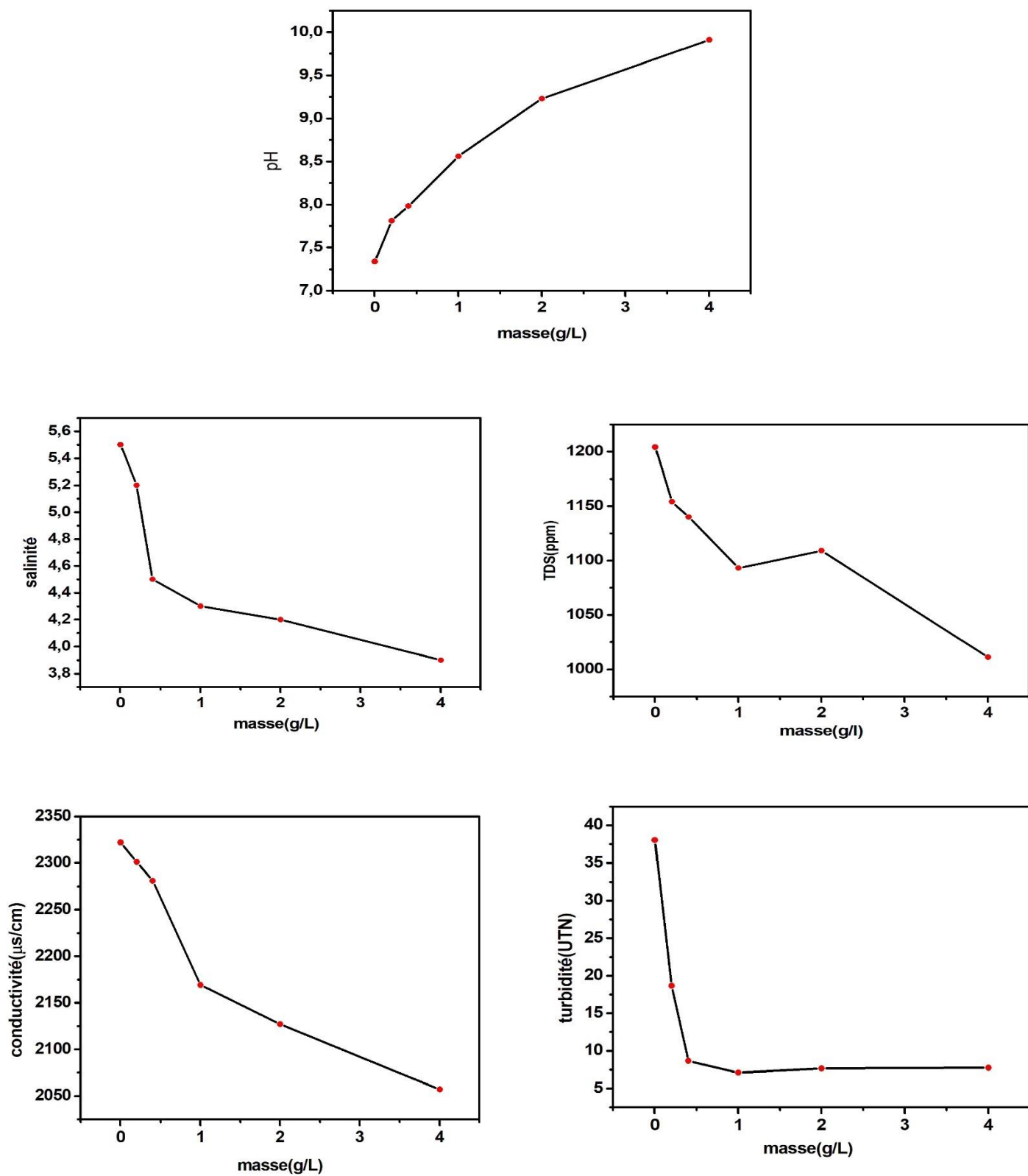


Figure 22. Évolution de pH, salinité, conductivité, turbidité et TDS après l'élimination des polluants par photocatalyse.

II.12. Traitement par d'autres procédé à la même masse optimale

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 du dérivé de MnO_2 . La photolyse directe consiste en l'irradiation d'une eau usée à l'entrée de la STEP en 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 la masse optimale de du dérivé de MnO_2 comme matériau photocatalyseur et en présence de la lumière visible. Test de soleil consiste à utiliser la masse optimale de du dérivé de MnO_2 comme matériau photocatalyseur et sous ensoleillement.



Figure 23. Test de soleil

Figure 24. Traitement d'une eau usée sous lumière de soleil.

On doit savoir que la photolyse est un processus de décomposition directe des substances chimiques sous l'effet de la lumière, tandis que, la photocatalyse. Le du dérivé de MnO_2 absorbe la lumière et génère des paires d'électrons et de trous d'électrons chargés. Ces charges peuvent interagir avec les molécules adsorbées à la surface du photocatalyseur, ce qui conduit à des réactions chimiques, telles que la dégradation des polluants ou la transformation des substances indésirables en produits plus sûrs.

Le résultats ders analyses montrent l'évolution des paramètres de DCO, DBO_5 et turbidité en dépendant des caractéristiques spécifiques de l'eau usée et le procédé de traitement (adsorption photocatalyse photolyse), ces essais d'analyses confirment l'efficacité du traitement par photocatalyse. On observe aussi, une grande quantité de la matière organique biodégradable a été éliminée.

CONCLUSION

Conclusion :

Dans cette étude, les eaux usées à l'entrée de la station d'épuration de SIDI AISSA ont été traitées par la technologie photocatalytique en utilisant le dérivé MnO_2 comme matériau photocatalyseur. Le rapport DCO/DBO_5 de 2,66 indique que cette eau usée est de type domestique et présente une charge organique biodégradable.

Les résultats de la photocatalyse utilisant le dérivé MnO_2 ont été très satisfaisants. La teneur en DCO a été réduite, le pH a augmenté durant le traitement par photocatalyse ce qui constitue un milieu favorable pour la dégradation de la matière organique les autres paramètres tels que, la MES, les TDS, la conductivité, la turbidité et la salinité ont également diminué.

En perspective, il est nécessaire de confirmer nos résultats par d'autres analyses, telles que le COT (Carbone Organique Total), le dosage des nitrates, des nitrites et des phosphates. De plus, des analyses microbiologiques seront également souhaitables.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. DUGNIOLLE, E., *L'assainissement des eaux résiduaires domestiques*. 1980.
2. Blanic, R. and J. Benneton, *Caractérisation d'effluents d'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome*. TSM. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural, 1989(11): p. 573-584.
3. Grosclaude, G., *L'eau: usage et polluants (The Water: Use and Pollutants)*. Edition INRA, Paris, 1999: p. 210.
4. Guergazi, S. and S. Achour, *effet de la désinfection par le chlore sur la pollution des eaux de surface de la région de Biskra*. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2011(9).
5. Edline, F., *L'épuration biologique des eaux résiduaires*. Ed. CEBEDOC, Paris, 306p, 1979.
6. Desjardins, R., *Le traitement des eaux*. 2^{ème} édition. Ed. de l'école polytechnique de Montréal, 1997.
7. AMIRA, K. and M. SABRINA, *Traitement d'une eau usée par les procédés de photocatalyse et électrophotocatalyse*. 2022.
8. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 51-59.
9. Atheba, G.P., *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé*. Université Paul Verlaine, 2009.
10. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau, 2009. **22**(4): p. 535-564.
11. Veniard, M., *La nomination des événements dans la presse. Essai de sémantique discursive*. 2013: Presses universitaires de Franche-Comté.
12. Wang, X. and Y. Dong. *Studies on the Preparation and Photocatalytic Performance of Bismuth Ferrite*. in *E3S Web of Conferences*. 2021. EDP Sciences.
13. Chen, B., et al., *Preparation of MoS₂/TiO₂ based nanocomposites for photocatalysis and rechargeable batteries: progress, challenges, and perspective*. Nanoscale, 2018. **10**(1): p. 34-68.
14. Huo, Q., et al., *CeO₂-modified MIL-101 (Fe) for photocatalysis extraction oxidation desulfurization of model oil under visible light irradiation*. Chemical Engineering Journal, 2021. **422**: p. 130036.
15. Ohtani, B., *Preparing articles on photocatalysis—beyond the illusions, misconceptions, and speculation*. Chemistry letters, 2008. **37**(3): p. 216-229.
16. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
17. Fessi, N., *Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering*. 2018, Université de Lyon; Université de Gabès (Tunisie).
18. Chatterjee, S., S. Sarkar, and S. Bhattacharyya, *Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994. **81**(3): p. 199-203.
19. Feng, S., J. Zhao, and Z. Zhu, *Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **150**(2): p. 116-120.
20. Amara, N., *Revêtements nano-composites nanofils de ZnO/nanoparticules destinés à l'éclairage à LEDs et à la photocatalyse*. 2020, Université Clermont Auvergne [2017-2020]; Université de Sfax (Tunisie).

21. Devipriya, S.P. and S. Yesodharan, *Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂*. Journal of Environmental Biology, 2010. **31**: p. 247-249.
22. Neppolian, B., et al., *Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts*. Journal of Environmental Science & Health Part A, 1999. **34**(9): p. 1829-1838.
23. Charef, F., *Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse*. 2018.
24. AICHAOUI, L. and W. MEGOURA, *Electrode modifiée par un polymère*. 2022, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
25. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. 2004: CRC press.
26. Leeper, G., *Factors affecting availability of inorganic nutrients in soils with special reference to micronutrient metals*. Annual Review of Plant Physiology, 1952. **3**(1): p. 1-16.
27. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibre électrochimiques 25°C*. Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
28. Schmit, F., *Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine*. 2014, Université Claude Bernard-Lyon I.
29. Hasija, V., et al., *Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation: a review*. Journal of hazardous materials, 2021. **413**: p. 125324.
30. Zuo, W., et al., *Degradation of organic pollutants by intimately coupling photocatalytic materials with microbes: a review*. Critical Reviews in Biotechnology, 2021. **41**(2): p. 273-299.
31. Gómez-Pastora, J., et al., *Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment*. Chemical Engineering Journal, 2017. **310**: p. 407-427.
32. Pal, A., et al., *Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle*. Environment international, 2014. **71**: p. 46-62.
33. Syafrudin, M., et al., *Pesticides in drinking water—a review*. International journal of environmental research and public health, 2021. **18**(2): p. 468.
34. Do, T.C.M.V., et al., *TiO₂ and Au-TiO₂ nanomaterials for rapid photocatalytic degradation of antibiotic residues in aquaculture wastewater*. Materials, 2019. **12**(15): p. 2434.
35. Jalloul, G., et al., *Antibiotics Contaminated Irrigation Water: An Overview on Its Impact on Edible Crops and Visible Light Active Titania as Potential Photocatalysts for Irrigation Water Treatment*. Frontiers in Environmental Science, 2021. **9**: p. 642.
36. Pandiyan, R., et al., *Ameliorative photocatalytic dye degradation of hydrothermally synthesized bimetallic Ag-Sn hybrid nanocomposite treated upon domestic wastewater under visible light irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 2022. **421**: p. 126734.
37. Qian, C., et al., *Facile preparation and highly efficient photodegradation performances of self-assembled Artemia eggshell-ZnO nanocomposites for wastewater treatment*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **610**: p. 125752.
38. Hasija, V., et al., *Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review*. Applied Materials Today, 2019. **15**: p. 494-524.
39. Yang, F., et al., *Applications of Metal-Organic Frameworks in Water Treatment: A Review*. Small, 2022. **18**(11): p. 2105715.
40. Koe, W.S., et al., *An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**: p. 2522-2565.

41. Kumar, A., et al., *Photochemical oxidative coupling of 2-naphthols using a hybrid reduced graphene oxide/manganese dioxide nanocomposite under visible-light irradiation*. ChemCatChem, 2018. **10**(8): p. 1844-1852.
42. Herrmann, J.-M., *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **216**(2-3): p. 85-93.
43. Djeghri, N., et al., *Photointeraction on the surface of titanium dioxide between oxygen and alkanes*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1974. **58**: p. 185-193.
44. Woo, O., et al., *Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: intermediates identification and toxicity testing*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(2-3): p. 1192-1199.
45. Lair, A., *Étude de la dégradation des hydrocarbures par photocatalyse*. 2007, Lyon 1.
46. Andersson, S. and A. Wadsley, *Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium*. Nature, 1966. **211**: p. 581-583.
47. Cromer, D.T. and K. Herrington, *The structures of anatase and rutile*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(18): p. 4708-4709.
48. Muszkat, L., L. Bir, and L. Feigelson, *Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters*. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 1995. **87**(1): p. 85-88.
49. Topalov, A., D. Molnar-Gabor, and J. Csanadi, *Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂*. Water Research, 1999. **33**(6): p. 1371-1376.
50. Zaleska, A., et al., *Photocatalytic degradation of lindane, p, p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment*. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2000. **135**(2-3): p. 213-220.
51. Danion, A., et al., *Malic acid photocatalytic degradation using a TiO₂-coated optical fiber reactor*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **190**(1): p. 135-140.
52. Abbot, V., et al., *A review on the physicochemical and biological applications of biosurfactants in biotechnology and pharmaceuticals*. Heliyon, 2022. **8**(8): p. e10149.
53. J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, D. Alarco'n, W. Gernjak, M.I. Maldonado, *Review of feasible solar energy applications to water processes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 1437–1445.
54. Malato, S., et al., *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl*. Solar energy materials and solar cells, 2000. **64**(1): p. 1-14.
55. Metahri, M.S., *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*. 2012, Université Mouloud Mammeri.
56. Aminot, A. and M. Chaussepied, *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. 1983.
57. Lévêque, C., *Quelles rivières pour demain?: réflexions sur l'écologie et la restauration des cours d'eau*. Quelles rivières pour demain?, 2016: p. 1-288.
58. Rodier, J., C. Geoffray, and L. Rodi, *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie*. 1984.
59. Medjahed, N. and D. Zerourou, *Suivi à court terme de l'évolution du pH, de la conductivité électrique et du taux de calcaire d'un sol sous culture de tomate industrielle irriguée par des eaux usées épurées*. 2021, Université Mouloud Mammeri.
60. Suschka, J. and E. Ferreira, *Activated sludge respirometric measurements*. Water research, 1986. **20**(2): p. 137-144.

Résumé

L'objectif principal de ce travail de fin d'étude est de traiter les eaux usées de la station d'épuration de SIDI AISSA en utilisant la technique de photocatalyse hétérogène. Cette technique est considérée comme prometteuse pour le traitement d'un large éventail de polluants organiques. Le nouveau matériau du dérivé MnO_2 est utilisé dans le processus de photocatalyse, et son efficacité dans le traitement des eaux usées est évaluée. Les résultats des analyses physico-chimiques et microbiologiques ont démontré une diminution des valeurs de ces paramètres, ce qui est attribuable à l'efficacité du traitement.

Mot clés : Dérivé MnO_2 - Photocatalyse – STEP SIDI AISSA – Eau usée

Abstract

The main objective of this end-of-study work is to treat wastewater from the Sidi Issa wastewater treatment plant using the heterogeneous photocatalytic technique. This technique is considered promising for the treatment of a wide range of organic pollutants. The new material MnO_2 derivative is employed in the photocatalysis process, and its effectiveness in wastewater treatment is being verified. The results of the physical-chemical and microbiological analyses demonstrated a decrease in the values of these parameters, which can be attributed to the effectiveness of the treatment.

Key words : MnO_2 - Photocatalysis – WWTP SIDI AISSA – Wastewater

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل في نهاية الدراسة هو معالجة المياه العادمة من محطة معالجة مياه الصرف الصحي بسيدي عيسى، باستخدام تقنية التحفيز الضوئي غير المتجانسة، وتعتبر هذه الأخيرة تقنية واعدة في معالجة عدد كبير من الملوثات العضوية. يتم استخدام مادة MnO_2 الجديدة في التحفيز الضوئي والتحقق من فعالية هذه المادة في معالجة المياه العادمة. أظهرت نتائج التحاليل الفيزيائية والكيميائية والمكروبيولوجية انخفاضاً في قيم هذه الخصائص، وهذا راجع إلى فعالية المعالجة.

الكلمات المفتاحية : MnO_2 - التحفيز الضوئي - محطة معالجة مياه الصرف الصحي بسيدي عيسى - مياه الصرف الصحي