

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP



**ECOLE DOCTORALE : PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA
TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR**

ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE

Année : 2019- N° Ordre : 130

THESE DE DOCTORAT UNIQUE

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement (GPE)

Présentée par

El Hadji Moussa DIOP

*Traitement des eaux usées industrielles contenant des
composés récalcitrants par photodégradation sur du
sable titanifère*

Soutenue le 20 Avril 2019 devant le jury composé de :

Présidente : Codou Guéye MAR DIOP

Rapporteurs : Kouassi Benjamin YAO

Mohamed Lamine GAYE

Examineur : Cheikh Tidiane MBAYE

Membre invité : Seydou NIANG

Directeur de thèse : Falilou Mbacké SAMBE

Professeur Titulaire des Universités

Professeur Titulaire INP-HB Yamoussoukro

Professeur Titulaire UCAD/FST

Professeur Assimilé UCAD/ESP

Maître de conférences UCAD/IFAN

Professeur Assimilé UCAD/ESP

Remerciements

Les travaux de recherches qui ont fait l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM) de l'Ecole Supérieure Polytechnique (ESP) à l'Université Cheikh Anta DIOP (UCAD), sous la direction de Monsieur Falilou Mbacké SAMBE, Professeur Assimilé.

Je rends d'abord grâce à DIEU qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions et je prie sur son noble prophète, Mouhammad (PSL) que la bénédiction d'ALLAH soit sur lui, sa famille, ses compagnons ainsi qu'à tous ses serviteurs.

Je tiens à remercier Monsieur Falilou Mbacké SAMBE qui a assuré la direction de cette thèse. Je le remercie aussi pour la confiance qu'il a sue me témoigner. Qu'il trouve ici ma reconnaissance et ma profonde gratitude. J'ai trouvé auprès de lui beaucoup de qualités telles que la compétence, la rigueur, la disponibilité et la sympathie.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Codou Guéye MAR DIOP pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, ses conseils et son amour pour la recherche scientifique.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Alpha Ousmane TOURE, Maître de conférences UCAD-ESP pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail. Il est pour moi un grand frère. Je le remercie surtout pour ses conseils, ses orientations, sa disponibilité et ses nombreuses et fructueuses corrections apportées au document et aux articles publiés.

Mes sincères remerciements vont également au Professeur **YAO Kouassi Benjamin**, au Professeur **Mohamed Lamine GAYE** et au Docteur **Seydou NIANG**, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs ainsi qu'à tous les membres du jury pour l'intérêt, le temps et les sacrifices consentis avec dévouement à l'examen de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de Monsieur Modou DIENG et de Mademoiselle Aminata HANNE du Laboratoire d'Analyses et d'Essais (LAE) pour l'aide aux analyses des échantillons, qu'ils soient assurés de mes sentiments de reconnaissance et de haute considération.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à tout le personnel du Département Génie Civil pour l'aide à la caractérisation granulométrique du sable titanifère et à l'accès aux données d'ensoleillement global du milieu lors des tests de photodégradation.

Je témoigne ma profonde gratitude à toute l'équipe de recherche du Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM) pour l'amitié qu'ils ont sue me témoigner en rendant cette période de thèse très agréable.

J'exprime à tous les membres de ma famille particulièrement à mon père Abdoulaye DIOP et à ma mère Maréme DIOP, ma profonde gratitude pour le soutien qu'ils ont apporté pendant mes études. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon affection.

Je ne saurais terminer sans pour autant remercier ma femme, Katy MBENGUE qui n'a jamais cessé de m'encourager. Je la remercie surtout pour sa compréhension, son soutien moral et son amour dans les moments de doutes et de découragement.

Merci à ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail !

Résumé

L'industrialisation et l'utilisation croissante de produits chimiques et médicamenteux sont aujourd'hui les causes d'une dissémination dans l'environnement aquatique d'importants polluants toxiques et récalcitrants. Cependant, l'élimination de ces derniers par les techniques de traitement classiques demeure inefficace. Actuellement, la solution alternative est l'utilisation des POA.

Ainsi, cette étude s'inscrit dans cette logique et vise à évaluer l'efficacité et l'applicabilité d'un nouveau procédé d'oxydation : la photodégradation solaire utilisant comme matériau semi-conducteur du sable titanifère. Ce dernier est un sous-produit de l'industrie du Zirconium et a une valeur commerciale très faible. L'activité photocatalytique de ce matériau et sa capacité d'adsorption ont été testées sur un insecticide (azadirachtine), un antibiotique (ofloxacin) et des effluents reconstitués d'une industrie de tabac. Des résultats concluants et satisfaisants ont été obtenus. Ces derniers ont montré que l'élimination de ces polluants est influencée par un certain nombre de paramètres. En effet, un pH compris entre 6 et 6,5 a permis d'avoir une meilleure dégradation des polluants. Des concentrations maximales en sable titanifère de 150, 160 et 320 g/L ont été retenues respectivement lors de l'élimination de l'azadirachtine, de l'antibiotique et de l'effluent de tabac. Dans ces conditions, les taux d'abattement sont respectivement 70, 71,42 et 60 % pour des concentrations initiales de 200 mg/L, 200 mg/L et 240 mg/L.

Mots clés : Photodégradation, sable titanifère, azadirachtine, ofloxacin, effluent de tabac.

Abstract

Industrialization and the increasing use of chemical and medicinal products are now the result of the dissemination in the aquatic environment an important toxic and recalcitrant pollutants. However, elimination of the latter by conventional treatment technics remains ineffective. Currently, the alternative solution is to use APO.

Thus, this study is in line with this logic and aims to evaluate the effectiveness and applicability of a novel oxidation process: solar photodegradation using titaniferous sand as a semiconductor material. The latter is a by-product in the Zirconium industry and has a very low commercial value. The photocatalytic activity of this material was applied to an insecticide (azadirachtine), an antibiotic (ofloxacin) and reconstituted effluents from a cigarette industry. Successful and satisfactory results were obtained. The latter have shown that the elimination of these pollutants is influenced by a certain number of parameters. Indeed, a pH between 6 and 6.5 allowed a better degradation of the pollutants. Maximum titaniferous sand concentrations of 150, 160 and 320 g / L were retained respectively for the elimination of azadirachtine, the antibiotic and the tobacco effluent. Under these conditions, the abatement rates are respectively 70, 71.42 and 60% for initial concentrations of 200 mg / L, 200 mg / L and 240 mg / L.

Keywords: Photodegradation, titaniferous sand, azadirachtine, ofloxacin, Tobacco effluent

Symboles et Abréviations

•OH: radical hydroxyle

AFNOR : Association Française de Normalisation

Alun : sulfate d'aluminium

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

C : Concentration en mg/L

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre en mg/L

C₀ : Concentration initiale du polluant en mg/L

Cu : Coefficient d'uniformité

D₁₀: Diamètre des mailles qui laisse passer 10 % de l'échantillon soumis à l'analyse (mm)

D₅₀: Diamètre moyen des particules en mm

D₆₀: Diamètre des mailles qui laisse passer 10 % de l'échantillon soumis à l'analyse (mm)

DBO₅: Demande Biochimique en Oxygène pour 5 jours en mg/L

DCO : Demande Chimique en Oxygène en mg/L

DCO₀ : Demande chimique en oxygène du polluant initialement en mg/L

DCO_e : Demande chimique en oxygène du polluant à l'équilibre en mg/L

DDT : Dichloro-diphényl-trichloroéthane

E_{ap}: Énergie d'activation apparente

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

K₁: constante de vitesse d'adsorption du substrat du modèle de pseudo premier ordre (min⁻¹)

K₂ : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

K_L : Constante de Langmuir

K_{LH} = constante de Langmuir-Hinshelwood

K_p : la constante de taux de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

L-H: Langmuir-Hinshelwood

MEST : Matières En Suspension Totales en mg/L

MON : Matières Organiques Naturelles

M_{STF}: Masse de sable titanifère

N : Azote en mg/L

NS05-061 : Norme Sénégalaise de rejets d'eaux usées

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

P : Phosphore en mg/L

PCB : Polychlorobiphényles

pH_{PZC}: pH Point Zéro Charge

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

Q= Capacité d'adsorption en mg/g

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre mg/g

Q_{max} : Capacité d'adsorption maximale en mg/g

Q_t: capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹)

T : température en °C

UV: ultraviolet

V= vitesse de dégradation photocatalytique

X : Charge polluante

θ: taux de recouvrement

λ: longueur d'onde en nm

ρ_{abs} : Masse volumique absolue en kg/m³

ρ_{app} : Masse volumique apparente en kg/m³

Φ: Ensoleillement global du milieu

Liste des Figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

<i>Figure I. 1 : Mécanisme de transport des pesticides dans l'environnement (Tellier, 2006)</i>	<i>9</i>
<i>Figure I. 2 : Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule (Bensadok, 2007).....</i>	<i>26</i>
<i>Figure I. 3 : Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation (Bensaïd, 2009)</i>	<i>27</i>
<i>Figure I. 4 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Bensaïd, 2009)</i>	<i>28</i>
<i>Figure I. 5 : Mécanisme et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation (Bensadok, 2007)</i>	<i>29</i>
<i>Figure I. 6 : Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO (Derradji, 2012)</i>	<i>31</i>
<i>Figure I. 7 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse sur le dioxyde de titane (Derradji, 2012)</i>	<i>45</i>
<i>Figure I. 8 : Structure cristalline des variétés Anatase et rutile (Becheikh, 2012)</i>	<i>46</i>
<i>Figure I. 9 : Influence de la température sur la vitesse de dégradation (J. -M. Herrmann 1995)</i>	<i>49</i>

Chapitre II : Matériel et Techniques Expérimentales

<i>Figure II. 1 : Echantillon de sable titanifère utilisé comme photocatalyseur</i>	<i>55</i>
<i>Figure II. 2 : Dispositif expérimental de l'analyse granulométrique</i>	<i>59</i>
<i>Figure II. 3 : Dispositif de détermination de la porosité totale (Etude de La Porosité et de La Perméabilité — , 2017).....</i>	<i>60</i>
<i>Figure II. 4 : Structure chimique de l'antibiotique (Ofloxacin) étudié.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure II. 5 : Formule Développée de l'Azadirachtine A.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure II. 6 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....</i>	<i>66</i>
<i>Figure II. 7 : Dispositif expérimental du JAR TEST (Technically Speaking: Jar Testing - WWT, 2017).....</i>	<i>68</i>

<i>Figure II. 8 : photoréacteur en Batch.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure II. 9 : Réacteur photocatalytique avec recirculation de polluant.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure II. 10 : Diagramme descriptif des étapes suivies pour la photodégradation des polluants.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure II. 11 : le pyranomètre.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure II. 12 : Turbidimètre HE9.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure II. 13 : Système de chauffage multipostes.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure II. 14 : Flacons DBO surmontés d'un oxymètre dans l'armoire d'incubation.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure II. 15 : pH-mètre de type «HANNA, HI 223 ».....</i>	<i>79</i>

Chapitre III : Photodégradation de l'azadirachtine technique sur le sable titanifère

<i>Figure III. 1 : Courbe granulométrique du sable titanifère.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure III. 2 : Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation ($C_0= 80 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$; $V=200 \text{ mL}$).....</i>	<i>85</i>
<i>Figure III. 3 : Influence du pH sur la dégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation ($M_{STF}=30\text{g}$, $C_0=80\text{mg/L}$; $V=200 \text{ mL}$).....</i>	<i>86</i>
<i>Figure III. 4 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation de l'azadirachtine ($\text{pH}=6$; $M_{STF}=30\text{g}$; $V=200 \text{ mL}$).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure III. 5 : Linéarisation de la cinétique de dégradation de l'azadirachtine par le modèle Langmuir-Hinshelwood.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure III. 6 : Influence du débit sur la dégradation photocatalytique de l'azadirachtine ($M_{STF}=225\text{g}$; $V_s=1,5\text{L}$; $C_0=200\text{mg/L}$; $\text{pH}=6$).....</i>	<i>90</i>
<i>Figure III. 7 : Influence de la masse de sable sur la dégradation de l'azadirachtine (débit=$0,3\text{L/minute}$; $V_s=1,5\text{L}$; $C_0=200\text{mg/L}$; $\text{pH}=6$).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure III. 8 : Etude de l'influence de l'oxygène de l'air sur la dégradation de l'azadirachtine (débit=$0,3\text{L/minute}$; $V_s=1,5\text{L}$; $C_0=200\text{mg/L}$; $\text{pH}=6$).....</i>	<i>92</i>

Figure III. 9 : Influence de l'ensoleillement sur l'abattement de la DCO (débit = 0,3L/minute ; $M_{STF}=225g$; $V_s=1,5L$; $C_0=200mg/L$; $pH=6$.)..... 94

Figure III. 10 : Évolution de l'abattement de la DCO en fonction de l'ensoleillement global (entre 154 et 234W/m²) (débit=0,3L/minute ; $M_{STF} = 225g$; $V_s=1,5L$; $C_0=200mg/L$; $pH=6$.)..... 94

Figure III. 11 : Évolution de l'abattement de la DCO en fonction de l'ensoleillement global (entre 234 et 354W/m²) (débit=0,3L/minute ; $M_{STF}=225g$; $v=1,5L$; $C_0=200mg/L$)..... 95

Chapitre IV : Adsorption et photodégradation d'un antibiotique fluoroquinolone (ofloxacin) sur le sable titanifère.

Figure IV. 1 : Cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère ($DCO_0=201,6 mg/L$; $pH=7,5$; $M_{STF}=70 g$; $T=24 °C$; $V=250 mL$) 99

Figure IV. 2 : Linéarisation selon le modèle du pseudo premier ordre 100

Figure IV. 3 : Linéarisation selon le modèle du pseudo second ordre..... 100

Figure IV. 4 : Linéarisation selon le modèle de la diffusion intraparticulaire 101

Figure IV. 5 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du sable titanifère : ($DCO_0=201,6 mg/L$; $pH=7,5$; $T=24 °C$; $V=250 mL$; $t=100 min$)..... 102

Figure IV. 6 : Capacité d'adsorption en ofloxacin en fonction du pH ($DCO_0=201,6 mg/L$; $M_{STF} = 40 g$; $T=24 °C$; $V=250 mL$; $t=100 min$)..... 103

Figure IV. 7 : Isotherme de Henry 104

Figure IV. 8 : Isotherme de Langmuir..... 104

Figure IV. 9 : Isotherme de Freundlich..... 105

Figure IV. 10 : Rendement épuratoire de l'ofloxacin en fonction du temps d'irradiation ($DCO_0=201,6 mg/L$; $M_{STF} = 160 g$; $V=1 L$; $pH= 6,5$) 106

Figure IV. 11 : Evolution du pH de l'eau épurée au cours de la photodégradation de l'ofloxacin ($DCO_0=201,6 mg/L$; $M_{STF} = 160 g$; $V=1 L$; $pH= 6,5$)..... 107

Chapitre V : Couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable titanifère pour le traitement des effluents de tabac.

<i>Figure V. 1 : Abattement de la turbidité et des MES en fonction du taux de coagulant ($V=100$ mL ; $pH=6,5$; $T=29$ °C)</i>	<i>111</i>
<i>Figure V. 2 : Influence du taux de coagulant sur le pH final de l'eau épurée</i>	<i>112</i>
<i>Figure V. 3 : Abattement de la turbidité et des MES en fonction du pH initial de l'effluent ($V=100$ mL ; $pH=6,5$; Taux de coagulant=$350,4$ mg/L)</i>	<i>113</i>
<i>Figure V. 4 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO en fonction du temps d'irradiation pour deux concentrations d'effluent de tabac ($M_{STF} = 70$ g ; $V = 250$ mL ; $pH = 6$).....</i>	<i>114</i>
<i>Figure V. 5 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO de l'effluent en fonction du temps d'irradiation pour différentes masses de sable ($V=250$mL ; $C_0=240$ mg/L ; $pH=6$).....</i>	<i>115</i>
<i>Figure V. 6 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO de l'effluent en fonction du temps d'irradiation pour différentes quantités de H_2O_2 ($M_{STF} = 80$ g ; $V=250$mL ; $C_0=240$ mg/L ; $pH=6$).....</i>	<i>116</i>

Liste des Tableaux :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

<i>Tableau I. 1 : contaminants des eaux usées et leurs sources, d'après (Sancey, 2011).....</i>	<i>10</i>
<i>Tableau I. 2 : Les isothermes d'adsorption.....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau I. 3 : Modèles de cinétiques d'adsorption</i>	<i>24</i>
<i>Tableau I. 4 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer.....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau I. 5 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau I. 6 : Paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....</i>	<i>51</i>

Chapitre II : Matériel et Techniques Expérimentales

<i>Tableau II. 1 : Les ouvertures des mailles des tamis utilisés.....</i>	<i>57</i>
<i>Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'ofloxacin.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau II. 3 : Description de l'azadirachtine technique.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau II. 4 : Caractéristiques des effluents de cigarettes</i>	<i>65</i>
<i>Tableau II. 5 : Facteur de conversion de la DBO₅ en fonction du volume de prise.....</i>	<i>76</i>

Chapitre III : Photodégradation de l'azadirachtine technique sur le sable titanifère

<i>Tableau III. 1 : Paramètres granulométriques du sable titanifère.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau III. 2 : Certaines propriétés physiques du sable titanifère</i>	<i>83</i>
<i>Tableau III. 3 : Composition chimique du sable titanifère à 58 % de TiO₂.....</i>	<i>83</i>
<i>Tableau III. 4 : Constantes de vitesse apparente de l'Azadirachtine pour différentes concentrations</i>	<i>89</i>
<i>Tableau III. 5 : Résultats du système sans aération</i>	<i>93</i>

Tableau III. 6 : Résultats du système avec aération 93

Chapitre IV : Adsorption et photodégradation d'un antibiotique fluoroquinolone (ofloxacin) sur le sable titanifère.

Tableau IV. 1 : Constantes cinétiques des modèles du premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable 101

Tableau IV. 2 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère. 105

Chapitre V : Couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable titanifère pour le traitement des effluents de tabac.

Tableau V. 1 : Caractéristiques des effluents de tabac après coagulation décantation 114

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Symboles et Abréviations.....	v
Liste des Figures.....	v
Liste des Tableaux :	ix
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	5
I.1 Généralités sur les eaux usées.....	6
I.1.1 Les eaux usées pluviales.....	6
I.1.2 Les eaux usées domestiques.....	6
I.1.3 Les eaux usées agricoles.....	7
I.1.3.1 La volatilisation.....	7
I.1.3.2 Le ruissellement et le lessivage.....	7
I.1.3.3 La dérive par le vent.....	8
I.1.4 Les eaux usées industrielles.....	9
I.2 Pollution des eaux.....	10
I.3 Réglementation Sénégalaise des eaux usées.....	13
I.4 Techniques de traitement des eaux usées industrielles.....	16
I.4.1 Les méthodes non destructives.....	16

I.4.1.1 L'adsorption.....	16
<i>I.4.1.1.1 Types d'adsorption.....</i>	17
<i>I.4.1.1.1.1 Adsorption physique.....</i>	17
<i>I.4.1.1.1.2 Adsorption chimique</i>	17
<i>I.4.1.1.2 Différents types d'adsorbants</i>	17
<i>I.4.1.1.3 Isothermes d'adsorption</i>	18
<i>I.4.1.1.3.1 Le modèle de Henry</i>	19
<i>I.4.1.1.3.2 Modèle de Langmuir</i>	19
<i>I.4.1.1.3.3 Modèle de Freundlich</i>	20
<i>I.4.1.1.4. Cinétiques d'adsorption</i>	21
<i>I.4.1.1.4.1 La cinétique du pseudo premier ordre</i>	21
<i>I.4.1.1.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre</i>	22
<i>I.4.1.1.4.3 Le modèle de la diffusion intraparticulaire</i>	23
I.4.1.2 Les techniques membranaires.....	24
I.4.1.3 La coagulation/floculation	25
<i>I.4.1.3.1 Processus de la coagulation</i>	25
<i>I.4.1.3.1.1 Compression de la double couche.....</i>	25
<i>I.4.1.3.1.2 Adsorption et neutralisation des charges.....</i>	27
<i>I.4.1.3.1.3 Emprisonnement des particules dans un précipité.....</i>	27
<i>I.4.1.3.1.4 Adsorption et pontage</i>	27
<i>I.4.1.3.2 Les coagulants utilisés</i>	28
I.4.2 Les méthodes destructives	30
I.4.2.1 Le traitement biologique	30
I.4.2.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée :	31
<i>I.4.2.2.1 Réactivités des radicaux hydroxyles</i>	33

I.4.2.2.2 Les principaux Procédés d'Oxydation Avancée	34
I.4.2.2.2.1 Procédés photochimiques homogènes.....	34
I.4.2.2.2.1.1 Photolyse H ₂ O ₂ /UV.....	34
I.4.2.2.2.1.2 Procédés basés sur l'ozonation.....	36
I.4.2.2.2.1.2.1 Procédé O ₃ /UV.....	36
I.4.2.2.2.1.2.2 Photo-peroxonation O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	36
I.4.2.2.2.1.3 Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	37
I.4.2.2.2.1.3.1 Le procédé photo-Fenton UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	37
I.4.2.2.2.1.3.2 Le procédé Electro-Fento	39
I.4.2.2.2.2 Procédés photochimiques hétérogènes.....	40
I.4.3 Étude comparative des différentes méthodes de traitement	40
I.5 La photodégradation	42
I.5.1 Généralités	42
I.5.2 Principe et mécanisme de la photodégradation.....	43
I.5.3 Généralités sur le dioxyde de titane	45
I.5.4. Le sable titanifère :.....	46
I.5.5 Facteurs influençant la photodégradation	47
I.5.5.1 Influence du pH.....	47
I.5.5.2 Influence de la température.....	48
I.5.5.3 Influence de la concentration initiale en polluant	49
I.5.5.4 Influence de la concentration en photocatalyseur	51
I.5.5.5 Influence de la longueur d'onde.....	52
I.5.5.6 Influence des accepteurs d'électrons.....	52
I.6 Conclusion Bibliographique	53
Chapitre II : Matériel et Techniques Expérimentales	54

II.1 Introduction	55
II.2 Caractérisation granulométrique du sable titanifère	55
II.2.1 Le sable titanifère	55
II.2.2 Traitement du sable	56
II.2.3 Matériel nécessaire pour l'analyse granulométrique	57
II.2.4 Protocole de l'analyse granulométrique	57
II.2.4.1 But de l'essai	57
II.2.4.2 Description de l'essai	58
II.2.5 Détermination de certaines caractéristiques physiques du sable titanifère	59
II.2.5.1 Masse volumique absolue et masse volumique apparente.....	59
II.2.5.2 Détermination de la porosité.....	60
II.2.5.3 Détermination de la surface spécifique.....	61
II.3 Polluants et Produits chimiques.....	62
II.3.1 L'antibiotique ofloxacin	62
II.3.2 L'azadirachtine technique.....	63
II.3.3 Les effluents de l'industrie du tabac	64
II.3.3.1 La génération d'eaux usées de l'industrie.....	64
II.3.3.2 Mode et fréquence d'échantillonnage.....	64
II.3.3.3 Caractéristiques des effluents de cigarettes	65
II.3.4 Le coagulant	65
II.4 Les Dispositifs expérimentaux	66

II.4.1 Dispositif expérimental de l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère (58 % de TiO ₂).....	66
II.4.2 Dispositif de coagulation chimique	67
II.4.3 Les réacteurs photocatalytiques.....	68
II.4.3.1 Le réacteur photocatalytique en batch	68
II.4.3.2 Réacteur photocatalytique avec recirculation de polluant	69
II.4.3.3 Déroulement des expériences en photodégradation.....	70
II.4.3.4 Suivi de l'évolution de la dégradation photocatalytique des polluants en présence de sable titanifère	71
II.4.3.5 L'appareil de mesure de l'ensoleillement global du milieu.....	72
II.5 Les techniques analytiques	72
II.5.1 La turbidité	72
II.5.2 La demande chimique en oxygène (DCO)	73
II.5.4 La demande Biochimique en oxygène (DBO ₅)	75
II.5.5 Les matières En Suspension Totales (MEST)	77
II.5.6 L'Azote.....	78
II.5.7 Le phosphore	78
II.5.8 Mesure du pH :	79
Chapitre III : Photodégradation de l'azadirachtine technique sur le sable titanifère.....	80
III.1 Caractérisation du sable titanifère	81
III.1.1 Analyse granulométrique	81
III.1.2 Analyse par Diffraction aux rayons X.....	83

III.2 Photodégradation de l'azadirachtine technique par le sable titanifère	83
III.2.1 Introduction	83
III.2.2 Dégradation photocatalytique dans le Photoréacteur Batch	84
III.2.2.1 Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation	84
III.2.2.2 Influence du pH initial de la solution d'azadirachtine.....	85
III.2.2.3 Influence de la concentration initiale de la solution d'azadirachtine	86
III.2.2.4 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique : modèle de Langmuir-Hinshelwood	87
III.2.3 Dégradation photocatalytique de l'azadirachtine dans un réacteur tubulaire avec recirculation.....	89
III.2.3.1 Influence du débit de recirculation.....	90
III.2.3.2 Influence de la masse de sable	91
III.2.3.3 Influence de l'oxygène de l'air.....	91
III.2.3.4 Influence de l'ensoleillement sur la dégradation de l'azadirachtine	93
III.2.4. Conclusion.....	96
Chapitre IV : Adsorption photodégradation d'un antibiotique fluoroquinolone (ofloxacin) sur le sable titanifère	97
IV.1 Introduction.....	98
IV.2 Cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère.....	99
IV.3 Influence de la quantité de sable titanifère sur l'adsorption de l'ofloxacin	101
IV.4 Influence du pH initial de la solution d'ofloxacin sur son adsorption	102
IV.5 Les isothermes d'adsorption	103
IV.6 Etude de la dégradation photocatalytique de l'ofloxacin sur le sable	105

IV.7 Conclusion	107
Chapitre V : Couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable titanifère pour le traitement des effluents de tabac	109
V.1 Introduction	110
V.2 Résultats des tests de Coagulation Chimique.....	111
V.2.1 Influence de la dose de coagulant.....	111
V.2.2 Influence du pH.....	112
V.3 Résultats des tests de photodégradation sur le sable titanifère	114
V.3.1 Influence de la concentration initiale en polluant.....	114
V.3.2 Influence de la masse du sable titanifère (M_{STF})	115
V.3.3 Influence de l'eau oxygénée	116
V.4. Conclusion.....	117
Conclusion Générale et Perspectives	118
Références Bibliographiques.....	122
Publications et Communications.....	140

Introduction Générale

Depuis quelques décennies, les rejets industriels se sont considérablement accrus au Sénégal. Or, sans prétraitement ou traitement, ces eaux usées industrielles constituent une problématique environnementale. En effet, elles sont chargées de polluants émergents réfractaires et toxiques et peuvent entraîner la dégradation de biotopes terrestres et marins (Zaviska et al., 2009). La baie de Hann (Dakar) est l'un des exemples typiques de l'effet de la pollution industrielle sur le milieu marin.

Ces constats ont emmené les autorités Sénégalaises à tenir un conseil interministériel sur la baie de Hann en 2001 et à élaborer un plan d'action pour la réhabilitation de la baie avec comme objectif majeur l'assainissement des rejets liquides industriels et domestiques. Ainsi, à l'instar de la communauté internationale, le gouvernement du Sénégal s'est doté d'un arsenal juridique. Alors, pour mieux répondre aux exigences réglementaires en matière de rejets de déchets liquides, les entreprises doivent gérer de façon écologique et efficace les eaux usées qu'elles génèrent. Ceci dans le but de préserver l'environnement, les ressources naturelles et les conditions de vie des populations. Et pour ce faire, il faut élaborer, développer, modéliser et valoriser une filière de traitement des eaux usées industrielles avant leurs rejets dans l'environnement. Donc, le défi majeur est de trouver une méthode efficace permettant de traiter les effluents industriels.

Plusieurs techniques de traitement conventionnelles ont été proposées ces dernières années pour l'élimination des polluants dans les eaux usées industrielles. Il s'agit notamment de procédés biologiques et de procédés physico-chimiques comme la nanofiltration, l'adsorption, la coagulation, la floculation et l'oxydation chimique par des agents oxydants tels que le chlore, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène etc. Toutefois, ces polluants industriels sont souvent réfractaires à ces méthodes de traitement conventionnelles (Gómez et al., 2007); (Klavarioti et al., 2009). En outre, les procédés biologiques sont par exemple inhibés par la toxicité de la pollution (Borja et al., 1997). De plus, les procédés physico-chimiques ne résolvent pas le problème car ils ne font que déplacer la pollution d'une phase à une autre, ce qui nécessiterait des investissements supplémentaires.

C'est ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour pour apporter leur solution. Ces derniers reposent sur la génération dans le milieu aqueux d'entités chimiques très réactives, les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) (Oxydant le plus puissant que l'on puisse utiliser en phase aqueuse) (Alalm et al., 2017). Ils peuvent décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels

que CO₂ et H₂O ((De la Cruz et al., 2013) ; (Prieto-Rodríguez et al., 2013)). Au sein des POA, la photodégradation, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour le traitement des polluants présents dans les effluents. Ce procédé consiste en une combinaison d'une source de lumière ultraviolette (de longueurs d'onde $\lambda < 400$ nm) avec du dioxyde de titane. Ce dernier a été caractérisé par ces remarquables propriétés d'adsorption et photocatalytiques.

Ainsi, les excellentes propriétés et utilisations du dioxyde de titane nous ont incité à utiliser du sable titanifère (ilménite). Ce dernier est un résidu de traitement lors de l'extraction du zirconium dans une industrie minière installée au Sénégal. Il fait partie des principaux composés du sable noir et est considéré comme le constituant ayant la plus faible valeur commerciale. Il est très disponible et bon marché comparé au dioxyde de titane anatase habituellement employé en dégradation photocatalytique. Donc, il serait vraiment un intéressant semi-conducteur pour l'élimination des polluants présents dans les eaux usées. De plus, l'utilisation du système sable titanifère et rayonnement ultraviolet pour le traitement de l'eau n'a pas encore connu un essor. Toutefois, le sable titanifère a été utilisé dans les travaux de (R. Aba-aaki et al., 2014) comme massif filtrant pour la dépollution de l'eau.

De ce fait, le but de cette thèse, est d'étudier l'élimination de polluants organiques dans les eaux par photodégradation en utilisant comme semi-conducteur du sable titanifère. L'avantage de ce procédé est la possibilité d'utiliser la lumière solaire comme source d'irradiation ((Berberidou et al., 2017) ; (Saien et al., 2011)). En outre, dans un contexte à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique dans l'eau serait un atout.

Les tests de photodégradation ont été réalisés de façon discontinue dans un réacteur batch et dans un réacteur tubulaire avec recirculation du fluide.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique décrit d'abord la problématique de la contamination des eaux par les polluants. Ensuite, cette partie est suivie d'une présentation des différentes méthodes de traitement des polluants industriels. Ces techniques de traitement ont été comparées du point de vue de leurs efficacités, de leurs coûts et de leurs facilités de mise en œuvre.

Le deuxième chapitre présente les produits et le matériel utilisés pour réaliser cette étude, par exemple, les réactifs, les polluants, les semi-conducteurs (sable titanifère et dioxyde de titane anatase), les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques analytiques employées. Les modes opératoires appliqués pour l'élimination des polluants des eaux et la caractérisation granulométrique du sable titanifère y sont aussi décrits.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats d'études sur la caractérisation granulométrique du sable titanifère et la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse d'un insecticide, l'azadirachtine technique, sur le sable. La photodégradation de l'insecticide a été réalisée d'une part dans un réacteur batch et d'autre part dans un réacteur tubulaire avec recirculation de la solution. Un certain nombre de paramètres opératoires sont optimisés.

Dans le quatrième chapitre, nous avons d'abord étudié et optimisé l'adsorption d'un antibiotique fluoroquinolone, ofloxacine, sur le sable titanifère. En effet, l'adsorption du polluant à la surface du semi-conducteur (le sable titanifère) est l'étape initiale qui précède l'activité photocatalytique. Ensuite, le rendement d'élimination de l'antibiotique a été amélioré par photodégradation.

Enfin, le cinquième chapitre a fait l'objet d'une étude sur un couplage de façon discontinue entre la coagulation chimique et la photodégradation pour le traitement des effluents d'une industrie de cigarettes. La coagulation chimique a été utilisée comme prétraitement afin d'améliorer la clarté de l'effluent pour qu'il ait une bonne pénétration de la lumière lors du traitement par photodégradation.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Généralités sur les eaux usées

Les eaux usées sont des eaux altérées par l'activité humaine suite à des usages domestiques, industriels, artisanaux, agricoles et autres. Ainsi, nous distinguons généralement quatre grandes catégories d'eaux usées suivant leur provenance : les eaux usées pluviales ou de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées, les eaux usées domestiques, les eaux usées agricoles et les eaux usées industrielles.

I.1.1 Les eaux usées pluviales

Elles sont constituées de l'ensemble des eaux rejetées pendant un événement pluvieux. L'origine des polluants contenus dans ces eaux est multiple. En effet, au contact avec l'air, elles se chargent d'impuretés (absorption de fumées industrielles), puis, en ruisselant, les eaux lavent les supports sur lesquels elles s'écoulent et se chargent de résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus, métaux lourds...). Ce qui fait que les concentrations en polluants sont très variables et peuvent être très importantes. Toutefois, 90 % de sa charge polluante est sous forme solide et non, dissoute (Sancey, 2011). Du fait des volumes en jeu, les masses rejetées constituent une source majeure d'apport de polluants aux milieux aquatiques superficiels et souterrains et peuvent entraîner une dégradation des cours d'eau (Chocat et al., 2007).

I.1.2 Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques proviennent essentiellement des différents usages domestiques de l'eau. Elles représentent une pollution organique et sont souvent considérées, à tort ou à raison, comme biodégradables et donc ayant peu d'impact sur l'environnement (Sancey, 2011). Elles se subdivisent en eaux vannes et en eaux ménagères.

- Les eaux vannes font référence aux rejets des toilettes chargés de sous-produits de la digestion tels que les matières fécales, urinaires, organiques, azotées etc.
- Les eaux ménagères sont issues des baignoires, lavabos, éviers, machines à laver. Elles sont chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. En général, ces eaux ne font l'objet d'aucun prétraitement et sont directement envoyées dans les stations d'épuration. Toutefois, certains polluants chimiques, plus

ou moins persistants, comme les résidus médicamenteux, cosmétiques ou encore les produits de traitement des eaux de piscines peuvent s'y retrouver (Sancey, 2011).

I.1.3 Les eaux usées agricoles

L'agriculture moderne est devenue une source essentielle de la pollution des eaux et des sols. En effet, les agriculteurs utilisent d'importants produits agrochimiques comme, des insecticides, des herbicides, des fongicides, des fertilisants et des produits vétérinaires. Ces derniers sont responsables de rejet d'importants polluants organiques ou inorganiques dans les eaux de surface ou souterraines. L'impact de ces rejets de pesticide sur l'environnement est devenu une réalité manifeste et une menace sérieuse pour les espèces, les communautés ou les écosystèmes entiers (Adam et al., 2010). Les risques potentiels liés à l'utilisation des pesticides sont un sujet controversé.

Il a été estimé que 2,5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes indésirables ciblés ou qu'ils ingèrent est minime. La plupart des chercheurs l'évaluent à moins de 0,3%, ce qui veut dire que 99,7 % des substances déversées s'en vont «ailleurs» (Pimentel, 1995) et se retrouvent sur l'environnement. En effet, les matières actives phytosanitaires sont appliquées le plus souvent sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol. Ces dernières peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbées par des plantes ou des organismes du sol ou rester dans le sol (Sinfort et al., 2009).

I.1.3.1 La volatilisation

C'est l'une des causes principales de fuites de pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux (Leistra et al., 2008) . Les pesticides vont se retrouver sous forme de vapeurs dans l'air. La volatilisation du pesticide à partir des surfaces traitées est principalement fonction de la chaleur, de la pression de vapeur associée au pesticide et de l'humidité relative (Tellier, 2006).

I.1.3.2 Le ruissellement et le lessivage

Les pesticides peuvent aussi être transportés par les phénomènes de ruissellement (pesticide sous forme dissoute ou lié à des particules de sols) et de lessivage. En effet, une fraction

importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltrer pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines (Gerecke et al., 2001). Les caractéristiques physicochimiques propres à chacun des pesticides telles que la persistance, l'adsorption, la pression de vapeur et la solubilité du pesticide influencent sa tendance à quitter la zone cible. Les caractéristiques du sol et de la nappe d'eau souterraine, les précipitations, le travail du sol, les méthodes d'application, les pratiques culturales et le choix du pesticide jouent également un rôle important sur les pertes de pesticides par ruissellement et lessivage.

1.1.3.3 La dérive par le vent

Ce phénomène est essentiellement lié au mode d'application. En effet, lors de l'application, les pesticides peuvent être transportés par l'air et se retrouvent hors de la zone cible (Lebeau et al., 2011) . Le phénomène de la dérive est influencé, entre autres, par la taille des gouttelettes pulvérisées, la vitesse du vent, le type d'équipement utilisé et la hauteur de la pulvérisation. Certains pesticides moins sujets à la photodégradation peuvent être transportés sur de grandes distances. Par la suite, ces résidus de pesticides sous forme gazeuse peuvent être soustraits de l'atmosphère par condensation et retourner dans l'eau ou sur le sol par l'effet des précipitations ou par le dépôt de fines particules solides (Tellier, 2006). D'une manière générale, une fois dispersés dans l'environnement, certains pesticides peuvent être dégradés par la lumière ou les micro-organismes, tandis que d'autres persistent et peuvent s'accumuler ou se transformer en d'autres contaminants parfois plus à risque que le produit d'origine et par conséquent, causent des nuisances sur l'environnement. Les mécanismes de transport des pesticides dans l'environnement sont donnés par **figure I.1**.

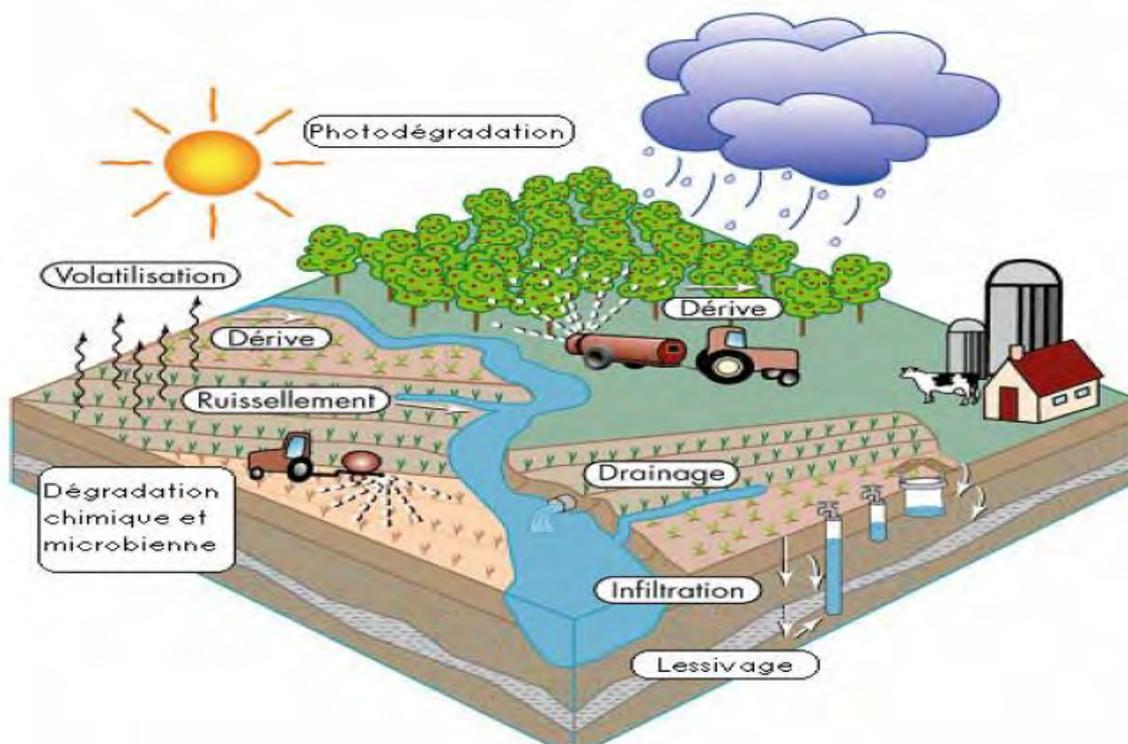


Figure I. 1 : Mécanisme de transport des pesticides dans l'environnement (Tellier, 2006)

I.1.4 Les eaux usées industrielles

Bien que la production industrielle apporte des produits, des services et des emplois à l'économie mais elle constitue une importante source de pollution organique et toxique des eaux. Les eaux usées industrielles sont variées et leurs caractéristiques diffèrent d'une industrie à une autre. En plus d'être chargées de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des produits toxiques, des micropolluants organiques, des métaux lourds, des solvants, des hydrocarbures etc (Lakhdari, 2011). Ainsi, contrairement aux autres types d'eaux, les eaux usées industrielles sont difficiles à traiter car elles sont de nature et de composition extrêmement variables. Le traitement des eaux usées industrielles est devenu l'une des préoccupations majeures pour de nombreuses industries. En général, ce sont les eaux de fabrication qui sont à l'origine des difficultés les plus importantes. En effet, certaines eaux usées (bains de traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de pollution, alors que d'autres comme celles du secteur agro-alimentaire (laiterie, sucrerie...) sont, certes fortement chargées, mais facilement biodégradables, et donc valorisables.

I.2 Pollution des eaux

Selon le code de l'environnement du Sénégal, la pollution des eaux est définie comme étant l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatiques, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux (MIZI, 2006). L'Humanité, pour satisfaire ses besoins sans cesse en matière d'alimentation et de santé, a synthétisé de façon volontaire toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ces activités menées sont à l'origine de la génération d'importants polluants dans l'environnement.

Par exemple, l'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux ou organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. Il a été estimé que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120 000 molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde (Bliefert and Perraud, 2008).

Le **tableau I.1** donne divers contaminants des eaux ainsi que leurs sources.

Tableau I. 1 : contaminants des eaux usées et leurs sources, d'après (Sancey, 2011)

Contaminants	Source (s)
solides en suspension	domestique, industries
matières organiques biodégradables	domestique, industries
matières organiques réfractaires	Industries
métaux lourds	industries, mines
résidus de pesticide	secteur agricole
Nutriments	domestique, industries, secteur agricole
solides dissous inorganiques	domestique, industries
organismes pathogènes	Domestique

Pour mieux choisir le procédé adéquat pour l'élimination des matières polluantes, les eaux usées doivent subir une caractérisation par plusieurs paramètres physico-chimiques et biologiques.

- **Les Matières En Suspension Totales (MEST)**

Elles sont exprimées en mg/L et représentent l'ensemble des matières non dissoutes contenues dans l'eau. Les MEST comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Leur abondance réduit la pénétration de la lumière d'où une baisse de l'activité photosynthétique et favorise le colmatage des branchies des poissons provoquant ainsi leur mort par asphyxie (MIZI, 2006).

- **La Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

Elle est exprimée en mg d'oxygène par litre et mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières oxydables de l'effluent. Ces matières organiques seront transformées en gaz carbonique (CO_2) et en eau (H_2O). Une élévation de sa teneur dans les rejets entraîne une diminution de la photosynthèse et une consommation de l'oxygène dissous dans l'eau au détriment des êtres vivants aquatiques aérobies (MIZI, 2006).

- **La Demande Biologique en Oxygène (DBO₅)**

Elle est exprimée en mg d'oxygène par litre et mesure la quantité de matières organiques biodégradables présentes dans l'eau. Plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour mesurer ce paramètre, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de cinq jours : c'est la DBO₅, demande biochimique en oxygène sur cinq jours.

- **L'azote**

Elle peut se présenter sous plusieurs formes dans l'eau usée. On a :

- L'azote organique où l'azote se retrouve dans des molécules avec de l'hydrogène, du carbone, et du phosphore ;
- L'azote ammoniacal où l'azote est sous forme d'ammoniac dissous dans l'eau (NH_3) ou sous forme d'ion ammoniacal (NH_4^+) ;
- Les nitrates NO_3^- (qui sont une forme stable de l'azote dans la nature) ou les nitrites NO_2

Sa présence dans les eaux, peut entraîner une mortalité importante des poissons.

- **Le phosphore**

Il est sous forme organique ou sous forme minérale (HPO_4^{2-} -orthophosphate, ou polyphosphate). Sa forte présence favorise la prolifération des algues, comme les cyanobactéries qui sont toxiques pour le règne animal (Giani et al., 2005) , et du plancton entraînant la tendance du milieu vers l'anoxie, condition favorable au développement des organismes anaérobies : c'est l'eutrophisation.

- **Le pH**

Le pH (potentiel d'hydrogène) mesure l'activité chimique des ions H^+ sur une échelle de 0 à 14 et rend compte sur l'acidité ou la basicité d'une solution. Sa valeur doit être comprise entre 6 et 9 lors du rejet des eaux usées dans un milieu naturel. Ainsi, une modification importante de cette valeur peut entraîner un déséquilibre physico-chimique du milieu récepteur (Belghyti et al., 2009).

- **La température**

Certains rejets industriels (eaux de refroidissement) ont tendance à avoir des températures élevées qui peuvent affecter le milieu récepteur. En effet, l'élévation de la température dans les eaux peut entraîner (Stumm and Morgan, 2012) :

- Une baisse sensible de la teneur en oxygène dissous surtout si le milieu aquatique est chargé de matières organiques ;
- Une augmentation de la toxicité de certaines substances. Par exemple, la toxicité du cyanure de potassium est multipliée par deux pour un accroissement thermique de 10°C ;
- Une réduction de la résistance des animaux et une multiplication des agents pathogènes (Arrignon, 1998).

- **Les micropolluants :**

Beaucoup de substances de synthèse telles que des résidus de médicaments, des produits de soins corporels, des détergents et des pesticides, des plastifiants, des hydrocarbures etc sont couramment utilisées et évacuées avec les eaux usées.

Ces molécules, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités, d'où leur appellation de « micropolluants » (Margot and Magnet, 2011).

Les concentrations mesurées sont en général très faibles, excédant rarement quelques dizaines de nanogrammes par litre. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins, de nombreux travaux montrent qu'à faibles concentrations, certains micropolluants auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec, notamment, des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques et la santé humaine (Choubert et al., 2013).

D'une manière générale, la pollution des eaux constitue une véritable menace pour l'environnement et pour la santé même des hommes. C'est ce qui a amené la communauté internationale à se doter d'un arsenal juridique dont l'objectif est de protéger l'environnement contre les nuisances causées par les rejets sauvages.

I.3 Réglementation Sénégalaise des eaux usées

Le code de l'assainissement impose (Loi N° 2009-24 Du 8 Juillet 2009 Portant Code de l'Assainissement | Ordre Des Avocats Du Sénégal, 2017), dans son article L52, le déversement des eaux usées industrielles dans l'égout public si celui-ci est situé à moins de 60 m de l'entreprise. Toutefois, les effluents à rejeter doivent être conformes aux dispositions légales fixées par la norme NS05-061 (Norme Sénégalaise: NS 05-061, 2001). Cette norme précise les valeurs limites pour le raccordement à une station d'épuration et les rejets d'eaux épurées en milieu naturel.

Ainsi, lorsque le flux maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 15 kg/j de MEST ou 15 kg/j de DBO₅ ou 45 kg/j de DCO, les valeurs limites imposées à l'effluent à la sortie de l'installation avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne peuvent dépasser :

- **MEST** : 600 mg/L ;
- **DB0₅** : 800 mg/L ;
- **DCO** : 2 000 mg /L ;
- **Azote total (exprimé en N)** : 150 mg/L ;
- **pH** : 6 – 9 ;
- **Température** : 30°C.

Pour les micropolluants minéraux et organiques, les valeurs limites suivantes sont tolérées :

- **indice phénols** 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j ;
- **phénols** 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5g/j ;
- **chrome hexavalent** 0,2 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j ;
- **cyanures** 0,2 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j ;
- **arsenic et composés (en As)** 0,3 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j ;
- **chrome (en Cr3)** 1 mg/L si le rejet dépasse 10 g/j ;
- **hydrocarbures totaux** 15 mg/L si le rejet dépasse 150 g/j ;
- **fluor et composés (en F)** 25 mg/L si le rejet dépasse 250 g/j.

De plus, l'article L72 précise que les rejets des eaux traitées en milieu naturel, doivent obéir aux normes en vigueur (norme NS05-061). Ainsi, les valeurs limites suivantes sont autorisées :

- **Matières en Suspension Totales (MEST)** : 50 mg/L
- **DBO₅ (sur effluent non décanté)** :
 - 80 mg/L si le flux journalier maximal autorisé n'excède pas 30 kg/j;
 - 40 mg/L au-delà.
- **DCO (sur effluent non décanté)** :
 - 200 mg/L si le flux journalier maximal autorisé n'excède pas 100 kg/j;
 - 100 mg/L au-delà.

Toutefois, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation, lorsqu'il existe une valeur limite exprimée en flux spécifique de pollution.

- **Azote** (azote total comprenant l'azote organique, l'azote ammoniacal, l'azote oxydé) : 30 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal est égal ou supérieur à 50 kg/jour.

Néanmoins, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 80 % pour l'azote pour les installations nouvelles et 70 % pour les installations modifiées.

- **Phosphore (phosphore total)** : 10 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 15 kg/jour.

Cependant, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation.

Ainsi, toute entreprise qui enfreigne la norme doit verser une redevance sur la base de la charge polluante (X en mg/l). La redevance est égale à 180 FCFA/ kg de charge polluante. La relation suivante permet d'estimer X :

$$X = (MEST - 50) + \frac{[(DCO-200)+2(DBO_5-80)]}{3} \quad (I-1)$$

La charge polluante totale annuelle, exprimée en kg, est calculée en utilisant la relation ci-dessous :

$$C_p = 365XQ_v \quad (I-2)$$

Avec C_p charge polluante annuelle ; Q_v débit volumique journalier de l'effluent.

On obtient le montant de la redevance en multipliant la charge polluante trouvée par 180 FCFA.

Par ailleurs l'article L80 du code l'assainissement interdit le dépotage dans les déposables de :

- substances nocives ;
- déchets industriels.

Ainsi, pour être en conformité avec ces dispositifs réglementaires, les entreprises doivent mener les actions suivantes :

- économies d'eaux process ;
- réduction des rejets d'eaux usées par un recyclage systématique ;
- recherche de technologies appropriées pour le traitement des eaux usées ;
- réutilisation des eaux traitées.

Le troisième volet est le plus délicat car les effluents industriels contiennent souvent des composés toxiques spécifiques à l'activité considérée. De ce fait, il n'existe pas une méthode unique pour traiter l'ensemble des eaux résiduaires industrielles. Ainsi, nous allons dans les paragraphes suivants exposer quelques techniques de traitement des eaux usées.

I.4 Techniques de traitement des eaux usées industrielles

Pour répondre aux attentes des objectifs du millénaire pour le développement en matière d'assainissement, les industriels doivent veiller au respect et à la protection de l'environnement dans un contexte de développement durable en respectant les normes de rejets. De ce fait, les rejets liquides doivent subir un traitement adéquat avant tout déversement dans le milieu récepteur.

Les méthodes de traitement que nous avons trouvées dans la littérature peuvent être classées en deux catégories :

- Les méthodes non destructives comprenant, l'adsorption sur du charbon actif, les techniques membranaires et la coagulation/floculation ;
- Les méthodes destructives qui englobent le traitement biologique et les procédés d'oxydation avancée.

I.4.1 Les méthodes non destructives

I.4.1.1 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbats viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz,

ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Ainsi, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

1.4.1.1.1 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption.

1.4.1.1.1.1 Adsorption physique

C'est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du soluté et celles de la substance adsorbée. Les forces impliquées sont de type Van-der-Waals ou électrostatiques et donc relativement faibles. Elle est facilement réversible.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes ou à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbant dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

1.4.1.1.1.2 Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbant. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Dans les liquides, l'adsorption chimique joue un rôle déterminant dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes). Ces propriétés sont mises à profit dans l'industrie des détergents. Les forces de liaison sont nettement supérieures aux forces de Van-der-Waals. Elles sont irréversibles ou difficilement réversibles.

1.4.1.1.2 Différents types d'adsorbants

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant ainsi quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants industriels les plus courants utilisés sont les suivants :

- les charbons actifs ;
- les gels de silice ;
- les alumines activées ;
- les argiles activées ;
- les zéolites.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels (Gourouza et al., 2013). Le charbon actif est un excellent adsorbant ; sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables (Jribi et al., 2017). Toutefois, ces applications sont plus nombreuses dans le domaine du traitement des eaux de surface notamment pour l'élimination des traces de matières organiques et plus particulièrement des pesticides. La bibliographie révèle aussi une grande importance donnée à l'étape d'adsorption à la surface du dioxyde de titane aussi bien pour les composés organiques que pour les métaux lourds ((BEKKOUCHE, 2012) ; (Yao Li et al., 2016) ; (Ahmad et al., 2017) ; (López-Muñoz et al., 2017)).

1.4.1.1.3 Isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption représentent la variation de la quantité (**Q_e**) adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre (**C_e**) du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe **Q_e = f(C_e)** représente l'isotherme d'adsorption. Elle est employée pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbats sur des adsorbants en mg.g⁻¹ ou mmol.g⁻¹. Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat (le polluant étudié) en solution aqueuse et un adsorbant (le sable titanifère dans notre cas). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (**C_e**, **Q_e**). Ces données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles

mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

Plusieurs modèles sont utilisés et parfois développés dans la littérature pour représenter ces isothermes d'adsorption. Toutefois, dans le cadre de l'adsorption de polluants organiques en milieu souterrain, les isothermes d'adsorption de Henry, de Langmuir et de Freundlich restent les plus utilisées. En effet, elles permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat (Langmuir, 1918).

1.4.1.1.3.1 Le modèle de Henry

Ce modèle prédit qu'à faibles concentrations, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration à l'équilibre.

$$Q_e = K_d \cdot C_e \quad (\text{I-3})$$

Où K_d représente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution. Il est la pente de l'isotherme linéaire et est d'autant plus élevé que le solide a une forte affinité pour la molécule étudiée. Ce modèle de description de l'adsorption est ainsi souvent retenu en raison de sa simplicité (Ndong et al., 2009).

Il doit être valable pour tous types de systèmes adsorbant-adsorbat dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le **domaine de Henry**. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également (Liang-Ming SUN, 2003).

1.4.1.1.3.2 Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir (Liang-Ming SUN et al, 2003) :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I-4})$$

Avec :

Q_{\max} : Teneur maximale dans l'adsorbant (mg.g^{-1}), et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

K_L : Constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité d'adsorption maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption (Langmuir, 1918).

La linéarisation de cette équation conduit à la suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{I-5})$$

La représentation de $1/Q_e = f(1/C_e)$ permet de déterminer graphiquement les valeurs des constantes Q_{\max} et K_L .

1.4.1.1.3.3 Modèle de Freundlich

Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec des possibilités d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{I-6})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) en fonction de celles de la concentration à l'équilibre (C_e):

$$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_f + n \text{Log} C_e \quad (\text{I-7})$$

K_f : constante de Freundlich ($\text{m}^3.\text{g}^{-1}$) est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus K_f est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.

n : une constante empirique qui dépend du système (adsorbant/molécule) étudié ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (T, pH...). Elle est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant. Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de

penne **n** mais elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir (Al Mardini, 2008).

Les trois modèles sont récapitulés dans le **tableau I. 2**. C'est en traçant ces graphiques qu'on découvrira laquelle des isothermes convient le mieux au phénomène étudié. La démarche est donc purement empirique.

Tableau I. 2 : Les isothermes d'adsorption

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé courbe
HENRY	$Q_e = K_d \cdot C_e$	$Q_e = K_d \cdot C_e$	$Q_e = f(C_e)$
LANGMUIR	$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$	$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
FREUNDLICH	$Q_e = K_f \cdot C_e^n$	$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_f + n \text{Log} C_e$	$\text{Log} Q_e = f(\text{log} C_e)$

1.4.1.1.4. Cinétiques d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de la quantité d'adsorbant utilisée et des conditions opératoires. Les lois précédentes se rapportent aux états d'équilibre c'est-à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour la concentration à l'équilibre si on laisse tout le temps aux processus d'adsorption de se dérouler jusqu'à leur fin.

L'étude cinétique est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme d'adsorption. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour étudier le mécanisme d'adsorption (Ndong et al., 2009).

1.4.1.1.4.1 La cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle du premier ordre ou modèle de Lagergren a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. Il nécessite de connaître au préalable la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle a été appliqué dans plusieurs systèmes liquide-solide et notamment dans l'adsorption de composés organiques ((D. Chen et al., 2011) ; (Alver and Metin, 2012)).

Le modèle de Lagergren s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)^\alpha \quad (\text{I-8})$$

Avec :

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}) ;

K_1 : constante de vitesse d'adsorption du substrat du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

t : le temps du processus d'adsorption ;

α : ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_1 à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées.

Après intégration l'équation (I-8) devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 \cdot t + \ln Q_e \quad (\text{I-9})$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle pourraient être obtenus en traçant la droite $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$. Ainsi, $-K_1$ serait la pente de cette droite et $\ln(Q_e)$, l'ordonnée à l'origine.

1.4.1.1.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre, basé sur l'hypothèse que l'adsorption chimique ou chimisorption est l'un des facteurs qui contrôle la cinétique de l'adsorption ((Gourouza et al., 2013) ; (Ho and McKay, 1999)) a pour équation:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I-10})$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \quad (\text{I-11})$$

Où

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

1.4.1.1.4.3 Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de la diffusion intraparticulaire est proposé par Weber et Morris (Weber and Morris, 1963). Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_p \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad \text{(I-12)}$$

Où K_p , la constante de taux de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

Les différents modèles des cinétiques d'adsorption sont récapitulés dans le **tableau I. 3**.

Tableau I. 3 : Modèles de cinétiques d'adsorption

Modèles	Équations linéarisées	Courbe Tracée
Premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 \cdot t + \ln Q_e$	$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = f(t)$
Pseudo second ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t$	$t/Q_t = f(t)$
Diffusion intraparticulaire	$Q_t = K_p \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$	$Q_t = f(t^{1/2})$

Malgré ses très bonnes performances, l'adsorption ne résout pas le problème. En effet, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide et elle nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

1.4.1.2 Les techniques membranaires

Les membranes sont des macromolécules ayant une structure poreuse. Ainsi, en fonction de la taille des pores, on peut déduire quatre types de procédés membranaires :

- L'osmose inverse : taille des pores < 0.001 μm ;
- La nanofiltration : taille des pores comprise entre 0.001 et 0.008 μm ;
- L'ultrafiltration : taille des pores comprise entre 0.003 et 0.1 μm ;
- La microfiltration : taille des pores > 0.05 μm .

Compte tenu de la taille des molécules à séparer, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les techniques les plus adaptées pour la rétention des matières organiques (Balannec et al., 2005) ; (Nataraj et al., 2006), mais l'osmose inverse reste la plus répandue (Vourch et al., 2008) . Ces techniques membranaires ne sont performantes que pour de faibles valeurs de DCO. En effet, pour des effluents concentrés, il y'aurait un encrassement important des membranes bien qu'il existe de plus en plus de méthodes pour résoudre ce phénomène.

Il faut noter que ces techniques membranaires présentent certains inconvénients dans leurs applications car elles nécessitent une autre opération de traitement des solutions concentrées obtenues. Alors que les coûts de traitement du retentât sont très importants comparés à ceux de l'effluent original (Derradji, 2012).

1.4.1.3 La coagulation/floculation

La coagulation chimique est une des opérations physico-chimiques les plus utilisées pour la dépollution des eaux usées aussi bien domestiques qu'industrielles. C'est un processus qui élimine une grande partie des polluants des effluents notamment les particules colloïdales, les micropolluants associés aux MEST, certains métaux lourds ... grâce à leur déstabilisation chimique (Adamczyk, 2003). Elle consiste à l'injection et à la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent, Al(III) ou Fe(III), qui déstabilise les particules colloïdales qui sont dotées d'une grande stabilité et d'une vitesse de sédimentation extrêmement faible. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération (Desjardins, 1997). Les flocons ainsi formés, sont séparés de l'effluent par décantation, flottation et/ou filtration.

1.4.1.3.1 Processus de la coagulation

Pour provoquer l'agglutination des particules colloïdales afin d'en faire des flocons pour faciliter leur sédimentation, il est nécessaire de vaincre l'énergie d'interaction qui existe entre les particules. On distingue ainsi quatre mécanismes de base pour la déstabilisation de ces dernières (Benefield et al., 1982) :

- compression de la double couche (coagulation électrostatique) ;
- adsorption et neutralisation des charges ;
- emprisonnement des particules dans un précipité ;
- adsorption et pontage.

1.4.1.3.1.1 Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Tout comme le potentiel électrostatique, le potentiel de répulsion chute plus rapidement en fonction de la distance lorsque la force ionique est élevée. Il existe également un potentiel d'attraction, ou force d'attraction (E_a), entre les particules. Ces forces, appelées force de Van Der Waals, dépendent des atomes qui constituent les particules et de la densité de ces dernières. Contrairement aux forces de répulsion, les forces de Van Der Waals ne sont pas affectées par les caractéristiques de la solution.

La **figure I.2** illustre la variation de ces différents potentiels en fonction de la distance.

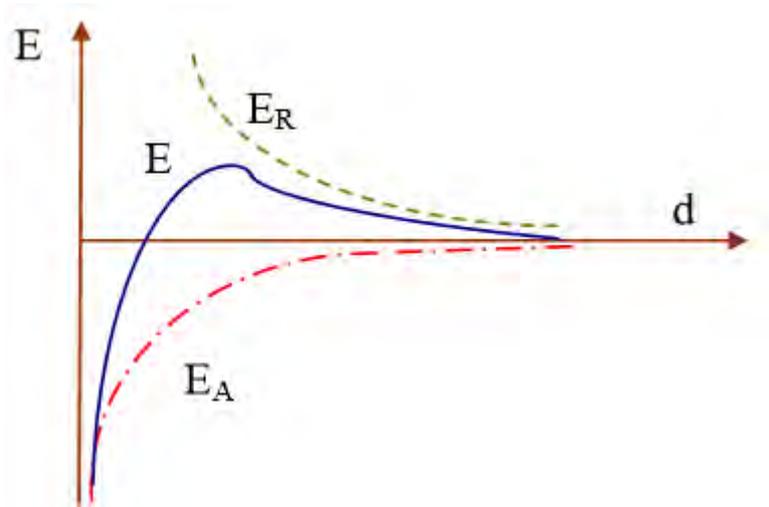


Figure I. 2 : Energie d’interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule (Bensadok, 2007)

Pour réduire le potentiel de répulsion, on peut augmenter la force ionique par ajout d’un électrolyte dans la solution. En effet, l’addition de l’électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsives de la double couche au sein du colloïde, entraînant une réduction de la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de van der Waals de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules (Assaad, 2006).

L'épaisseur du nuage ionique entourant les particules est donnée par la formule de

Debye-Huckel par la relation suivante :

$$\delta = \frac{0.31}{\sqrt{\sum CZ^2}} \quad (\text{I-13})$$

C : concentration molaire de chaque espèce ;

Z : valence de l'ion.

On remarque que plus Z augmente, plus δ diminue et qu'ainsi un ion trivalent ou divalent aura plus d'effet qu'un ion monovalent. Ceci explique que les ions Al^{3+} et Fe^{3+} auront plus d'impact sur la coagulation que les ions Ca^{2+} et Na^+ . Toutefois, la théorie de la double couche

n'explique pas le phénomène de restabilisation des particules lorsqu'on augmente la quantité de coagulant (Desjardins, 1997).

1.4.1.3.1.2 Adsorption et neutralisation des charges

Certains ions de charge opposée à celle de la particule peuvent ainsi réagir à sa surface, se complexer avec des atomes de sa structure et réduire la charge superficielle nette à zéro. Les ions métalliques hydrolysables d'aluminium et du fer opèrent de cette manière en formant un précipité floconneux pouvant s'adsorber à la surface des particules colloïdales en diminuant leur potentiel de surface (Bensaïd, 2009). Par contre, une surdose du coagulant peut résulter en une adsorption trop importante d'ions et inverser la charge des particules. Les colloïdes seraient ainsi restabilisés (Achak et al., 2008).

1.4.1.3.1.3 Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou FeCl_3 sont ajoutées dans une suspension colloïdale, il se forme des précipités nommés floc ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$) à pH neutre ou acide. Ces floes entrent en contact avec les particules de charge négative et les emprisonnent. L'ensemble est entraîné lors de la décantation.

La figure ci-dessous illustre ce mécanisme :

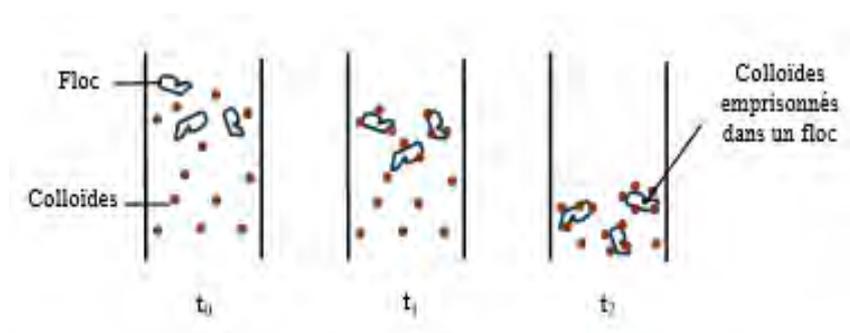


Figure I. 3 : Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation (Bensaïd, 2009)

1.4.1.3.1.4 Adsorption et pontage

Les polymères, qu'ils soient cationiques ou anioniques, sont caractérisés par leur grande masse moléculaire et, de plus, ont de multiples charges électriques tout au long de leurs

chaînes atomiques. Ce qui leur confère une capacité de déstabilisation des colloïdes (Benefield et al., 1982).

Les molécules des polymères, très longues, contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. Dans ce cas, le phénomène est décrit par la formation des ponts entre les particules colloïdales par l'intermédiaire des molécules des polymères (*Figure I.4*). Cependant, il peut y avoir *restabilisation* de la suspension. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale (Assaad, 2006).

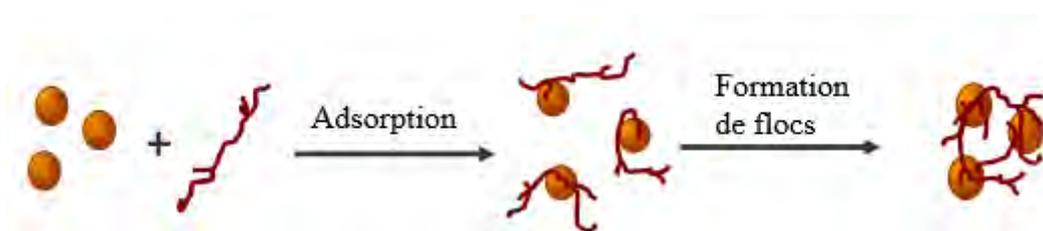


Figure I. 4 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Bensaïd, 2009)

1.4.1.3.2 Les coagulants utilisés

L'efficacité de la déstabilisation d'une suspension colloïdale pour une bonne clarification dépend en grande partie du choix du coagulant. En effet, il existe plusieurs types de coagulants mais les plus utilisés sont les sels métalliques (à base d'aluminium et de fer).

Néanmoins, les sels métalliques de fer présentent un inconvénient majeur, car leur utilisation à des doses élevées donne une coloration de rouille à l'eau traitée. Le tableau en dessous présente certains dérivés de sels d'aluminium et de fer.

Tableau I. 4 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formule chimique
Sulfate d'aluminium (alun)	$Al_3(SO_4)_3$	Chlorure de fer	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	Al_3Cl	Sulfate de ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$
Aluminate de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation. Par exemple, l'hydrolyse de l'alun se traduit par la

formation d'espèces différentes susceptibles d'intervenir dans la coagulation. Ces espèces interviennent selon différents mécanismes représentés dans la **figure I.5**.

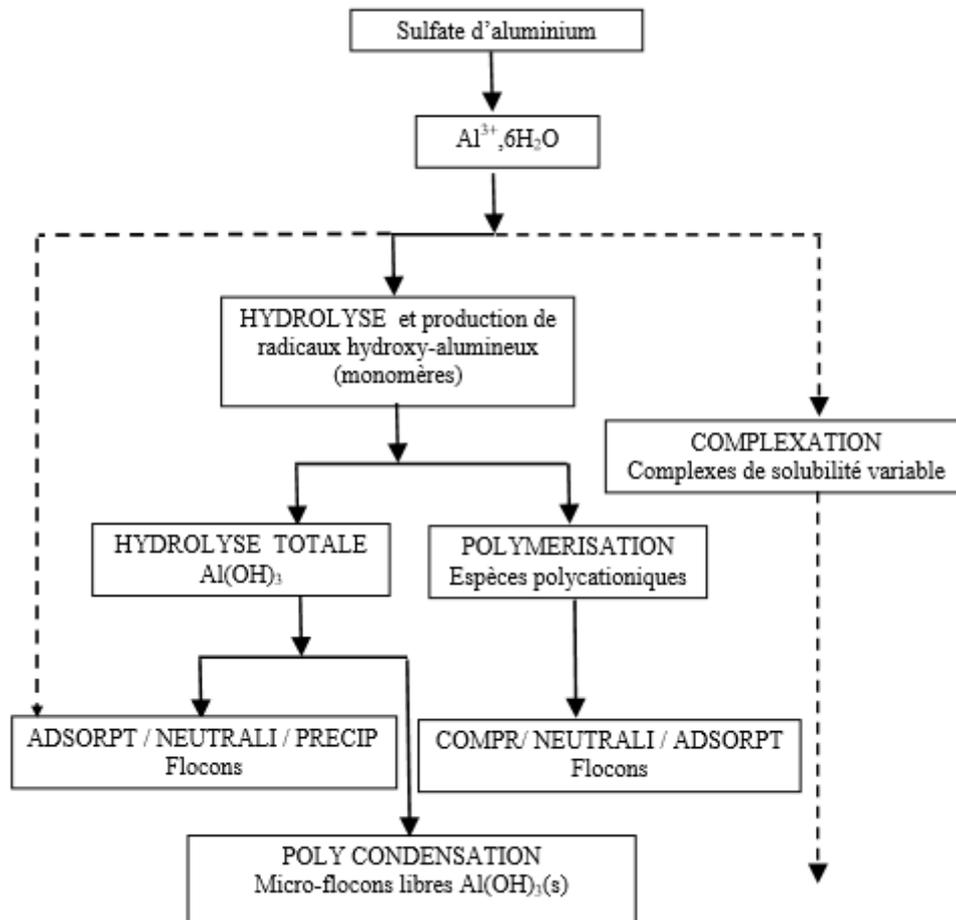


Figure I. 5 : Mécanisme et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de la coagulation (Bensadok, 2007)

Ce schéma décrit 4 (quatre) différents mécanismes de la coagulation. En effet, l'hydrolyse de l'alun permet de former des radicaux hydroxy-alumineux (monomères) qui à leur tour forment le précipité Al(OH)_3 ou des espèces poly-cationiques. Ces derniers agissent sur les particules colloïdales par compression, neutralisation et adsorption ce qui permet la formation de flocons. La formation de précipités Al(OH)_3 , voie principale en coagulation, implique des doses élevées d'alun et favorise l'emprisonnement des particules dans un précipité. Parallèlement à la formation de radicaux hydroxy-alumineux, il y a complexation avec des ligands contenus dans l'eau s'ils sont en quantité suffisante. Le degré de complexation varie en fonction du pH. La complexation avec des ligands expliquerait, dans plusieurs cas, la présence d'aluminium résiduel dans l'eau décantée.

Cependant, malgré ses bonnes performances, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue d'une valorisation. Toutefois, il est peut être utilisé comme prétraitement pour la dépollution des eaux usées chargées de MES ou de particules colloïdales. La coagulation chimique peut aussi être couplée avec les POA pour un traitement plus efficace des effluents chargés de MEST.

I.4.2 Les méthodes destructives

I.4.2.1 Le traitement biologique

La dégradation des polluants organiques est en général, effectuée dans des réacteurs aérobies. Les microorganismes sont mis en contact avec les composés à dégrader qu'ils utilisent comme seule source de carbone et d'énergie. La dégradation des polluants s'accompagne d'un développement de la biomasse dans le milieu réactionnel et d'une transformation totale ou partielle des polluants.

La méthode est difficile à mettre en œuvre car le principal obstacle est de trouver une flore microbienne capable de détruire les composés xénobiotiques (pesticides et autres). La méthode biologique est communément utilisée pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Si cette technique est adaptée à un grand nombre de polluants organiques, elle n'est pas toujours applicable pour les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité des composés récalcitrants (Min et al., 2004). Il faut aussi noter que les méthodes de traitement biologique génèrent des quantités de boues biologiques très importantes qui vont nécessiter d'autres traitements. De plus, la biodégradation n'est favorable que pour des eaux usées présentant un rapport $DBO_5/DCO > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0,2. Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro (Bliefert and Perraud, 2008). Ce qui est d'ailleurs le cas pour la plupart des effluents industriels.

Cependant, un couplage entre les méthodes physico-chimiques et biologiques pourrait être envisagé. En effet, les méthodes physico-chimiques réduisent l'écotoxicité de l'effluent, en détruisant les structures moléculaires persistantes afin de générer de nouveaux effluents

facilement biodégradables. Par conséquent, le traitement pourra être achevé par l'utilisation de méthode biologique. Cette technique a été mise en œuvre par plusieurs auteurs (Oller et al., 2011) ; (Farré et al., 2006).

Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et dans les conditions normales de pression.

Il faut signaler que seuls les rejets avec des valeurs de DCO inférieures ou égales à 5 g /L peuvent être traitées par les POA. En effet, pour de fortes concentrations en DCO, ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène. Cependant, lorsque la pollution devient très importante, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables (**voir figure I. 6**).

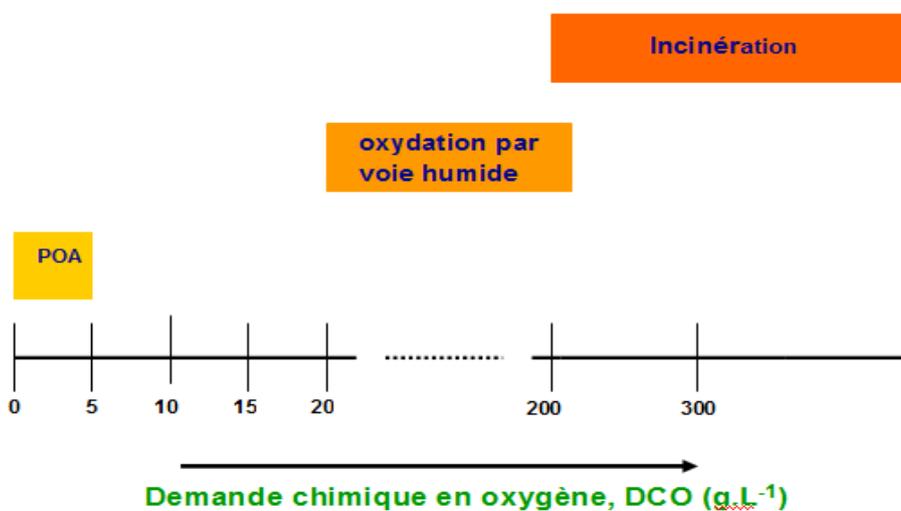


Figure I. 6 : Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO (Derradji, 2012)

1.4.2.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée :

C'est pour remédier à la non efficacité des procédés décrits ci-dessus (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, concentration de la pollution par les procédés de séparation non dégradants (physiques), coût de traitement élevé et délais d'attente importants pour l'incinération et une toxicité de plus

en plus accrue des nouveaux produits) pour le traitement des eaux contenant des composés récalcitrants, que les procédés d'oxydation avancée ont vu le jour.

Ces derniers sont à l'heure actuelle les techniques de traitement des eaux usées industrielles les plus prometteuses. En effet, Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles ($HO\cdot$) qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels Cl_2 , ClO_2 , O_3 , CO_2 ou H_2O (de Morais and Zamora, 2005) ; (Chergui–Bouafia and Alloune, 2007).

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $HO\cdot$.

Les POA offrent de nombreux avantages, en comparaison avec les autres procédés :

- efficacité de traitement ;
- production catalytique de l'entité oxydante ($HO\cdot$) ;
- minéralisation des polluants ;
- pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement ;
- capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.

Les POA présentent également un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire (Oller et al., 2007) ; (Velo-Gala et al., 2017) , ou encore le spectre visible de la lumière (Y. Chen et al., 2004).

Toutefois, un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, parce qu'ils demandent une forte énergie électrique (mise en service des lampes UV). Ainsi, l'application de l'irradiation solaire réduirait dans certains cas les coûts.

1.4.2.2.1 Réactivités des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des espèces présentant le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène. Ils sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis à vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens (Becheikh, 2012).

Espèces transitoires omniprésentes dans la nature, les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois mécanismes réactionnels :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

Cette réaction mène d'abord à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

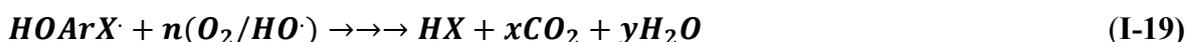


Le radical libre $R\cdot$ réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO\cdot$ initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique :



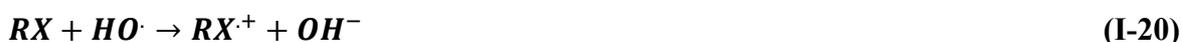
- **Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) :**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique :



- **Transfert d'électrons (oxydoréduction) :**

Ce mécanisme réactionnel conduit à l'ionisation de la molécule selon les équations suivantes :



En résumé, on peut dire que le mécanisme réactionnel des radicaux hydroxyles se déroule suivant un processus très complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R' ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R' qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

1.4.2.2 Les principaux Procédés d'Oxydation Avancée

Définis comme étant « des procédés de traitement des eaux dans les conditions de pressions et de températures ambiantes », les POA génèrent des radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour effectuer le traitement de l'eau. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par une large gamme de procédés ou par plusieurs combinaisons.

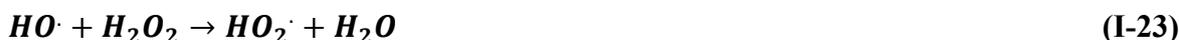
1.4.2.2.1 Procédés photochimiques homogènes

1.4.2.2.1.1 Photolyse H₂O₂/UV

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (Neyens et al., 2003). Moins réactif que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène uniquement n'est pas couramment utilisé. Cependant, sa combinaison avec les radiations UV a été très utilisée (Beltran et al., 2001) ; (Alfano et al., 2001) ; (Gutiérrez-Zapata et al., 2017). La photolyse du peroxyde conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles par photon absorbé selon **l'équation I-22**. La décomposition s'opère à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 300 nm. Ce qui provoque la rupture homolytique de H₂O₂.



Cette production efficace et rapide de radicaux $HO\cdot$ permet d'initier des mécanismes radicalaires dont les principales réactions mises en jeu sont listées ci-après :



Les radicaux formés réagissent avec les polluants organiques selon les équations suivantes :



Étant donné que la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles, il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et l'intensité de la lumière UV vont conduire à un accroissement de la vitesse d'oxydation. En effet, une concentration importante en $HO\cdot$ est générée en solution. Toutefois, des concentrations très élevées en peroxyde d'hydrogène peuvent entraîner une consommation des radicaux hydroxyles par l'excès de peroxyde d'hydrogène selon l'équation (I-23). De plus, le contrôle du pH de l'eau à traiter est fondamental pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Donc on peut dire que Ce procédé est influencé par plusieurs paramètres tels que : la structure chimique du polluant, la concentration en peroxyde d'hydrogène, l'intensité de la lumière UV et le pH de la solution.

Il a été aussi montré que le rendement quantique global de photolyse de H_2O_2 est important (Coque, 2002) mais son faible coefficient d'extinction ($18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) constitue le facteur limitant de ce procédé. Entre autres inconvénients de ce procédé on peut citer (Miller and Kester, 1988):

- coût élevé ;
- minéralisation incomplète dans les conditions testées ;
- les sous-produits d'oxydation formés présentaient une certaine mutagénèse et toxicité.

1.4.2.2.1.2 Procédés basés sur l'ozonation

L'ozone est un puissant oxydant qui réagit directement dans l'eau avec les composés organiques dissous ou génère des radicaux hydroxyles plus réactifs. La décomposition de l'ozone radicalaire et la formation de l'hydroxyle est favorisée par l'élévation du pH. Cependant, la réaction de l'ozone avec beaucoup de polluants organiques est lente (Reisz et al., 2003). Pour accélérer le processus de génération de radicaux hydroxyles, plusieurs auteurs (Esplugas et al., 2002) ; (Tammaro et al., 2016) ont utilisé l'excitation de l'ozone par les rayons UV.

1.4.2.2.1.2.1 Procédé O₃/UV

Le mécanisme réactionnel du processus O₃/UV consiste en deux étapes, impliquant l'homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda = 253,7$ nm qui est la longueur d'onde maximale de la molécule), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité selon l'équation suivante :



Cette absorption favorise la formation de radicaux d'oxygène qui réagissent avec l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène :



Enfin, les radicaux hydroxyles vont être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO₂⁻, soit par photolyse de H₂O₂ :



À cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée (Barka, 2008).

1.4.2.2.1.2.2 Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

Les combinaisons de l'ozone, du rayonnement UV et du peroxyde d'hydrogène, connues sous le nom de photo-peroxonation ont été largement utilisées (Rosenfeldt et al., 2006) . La

photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , (Équation I-33).



Le peroxyde d'hydrogène à son tour forme les radicaux hydroxyles par photolyse selon les équations :



Le procédé est rendu possible par la réaction rapide de la base conjuguée (HO_2^-) avec l'ozone pour former les radicaux hydroxyles.



L'addition de peroxyde d'hydrogène conduit à une nette accélération de la réaction due à la production dominante des radicaux hydroxyles. La décomposition est favorisée par l'élévation du pH.

Ce procédé peut, en particulier être utilisé pour le traitement des eaux usées de pH variables, colorées ou troubles.

Les performances de ce procédé sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O_3 dans la solution aqueuse. Malgré ses nombreuses applications, l'utilisation de l'ozone se heurte à des problèmes de sécurité et de mise en œuvre.

1.4.2.2.1.3 Procédés basés sur le réactif de Fenton

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

1.4.2.2.1.3.1 Le procédé photo-Fenton UV/ Fe^{2+} / H_2O_2

C'est un procédé qui a été introduit au début des années 1990 pour le traitement des eaux usées. Il a été appliqué avec succès pour traiter une large variété de polluants, y compris, les

colorants ((Yimin Li et al., 2006) ; (Elmorsi et al., 2010)), les phénols ((Karci et al., 2014) ; (Babuponnusami and Muthukumar, 2012)), les pesticides ((Navarro et al., 2011) ; (Gar Alalm et al., 2015)) et les polluants pharmaceutiques ((Mirzaei et al., 2017) ; (Giannakis et al., 2017)).

Le procédé Photo-Fenton est actuellement le plus étudié, relativement au procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). En effet, en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), l'efficacité du procédé de Fenton est améliorée de façon considérable.

L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit par la suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II) (BENAÏSSA, 2011).

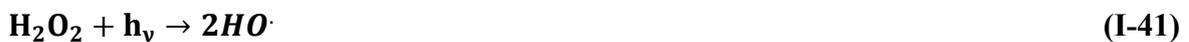
Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons, ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Une partie de H_2O_2 peut se photolyser pour générer également des radicaux $HO \cdot$ dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) (C. Feng et al., 2006). De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction suivante :



Comme tout procédé, le procédé photo-Fenton présente des avantages notamment :

- un apport supplémentaire de radicaux $HO\cdot$ par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $Fe(OH)^{2+}$) ;
- une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton ;
- une minimisation de la réduction des $HO\cdot$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* ;
- une élimination de la formation de boues de process.

L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale (Sihem, 2012).

En effet, à ce pH la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est $[Fe(OH)]^{2+}$. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3 et 5, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de se précipiter et de former des hydroxydes de fer, entraînant ainsi une faible activité catalytique.

1.4.2.2.1.3.2 Le procédé Electro-Fento

Communément appelés procédés électrochimiques, les procédés électro-fenton reposent sur la génération *in situ* du Fe(II) et ou du peroxyde d'hydrogène par voie électrochimique selon les demi réactions redox suivantes (Gozzi et al., 2017):



La particularité de ce procédé est liée au fait qu'il est possible de réduire uniquement le Fe(III) au niveau de la cathode et le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté dans le milieu. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone (Oturán et al., 2000).

Une fois dans le milieu, les radicaux hydroxyles sont générés selon la réaction de Fenton suivante :



C'est un procédé qui présente l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment les radicaux hydroxyles (BENAISSA, 2011).

1.4.2.2.2 Procédés photochimiques hétérogènes

Communément appelés la photocatalyse hétérogène, les procédés photochimiques hétérogènes désignent l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Contrairement aux procédés photochimiques homogènes (le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase), en photocatalyse hétérogène la réaction se déroule à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits. La photocatalyse est l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau du catalyseur, engendrant ainsi la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à la surface du catalyseur (Petit, 2007). Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal (Derradji, 2012).

Certains oxydes métalliques génèrent à leur surface des radicaux hydroxyles quand ils sont excités par les radiations UV. Les oxydes métalliques les plus utilisés comme semi-conducteurs pour la génération des radicaux sont : TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS , CeO_2 (Jean-Marie Herrmann, 1999). Mais l'oxyde le plus étudié est sans doute celui de titane. Il présente beaucoup d'avantages. En effet, il est non toxique, peu coûteux, présente d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons (Jean-Marie Herrmann, 2001). Il présente aussi une stabilité photochimique et une activité photocatalytique importante au traitement des composés récalcitrants (Besekhouad et al., 2003).

I.4.3 Étude comparative des différentes méthodes de traitement

Il est important de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution de la méthode employée.

Ainsi, malgré leurs très bonnes performances, l'adsorption sur du charbon actif et les techniques membranaires ne résolvent pas le problème quand il s'agit de traiter des eaux usées industrielles contenant des composés récalcitrants. En effet, elles ne font que déplacer

la pollution d'une phase à une autre. Ce qui va nécessiter d'autres traitements et par conséquent des coûts d'investissement supplémentaires.

Les méthodes de traitement biologiques sont bon marché. Cependant, leurs utilisations pour l'élimination des composés organiques se heurtent à deux difficultés majeures :

- trouver un consortium microbien capable de dégrader les composés ;
- préserver la survie des souches isolées dans un réacteur à cause des phénomènes de prédation.

Si ces difficultés sont surmontées, le traitement biologique posséderait l'avantage de consommer peu de réactifs (azote organique et phosphate). Ces nutriments sont nécessaires à la croissance des bactéries. Ils conditionnent l'efficacité de la dégradation des composés organiques.

Parmi les nouvelles méthodes développées, les « Procédés d'Oxydation Avancée » ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Les POA englobent des processus d'oxydation qui génèrent en quantité suffisante des radicaux hydroxyles en mesure de dégrader les polluants présents dans les effluents. Néanmoins, certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique récalcitrante et toxique. En effet, contrairement aux procédés d'ozonation qui sont difficiles à mettre en œuvre à cause de la toxicité de l'ozone et sa faible solubilité, les procédés au peroxyde d'hydrogène et au réactif de fenton paraissent une alternative intéressante pour le traitement des composés récalcitrants ciblés. En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA, il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés (Kesraoui-Abdessalem, 2008).

Cependant, parmi les différents POA, la photodégradation communément appelée l'oxydation catalytique, utilisant des catalyseurs à base de dioxyde de titane, apparaît ainsi comme un procédé prometteur pour l'élimination de la pollution organique récalcitrante. L'un des avantages majeurs de ce procédé est la possibilité d'utiliser le soleil comme une source de lumière. En effet, ce procédé pourrait constituer une technologie alternative pour le traitement des effluents industriels au Sénégal et s'inscrire dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable gratuite,

abondante et inépuisable. Ainsi, c'est cette technique qui a été retenue dans ces travaux de thèse pour le traitement de certains polluants.

I.5 La photodégradation

I.5.1 Généralités

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse hétérogène a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier. Comparée à d'autres techniques en usage, elle offre beaucoup d'avantages comme la minéralisation totale des polluants tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Actuellement, la plupart des contaminants organiques et inorganiques sont traités par photocatalyse, en l'occurrence : les pesticides ((Abdennouri et al., 2016) ; (Sivagami et al., 2014)), les colorants (Turkten and Cinar, 2017), les polluants pharmaceutiques (Mahmoud et al., 2017) etc.

La photocatalyse hétérogène utilisant des catalyseurs à base de TiO_2 possède plusieurs avantages. En effet, le TiO_2 est relativement bon marché, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs et l'opération s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique. En général les produits de réactions se résument uniquement au dioxyde de carbone et à l'eau sans formation de produits intermédiaires pouvant être très toxiques. Elle utilise une source d'énergie économique, non polluante et renouvelable à savoir le proche U.V. ou encore directement l'énergie solaire. Ainsi, ce procédé peut être qualifié de procédé propre. Le dioxyde de titane TiO_2 , dans sa forme cristallographique anatase, est le semi-conducteur le plus employé en photocatalyse, du fait de sa stabilité chimique, sa non toxicité et son faible coût.

Cependant, il est important de signaler que le photocatalyseur ne présente pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de titane le rayonnement solaire utile n'est que de 4%) (BENAISSA, 2011). C'est ainsi que, malgré l'efficacité de ce procédé, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation à des temps raisonnables. Toutefois, de nombreuses études ont montré que la combinaison du dioxyde de titane et du peroxyde d'hydrogène, sous radiation U.V, permet de dégrader de manière plus efficace les composés organiques (Zúñiga-Benítez and Peñuela, 2017).

I.5.2 Principe et mécanisme de la photodégradation

D'une manière générale, le principe de la photocatalyse repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et crée ainsi un déficit électronique ou « trou » dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydoréductrices vis à vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène (apporté par l'air). Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à la dégradation totale du polluant et donc en une disparition totale de la toxicité.

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le mécanisme du procédé photocatalytique est basé sur quatre étapes :

- transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
- adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- réaction sur la surface des molécules adsorbées ;
- désorption des produits.

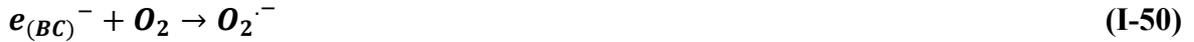
L'étape initiale du procédé photocatalytique sur le dioxyde de titane est l'absorption des radiations UV de longueurs d'onde $\lambda < 400$ nm (ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite, 3,2 eV) avec la formation de paires électrons trous positives selon l'équation suivante :



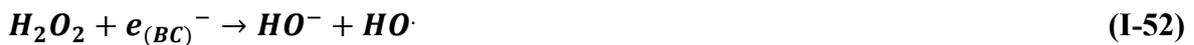
Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau les anions OH^- et les composés organiques adsorbés à la surface du TiO_2 pour former des radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{R}\cdot$ suivant les réactions :



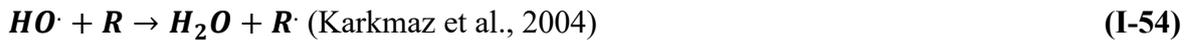
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction (BC) du métal peuvent réduire l'oxygène dissous entraînant ainsi la formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\circ-}$ (Trillas et al., 1996).



Ce dernier va réagir avec l'eau pour donner $HO\cdot$, OH^- et O_2 d'après les équations suivantes :



Ainsi, les radicaux hydroxyles formés vont dégrader les polluants organiques :



Ce principe de la photocatalyse est illustré par la **figure I.7**.

Cependant, il faut signaler qu'en photocatalyse, la recombinaison des électrons ($e_{(BC)}^-$) et des trous ($h_{(BV)}^+$) selon l'équation (I-55) est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des composés organiques.



Ainsi, pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, pour que ce problème soit résolu, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (Cu, Pd, Au, Pt, Ag) pour élargir la gamme d'absorption vers le visible ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...). Ces derniers vont séparer les charges des paires électron-trou formées limitant ainsi leur recombinaison tout en renforçant considérablement la formation de radicaux $HO\cdot$.

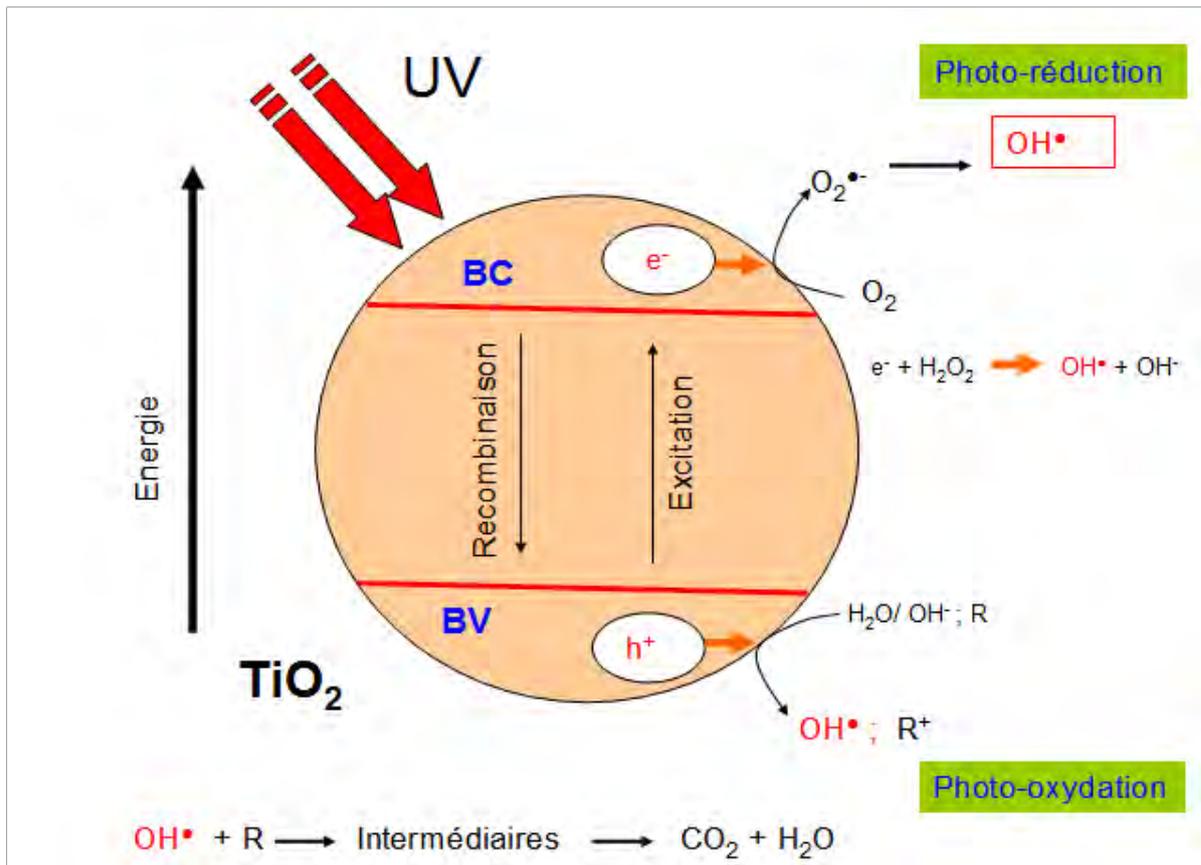


Figure I. 7 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse sur le dioxyde de titane (Derradji, 2012)

1.5.3 Généralités sur le dioxyde de titane

L'oxyde de titane est utilisé dans une grande variété d'applications technologiques qui font intervenir les propriétés de surface. En plus du domaine de la photocatalyse, avec des approches innovantes, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents. En effet, l'oxyde de titane est utilisé dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques et comme un revêtement protecteur contre la corrosion (Onal et al., 2006). Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour toutes ces utilisations. Il joue un véritable rôle de catalyseur puisqu'aucun changement significatif de son activité n'a pu être décelé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants.

Le dioxyde de titane se trouve sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile (forme stable), l'anatase (forme métastable) et la brookite (forme intermédiaire avec un

domaine de stabilité très étroit). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdre de TiO_6 (voir **Figure I.8**) (Becheikh, 2012). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile (Becheikh, 2012).

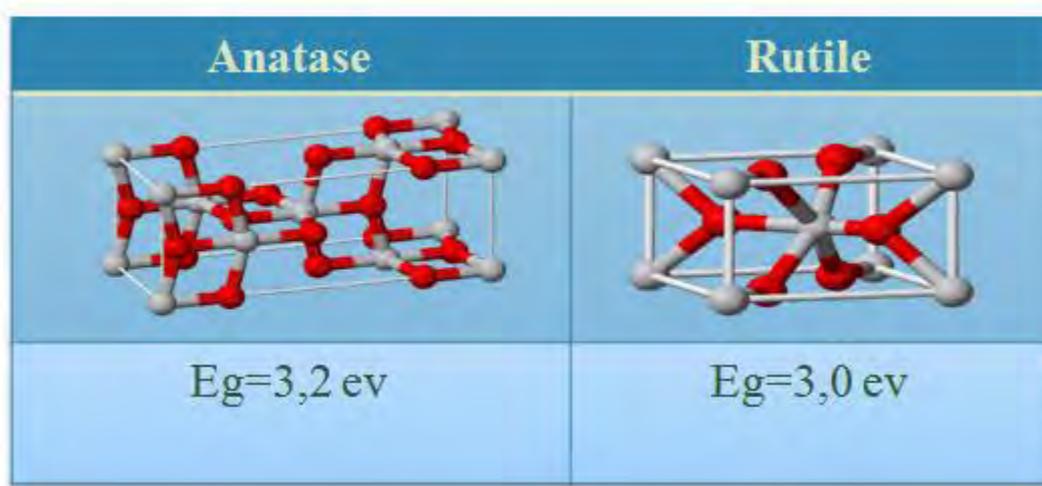


Figure I. 8 : Structure cristalline des variétés Anatase et rutile (Becheikh, 2012)

Il a été montré que l'activité photocatalytique de la phase anatase du TiO_2 est en général, supérieure à celle manifestée par la phase rutile. Des études ont aussi montré que l'activité photocatalytique du mélange rutile/anatase était parfois supérieure à celle des photocatalyseurs purs rutile ou anatase (BENAISSA, 2011).

I.5.4. Le sable titanifère :

Communément appelé sable noir, le sable titanifère provient de l'érosion des roches. Il se dépose souvent dans des placers en bordures de côtes dans les zones comme l'Australie, l'Afrique du Sud, l'Inde, la Mozambique, le Madagascar, le **Sénégal...**

Ces dépôts de sable noir sont considérés comme l'une des ressources minérales les plus importantes dans le monde. En effet, ils contiennent des métaux lourds stratégiques et économiques (par exemple le dioxyde de titane, le zirconium...) qui sont nécessaires pour l'industrie nucléaire ou d'autres industries métallurgiques ou d'ingénierie (Abdel-Karim et al., 2016). Le rutile, le leucoxène et l'ilménite sont les trois principaux minéraux du sable titanifère (Arachchi et al., 2016). Toutefois, la composition minière du sable titanifère varie

d'un endroit à l'autre. Il est généralement constitué par les minéraux suivants (Baillon, 2002):

- **L'ilménite (FeTiO₃)** : Oxyde mixte de formule (TiO₂, FeO, Fe₂O₃) avec une teneur en TiO₂ comprise entre 35 et 65 %.
- **Le rutile (TiO₂)** avec une teneur en TiO₂ comprise entre 92 et 96 %. C'est un minerai plus rare qui accompagne dans les gisements, l'ilménite ;
- **Le leucoxène** : c'est de l'ilménite altérée avec 65 à 91 % de TiO₂ ;
- **L'anatase** composé essentiellement de TiO₂.

L'ilménite est le principal composé du sable titanifère et est considéré comme le constituant ayant la valeur commerciale la plus faible (Lv et al., 2017). Toutefois, il peut être un intéressant semi-conducteur en photocatalyse hétérogène pour l'élimination des polluants présents dans les eaux usées.

1.5.5 Facteurs influençant la photodégradation

1.5.5.1 Influence du pH

En solution aqueuse, le pH pourrait affecter énormément la charge de surface du TiO₂ ainsi que la taille des agrégats. En effet, Le TiO₂ peut être chargé négativement ou positivement selon le pH du milieu. Néanmoins, il existe une valeur de pH, appelée pH Point Zéro charge (pH_{PZC}), pour laquelle la charge de la surface du TiO₂ est nulle. Selon la littérature, ce pH vaut environ $6,0 \pm 0,5$ (Giraldo et al., 2010). Alors, pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En outre, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO₂, la surface du photocatalyseur est chargée négativement et pour une valeur de pH inférieure au pH_{PZC} la surface du photocatalyseur est chargée positivement. Ces deux phénomènes sont explicités respectivement par les équilibres suivants :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est résumée dans le **tableau I.5**

Tableau I. 5 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH

Valeurs de pH	Espèces chimiques
pH < 3	TiOH ₂ ⁺ ≥ 20 %
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80 %
pH > 10	TiO ⁻ ≥ 20 %

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui pourrait modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du pH_{PZC} du TiO₂.

1.5.5.2 Influence de la température

Par rapport aux réactions catalytiques conventionnelles, l'influence de la température en photocatalyse peut être complexe et non intuitive. En effet, le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Cette influence de la température sur la vitesse de réaction a été étudiée en détail par (J. -M. Herrmann, 1995) (voir **Figure I.9**). Ce dernier a montré que l'activité photocatalytique peut présenter trois comportements extrêmes suivant une gamme de température :

- À très faibles températures (entre -40 et 0°C, partie A de la courbe), l'activité photocatalytique augmente avec la température suivant la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente positive ($E_{ap} > 0$).
- Pour des températures entre 20-80°C (partie B), l'énergie d'activation apparente est faible, mais légèrement positive (l'énergie d'activation apparente est partiellement compensée par l'enthalpie d'adsorption), entraînant une augmentation très modérée de l'activité photocatalytique avec la température.
- Pour des températures supérieures à 80°C (partie C), l'activité diminue avec la température à cause de la réduction du taux de recouvrement du polluant sur les sites actifs, l'énergie d'activation apparente devient négative ($E_{ap} < 0$). Dans ce dernier cas, l'étape limitante est alors l'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

Donc nous pouvons dire qu'en dehors de l'intervalle (20, 80 °C), la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut ainsi influencer indirectement les performances du processus.

Étant donné que la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation sur l'intervalle (20-80 °C), nous allons travailler dans cette amplitude. En outre, elle permet d'œuvrer à la température ambiante, d'où des économies d'énergie considérables.

Vitesse de dégradation

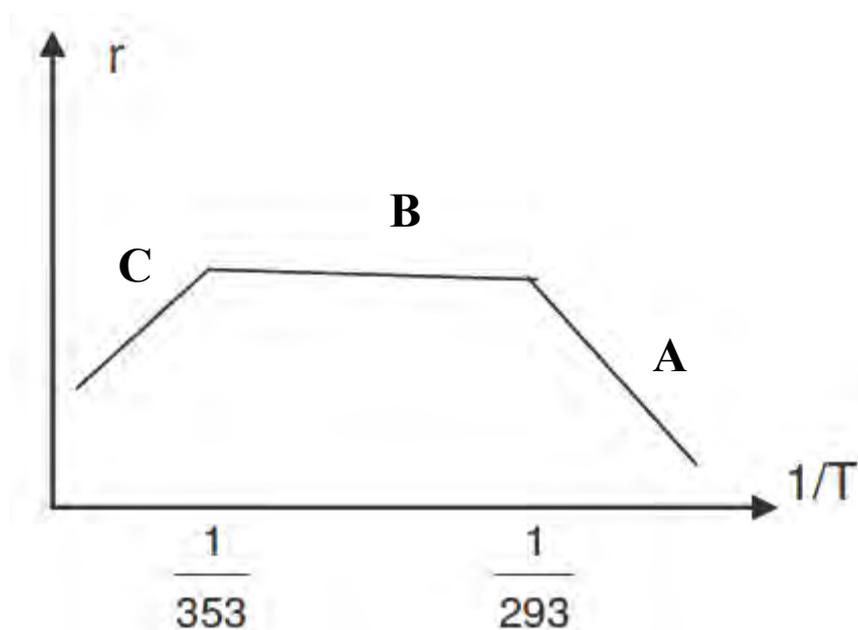


Figure I. 9 : Influence de la température sur la vitesse de dégradation (J. -M. Herrmann 1995)

I.5.5.3 Influence de la concentration initiale en polluant

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui va conduire ainsi à une diminution de la vitesse de dégradation. Parce que tout simplement, il y'a une adsorption compétitive entre les substrats et en cas de saturation du catalyseur, l'efficacité du procédé sera limitée ((Carp et al., 2004) ; (Lhomme, 2006))

L'influence de la concentration initiale en polluant organique sur la vitesse de dégradation est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, L-H. Modèle le plus répandu, il permet

de décrire la dépendance entre la vitesse de réaction observée et la concentration initiale en polluant.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes (Huchon, 2006):

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe ;
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption ;
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution ;
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique (V) est proportionnelle à la capacité d'adsorption, notée (Q) ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté (θ).

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{LH}\theta = K_{LH}\frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (\text{I-58})$$

D'après l'équation du modèle de Langmuir-Hinshelwood qui décrit l'adsorption

$$Q_e = \frac{K_{ads}Q_{max}C_e}{1 + K_{ads}C_e} \quad (\text{I-59})$$

Il ressort de la combinaison de ces deux équations l'expression de la vitesse en fonction de la concentration C selon l'équation **I-60** :

$$V = \frac{K_{ads}K_{LH}C}{1 + K_{ads}C} \quad (\text{I-60})$$

Tableau I. 6 : Paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood

V	Vitesse de dégradation photocatalytique
K_{LH}	Constante de Langmuir-Hinshelwood
θ	taux de recouvrement de la surface par le substrat
Q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre
Q_{max}	Capacité d'adsorption maximale
K_{ads}	Constante de vitesse de réaction
C_e	Concentration à l'équilibre
C	Concentration

Ainsi, il a été démontré dans certaines études (Y. Chen et al., 2004) ; ((Konstantinou and Albanis, 2004) ; (Baran et al., 2008)) que pour des solutions diluées ($C < 10^{-3}$ M), le produit $K_{ads}C$ devient négligeable devant 1 ($K_{ads}C \ll 1$) et l'équation se simplifie à une vitesse apparente du premier ordre.

Cependant, pour des concentrations très importantes en polluant, le produit $K_{ads}C$ est largement supérieur ($K_{ads}C \gg 1$), la vitesse atteint ainsi son maximum et l'ordre de la cinétique est zéro (Jean-Marie Herrmann, 1999).

Il est également important de noter que le taux de dégradation photocatalytique reposant sur le modèle cinétique L-H, dépend à la fois de K_{ads} et de K_{LH} , donc une plus grande constante d'adsorption n'implique pas toujours une forte vitesse de réaction photocatalytique (Carp et al., 2004).

I.5.5.4 Influence de la concentration en photocatalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse initiale de réaction augmente proportionnellement avec la masse de TiO_2 jusqu'à une valeur limite correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 . Cette limite correspond à la quantité de TiO_2 où toute la surface est illuminée. Cependant, pour une masse plus élevée, des effets d'écran pourraient masquer une partie de la surface photo-sensible (Hazime, 2012).

I.5.5.5 Influence de la longueur d'onde

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suit le spectre d'absorption du catalyseur avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite qui est égale à 3,2 eV pour le TiO₂. Ce qui veut dire que ce dernier peut absorber dans le proche UV (ultra-violet) à des longueurs d'onde, $\lambda < 400$ nm. Il est donc possible d'utiliser la lumière solaire comme source d'énergie pour la dégradation des polluants organiques. Toutefois, l'utilisation efficace des photons dans l'ultra-violet ne représente que 5 % de la lumière solaire atteignant la surface de la terre (AZOUANI, 2009). Ainsi, dans ces conditions, une minéralisation à des temps raisonnables n'est pas assurée. D'un point de vue énergétique ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante, et gratuite, qui est l'énergie solaire (visible), qui reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Cela est possible avec le dopage du semi-conducteur qui fera déplacer son spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

I.5.5.6 Influence des accepteurs d'électrons

La cinétique de photodégradation des matières organique est fortement améliorée par la présence d'accepteur d'électrons tels que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu (Lhomme, 2006). Par exemple, des expériences (Piscopo, 2002) ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. En effet, les molécules d'oxygène, absorbées à la surface du photocatalyseur agissent comme des pièges très efficaces d'électrons de la bande de conduction, en supprimant ainsi totalement ou partiellement la recombinaison des paires d'électrons-trou de surface. Il a été même démontré que l'atténuation de la recombinaison trou-électron est d'autant plus grande que la concentration en oxygène est élevée dans la solution (Cardona, 2001).

Cependant, il est important de noter que l'accepteur d'électron le plus étudié de par son effet positif sur la cinétique de la dégradation est sans doute le peroxyde d'hydrogène. En effet, il est meilleur que l'oxygène et de plus il peut produire des radicaux hydroxyles $HO\cdot$ par rupture photolytique qui à leur tour initient des réactions oxydatives. Toutefois, l'effet de

H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié (Simon et al., 2008).

I.6 Conclusion Bibliographique

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux usées industrielles. Les données bibliographiques ont mis en évidence la nécessité de traiter ces eaux usées. En effet, ces dernières sont responsables de nuisances environnementales dans la mesure où elles contiennent des molécules toxiques et non biodégradables. Après une étude comparative des différentes techniques de traitement, les résultats révèlent que le traitement de ces rejets industriels par les procédés classiques est dans la plupart du temps inefficace. C'est pour cette raison que d'autres techniques sont employées pour leur élimination comme les POA. Parmi ces derniers, la recherche bibliographique nous apprend que la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se montre très efficace pour la dégradation de molécules récalcitrantes comme les résidus médicamenteux, les pesticides etc. C'est ainsi que nous avons porté notre choix sur cette méthode. Toutefois, la dégradation photocatalytique des composés organiques est influencée par les paramètres comme le pH, la concentration initiale du polluant, la concentration en photocatalyseur, l'intensité du flux lumineux, les accepteurs d'électron etc.

Chapitre II : Matériel et Techniques Expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit d'abord les différentes étapes du traitement et de l'analyse granulométrique du sable titanifère employé dans nos expérimentations comme matériau semi-conducteur et adsorbant. Ensuite, il présente les différents polluants utilisés pour tester l'efficacité épuratrice du sable. Enfin, les techniques et les dispositifs expérimentaux employés, pour le traitement des polluants y sont bien explicités.

II.2 Caractérisation granulométrique du sable titanifère

Le sable est une roche détritique meuble dont les grains sont en majorité compris entre $63\mu\text{m}$ et 2 mm (Bozabe et al., 2013). L'opération permettant de déterminer la taille des grains de sable est appelée analyse granulométrique. Cette analyse consiste à fractionner le matériau en différentes coupures au moyen de tamis emboîtés les uns sur les autres. Les résultats de l'analyse granulométrique sont le plus souvent représentés sous forme de courbe cumulative. Cette courbe granulométrique qui en résulte permet d'identifier la nature du sol car elle donne une vision claire sur la répartition des dimensions des grains qui le composent.

II.2.1 Le sable titanifère

Le sable titanifère utilisé dans nos expérimentations nous vient d'une société minière installée au Sénégal. Il est d'aspect noir métallique comme le montre la **figure II.1**.



Figure II. 1 : Echantillon de *sable titanifère utilisé comme photocatalyseur*

II.2.2 Traitement du sable

Pour éviter l'effet de la présence de matières organiques naturelles (MON) sur l'adsorption ou la dégradation photocatalytique des polluants, une préparation spéciale du sable est nécessaire. Cette dernière se déroule principalement en deux étapes.

- **Étape de stérilisation**

Elle consiste en un passage du sable dans un four à 600 °C pendant deux heures. Cette calcination permet d'éliminer toutes les matières organiques présentes dans le sable.

- **Extraction de la matière organique naturelle (MON)**

Il est bien connu que le sable contient un pourcentage non négligeable de matières organiques et que celles-ci peuvent interférer la mesure des paramètres analytiques telle que la DCO (**D**emande **C**himique en **O**xygène). Ainsi, pour palier à ce risque, le sable a subi un traitement chimique afin d'éliminer une grande quantité de la MON calcinée et d'autres composés susceptibles d'influencer la détermination des paramètres analytiques.

Les étapes suivantes ont été suivies pour l'extraction de la MON calcinée :

- ✓ mise en suspension du sable calciné dans une solution de H₂SO₄ molaire de volume 1 litre pendant une demi-heure et sous agitation à la température ambiante ;
- ✓ transfert de la solution dans une éprouvette en verre de 1000 mL et addition de 500 mL d'eau distillée;
- ✓ agitation pendant 30 minutes ;
- ✓ décantation pendant 5 minutes ;
- ✓ prélèvement du surnageant ;
- ✓ ajout de 500 mL d'eau distillée à la suspension restante dans le tube ;
- ✓ agitation pendant 30 minutes ;
- ✓ décantation pendant 5 minutes ;
- ✓ prélèvement du surnageant ;
- ✓ répétition des étapes 6, 7, 8 et 9 (3 fois) ;
- ✓ mise à l'étuve du sable à 105°C jusqu'au séchage complet.

II.2.3 Matériel nécessaire pour l'analyse granulométrique

Une tamiseuse électrique a été utilisée pour effectuer l'analyse granulométrique du sable titanifère. Elle est calibrée par un temps de tamisage et une vitesse de vibration. Afin d'éviter toute ambiguïté, un tamis et une passoire équivalente ont été désignés par un même numéro de module.

Des tamis de dimensions des mailles variant entre 80 μm et 500 μm ont été utilisés. L'analyse granulométrique du sable a été réalisée en utilisant les normes **AFNOR (NF 1996)**.

Le **tableau II.1** présente les dimensions des mailles des tamis utilisés lors de nos essais avec leurs modules correspondants.

Tableau II. 1 : Les ouvertures des mailles des tamis utilisés

Module	Référence	Ouverture en μm
20	D253	80
21	D254	100
22	D255	125
23	D256	160
24	D257	200
25	D258	250
26	D259	315
27	D260	400
28	D261	500

II.2.4 Protocole de l'analyse granulométrique

II.2.4.1 But de l'essai

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons. Elle s'applique à tous les granulats de dimension nominale inférieure ou égale à 63 mm, à l'exclusion des fillers.

A noter qu'il faut éviter la confusion entre la granulométrie qui s'intéresse à la détermination de la dimension des grains et la granularité qui concerne la distribution dimensionnelle des grains d'un granulat.

II.2.4.2 Description de l'essai

Le sable a été séché à l'étuve à une température maximale de 105 °C pendant 24h. Les tamis ont été emboîtés les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut (voir **la figure II.2**). En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle a été disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte de matériau pendant le tamisage.

Une masse de **500 g** de sable titanifère est versé en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. Le temps de tamisage varie avec le type de machine utilisé, mais dépend également de la charge de matériau présente sur le tamis et son ouverture. Pour notre analyse, nous avons actionné la tamiseuse pendant dix minutes car la quantité de sable pesée n'est pas très importante.

Un étalonnage de la machine est nécessaire. On considère que le tamisage est terminé lorsque les refus ne varient pas de plus de **1%** entre deux séquences de vibrations de la tamiseuse.

Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Ensuite, celui du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Cette opération doit être poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes. Ceci permet de connaître la masse des refus cumulés aux différents niveaux de la colonne de tamis. Le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé.



Figure II. 2 : Dispositif expérimental de l'analyse granulométrique

La somme des refus cumulés mesurée sur les différents tamis et du tamisât sur le fond (fillers) devrait coïncider avec le poids de l'échantillon introduit en tête de colonne.

II.2.5 Détermination de certaines caractéristiques physiques du sable titanifère

II.2.5.1 Masse volumique absolue et masse volumique apparente

La méthode à l'éprouvette graduée a été utilisée pour la détermination de la masse volumique absolue de notre sable. Cette méthode est très simple et très rapide. Elle utilise du matériel très courant de laboratoire. Les étapes suivantes ont été suivies lors de la détermination de la masse volumique absolue :

- remplir une éprouvette graduée de 1 litre avec un volume V_1 donné d'eau ;
- peser un échantillon sec du sable soit M_{STF} la masse (environ 500 g) et l'introduire dans l'éprouvette en prenant soin d'éliminer toutes les bulles d'air ;
- lire le nouveau volume V_2 .

La masse volumique absolue est donnée par l'équation II-1

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{M_{\text{STF}}}{V_2 - V_1} \quad (\text{II- 1})$$

Pour la masse volumique apparente, une éprouvette de volume V est remplie complètement avec une masse sèche (M_{STF}) de sable. Ainsi, la masse volumique apparente de l'échantillon a été tirée de la relation suivante.

$$\rho_{\text{app}} = \frac{M_{\text{STF}}}{V} \quad (\text{II- 2})$$

II.2.5.2 Détermination de la porosité

Un dispositif comme celui donné par la (figure II.3) est utilisé pour la détermination de la porosité du sable titanifère. Il consiste à déterminer le volume total des pores entre les particules du sable.

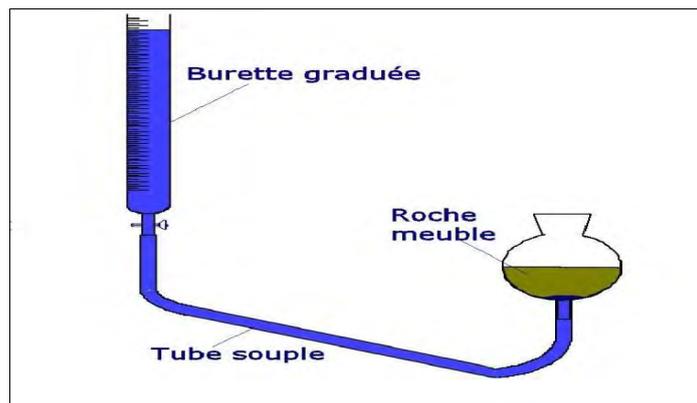


Figure II. 3 : Dispositif de détermination de la porosité totale (Etude de La Porosité et de La Perméabilité —, 2017)

Nous avons déterminé la porosité du sable en suivant le protocole ci-dessous:

- réaliser le montage ci-dessus ;
- ouvrir le robinet, l'eau va ainsi par gravité, monter dans le sable ;
- quand l'eau arrive au sommet du sol, fermer le robinet et lire le volume d'eau écoulée et qui a servi à remplir tous les espaces vides du sable.

La porosité totale est ainsi déterminée selon l'équation suivante :

$$n = \frac{V_V}{V_V + V_S} \quad (\text{II- 3})$$

Avec :

V_V : volume du vide ;

V_S : volume du sable ;

n : la porosité.

On peut aussi estimer la valeur de la porosité en fonction de la densité réelle et de la densité apparente selon l'équation

$$n = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{abs}}\right) \quad (\text{II- 4})$$

avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente ;

ρ_{abs} : masse volumique absolue.

II.2.5.3 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un solide représente la surface totale des grains rapportée soit à l'unité de volume de l'échantillon, soit à la masse de l'échantillon. Dans cette étude, nous avons déterminé la surface spécifique du sable rapportée à l'unité de masse. Ainsi, en supposant que les particules sont sphériques, la formule en-dessous a été utilisée pour déterminer la surface spécifique du sable.

$$S_s = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho_{abs}} = \frac{3}{r \cdot \rho_{abs}} = \frac{6}{d_{50} \cdot \rho_{abs}} \quad (\text{II-5})$$

Avec :

S_s : la surface spécifique d'une particule ;

r : le rayon équivalent d'une particule ;

d_{50} Diamètre moyen des particules.

II.3 Polluants et Produits chimiques

II.3.1 L'antibiotique ofloxacin

Avant de manipuler un polluant, il est d'abord nécessaire d'avoir des informations sur sa nature, son mode de préparation et aussi ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, l'Ofloxacin est un produit généralement soluble dans les solutions aqueuses et dans les solutions contenant de la soude.

L'ofloxacin dont la structure chimique est donnée par la **figure II-4** est un antibiotique appartenant à la famille des fluoroquinolones. Fabriqué par Sanofi-Aventis Industrie-France, il est commercialisé sous le nom Oflozet. L'ofloxacin est aussi un bactéricide très efficace sur les bactéries gram-positives et gram-négatives.

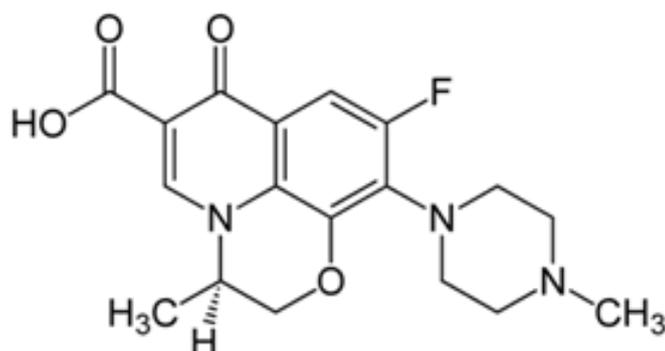


Figure II. 4 : Structure chimique de l'antibiotique (Ofloxacin) étudié

Certaines caractéristiques de cette matière active sont données dans le **tableau II-2** ((Kumazawa and Yagisawa, 2002) (Kouadio et al., 2009)).

Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'ofloxacin

Nom chimique	acide (\pm)-9-fluoro-2,3-dihydro-3-méthyl-10-(4-méthyl-1-piperaziny)-7-oxo-7H-pyrido [1, 2,3-de]-1, 4-benzoxazine-6-carboxylique
Formule brute	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄
Masse molaire (g /mol)	361,38 g /mol
T° fusion (°C)	254°C
Solubilité	28,3g /l à 25°C dans l'eau
Pression de vapeur saturante	1,55.10 ⁻¹³ mmHg à 25°C
pK_a	5,97-7,65
Description	blanc cassé pâle poudre cristalline de coloration jaune
Médicament	Oflocet

II.3.2 L'azadirachtine technique

Dans nos travaux, il a été aussi choisi d'étudier la matière active d'un pesticide, Azadirachtine technique à 18 % de pureté fourni par une société Sénégalaise (SENCHIM). L'azadirachtine **A**, donné par la formule développée ci-dessous, est considéré très largement comme le principal composé à propriétés insecticides du neem, même s'il a néanmoins été prouvé qu'il ne suffisait pas, à lui seul, pour expliquer les remarquables propriétés du neem (Mouffok et al., 2007).

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée en fonction des concentrations initiales souhaitées à partir du produit solide. Des solutions de H₂SO₄ et NaOH sont utilisées pour l'ajustement du pH.

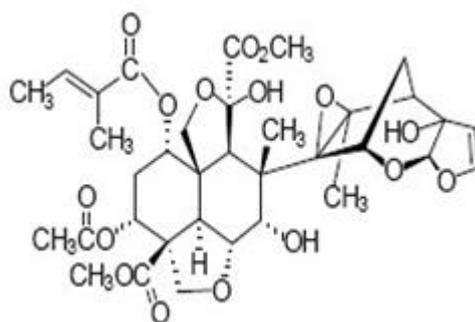


Figure II. 5 : Formule Développée de l'Azadirachtine A

Certaines caractéristiques de cette matière active sont données dans le **tableau II.3**.

Tableau II. 3 : Description de l'azadirachtine technique

Nom de la formulation commerciale	Azadirachtine
Société	SENCHEM
Nature	Insecticide
Couleur	Jaune
Pureté de la matière active	18 %

II.3.3 Les effluents de l'industrie du tabac

II.3.3.1 La génération d'eaux usées de l'industrie

Les eaux usées de cette industrie de tabac sont majoritairement générées au cours des fréquents lavages des sols et des machines de l'atelier de fabrication générale du tabac. Ces opérations sont souvent réalisées à la fin de chaque quart (7 heures, 15 heures et 23 heures). Une faible partie de ce type d'eaux usées provient des purges des équipements.

II.3.3.2 Mode et fréquence d'échantillonnage

Les expériences ont été effectuées sur des échantillons prélevés toutes les heures durant une semaine de 7 h à 23 h. Ces prélèvements d'une heure ont été mis dans des bouteilles stériles et conservés à 4 °C dans un réfrigérateur. A la fin de chaque journée, un échantillon de 1,5 litre est constitué en fonction du débit de rejet pendant les heures de prélèvement. Ainsi, à la fin de cette semaine, nous avons reconstitué un échantillon de 8 litres sur lequel doivent

s'effectuer les analyses physico-chimiques ainsi que les tests de coagulation chimique et de photodégradation sur le sable titanifère.

II.3.3.3 Caractéristiques des effluents de cigarettes

D'une manière générale, les eaux usées de tabac contiennent d'importantes quantités de matières organiques comme les protéines, les glucides, la cellulose, les acides organiques, le goudron de tabac, la nicotine, etc (Gönen, 2005) mais aussi des substances non organiques telles que l'ammoniac et ses dérivés. Au vu de la variabilité des additifs existants et au fait que chaque marque à sa propre saveur, les caractéristiques des effluents de cigarettes diffèrent d'une industrie à une autre. Ainsi, les résultats auxquels nous sommes parvenus lors de la caractérisation de l'effluent reconstitué sont consignés dans le **tableau II.4**.

Tableau II. 4 : Caractéristiques des effluents de cigarettes

Paramètres	MES (mg/L)	DCO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	pH	N (mg/L)	P (mg/L)	Température (°C)
Résultats	260	1144	440	6,5	44,8	2,31	29

Les résultats de ces analyses montrent une non-conformité des trois paramètres de pollution majeure (DCO, DBO₅ et MES) avec les normes Sénégalaises de rejet (NS05-061). De plus, le rapport DCO/DBO₅ qui est égal à 2,6 témoignerait d'une pollution récalcitrante.

II.3.4 Le coagulant

Le coagulant utilisé lors des tests de coagulation chimique est le sulfate d'aluminium hydraté [Al₂(SO₄)₃.18H₂O]. Il est fabriqué par une société française (LABOSI) sous forme de cristaux blancs. Pour les besoins de notre étude, une solution mère de concentration 116,8 g/L du produit commercial a été préparée soit une concentration de 60 g/L du sulfate d'aluminium pur. Cette solution étant peu stable, elle a été renouvelée tous les jours.

II.4 Les Dispositifs expérimentaux

II.4.1 Dispositif expérimental de l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère (58 % de TiO₂)

Cette étude consiste à mettre en contact sous agitation à 750 rpm pendant une durée déterminée, une masse de sable titanifère et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue. Au premier contact entre le polluant et le sable, le chronomètre est déclenché, le suivi du phénomène d'adsorption au cours du temps est effectué par des prélèvements réguliers de 10 mL à l'aide d'une seringue jetable. Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0,45µm HA puis sont introduits dans de petits flacons en verre fumé pour éviter l'effet de la photolyse du milieu ambiant.

Le dispositif de la **figure II.6**, constitué par un agitateur multiposte de type « MULTISTIRRER » et une série d'erlenmeyers a été utilisé pour les tests d'adsorption.



Figure II. 6 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'effet photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photodégradation. Ainsi, pour l'étude de l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère, nous avons :

- tout d'abord réalisé les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le sable et la solution d'ofloxacin à l'équilibre ;
- ensuite étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : le pH initial de la solution et la concentration en sable titanifère ;
- enfin modélisé les isothermes d'adsorption.

La réduction de la concentration en antibiotique a été suivie par une mesure de la demande chimique en oxygène par la méthode à reflux avec un système de chauffage multipostes (voir figure II-13). La quantité d'ofloxacin retenue par le sable à l'équilibre et le rendement d'élimination sont donnés par les équations suivantes :

$$Q_e = \frac{(DCO_0 - DCO_e) \cdot V}{M_{STF}} \quad (\text{II- 6})$$

$$\text{Rendement \%} = \frac{(DCO_0 - DCO_e) \cdot 100}{DCO_0} \quad (\text{II- 7})$$

- DCO_0 : Demande chimique en oxygène initiale de la solution d'ofloxacin (mg.L^{-1}) ;
- V : Volume de la solution (en litre) ;
- M_{STF} : Masse du sable titanifère en (g) ;
- DCO_e : Demande chimique en oxygène de la solution d'ofloxacin (mg.L^{-1}) à l'équilibre du processus d'adsorption.

II.4.2 Dispositif de coagulation chimique

Les tests de coagulation chimique de l'effluent de tabac se sont déroulés selon le protocole bien connu du Jar-Test (figure II.7). Une série de 6 béchers agités de façon identique a été utilisée. L'un des béchers contient l'effluent seul (effluent témoin) et les autres contiennent le même effluent auquel sont ajoutées des doses croissantes de coagulant (sulfate d'aluminium). Les réactifs ont été d'abord mélangés rapidement pendant 3 minutes avec une vitesse de rotation de 150 trs/min. Puis, l'agitation a été réduite pour favoriser la floculation. Enfin, les flocons sont laissés au repos pendant 1 heure et les résultats ont été appréciés par des mesures de turbidité et de MES.

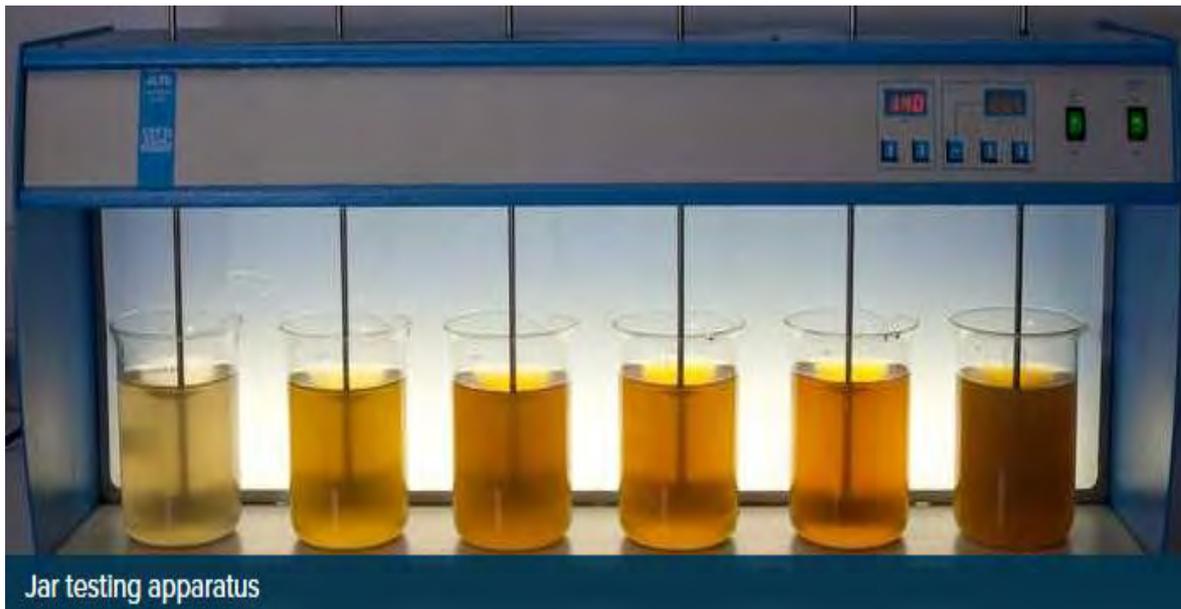


Figure II. 7 : Dispositif expérimental du JAR TEST (Technically Speaking: Jar Testing - WWT, 2017)

II.4.3 Les réacteurs photocatalytiques

II.4.3.1 Le réacteur photocatalytique en batch

Le réacteur photocatalytique en batch mis en place pour tester l'efficacité épuratrice du sable titanifère est représenté par la **figure II.8**. Il est constitué d'un erlenmeyer de 250 mL, d'un réfrigérant permettant une alimentation continue en oxygène et d'un agitateur pour bien disperser le sable titanifère dans le polluant.



Figure II. 8 : photoréacteur en Batch

II.4.3.2 Réacteur photocatalytique avec recirculation de polluant

Il est représenté par la **figure II.9**. Il est constitué de deux tubes en verre de longueur 40 cm et de diamètres (2,98/3cm) disposés en parallèles. Ces tubes, munis de bouchons avec des tissus filtrants contiennent chacun une masse M_{STF} de sable titanifère dans des proportions égales. Ils sont maintenus sur un banc faisant une inclinaison de 15° par rapport à l'horizontale. Le banc est orienté du nord au sud pour obtenir une bonne irradiation solaire et éviter l'effet d'ombrage. Une pompe hydraulique assure la recirculation du polluant traité.

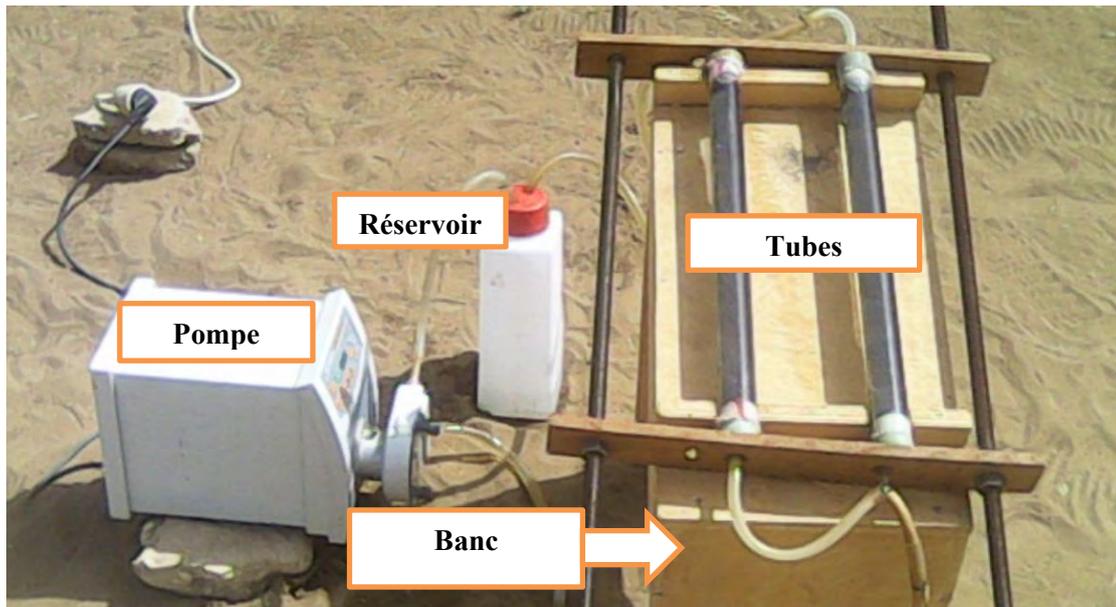


Figure II. 9 : Réacteur photocatalytique avec recirculation de polluant

II.4.3.3 Déroulement des expériences en photodégradation

Pour chaque test, le dispositif expérimental est exposé au soleil pendant 8 heures de temps (9H jusqu'à 17H). Les échantillons prélevés toutes les deux heures nous permettent de suivre l'évolution de la DCO par la méthode d'oxydation du bichromate de potassium.

Toutes les expériences ont été réalisées à température et pression ambiantes. Le plan de travail que nous avons suivi est donné comme suit :

- la préparation des solutions de polluant ;
- l'introduction du sable titanifère dans le réacteur ;
- avec le dispositif en batch, le mélange polluant-sable est agité pendant 30 minutes avant irradiation avec le rayonnement solaire afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption ;
- à des intervalles de temps réguliers (chaque deux heures), un échantillon est prélevé et filtré sur membrane Millipore de type 0,45µm HA afin de le soumettre aux différentes analyses (DCO) ;
- après chaque échantillonnage, nous avons relevé la valeur de l'ensoleillement global correspondant en W/m^2 par un pyranomètre (**figure II.11**).

II.4.3.4 Suivi de l'évolution de la dégradation photocatalytique des polluants en présence de sable titanifère

La photodégradation est influencée par un certain nombre de paramètres décrits précédemment. Dans la première série de tests, Il est important de s'intéresser aux effets des paramètres suivants :

- La concentration en sable dans la suspension;
- La concentration initiale du polluant;
- Le pH initial du polluant.

Sur la **figure II.9**, nous présentons le déroulement des essais.

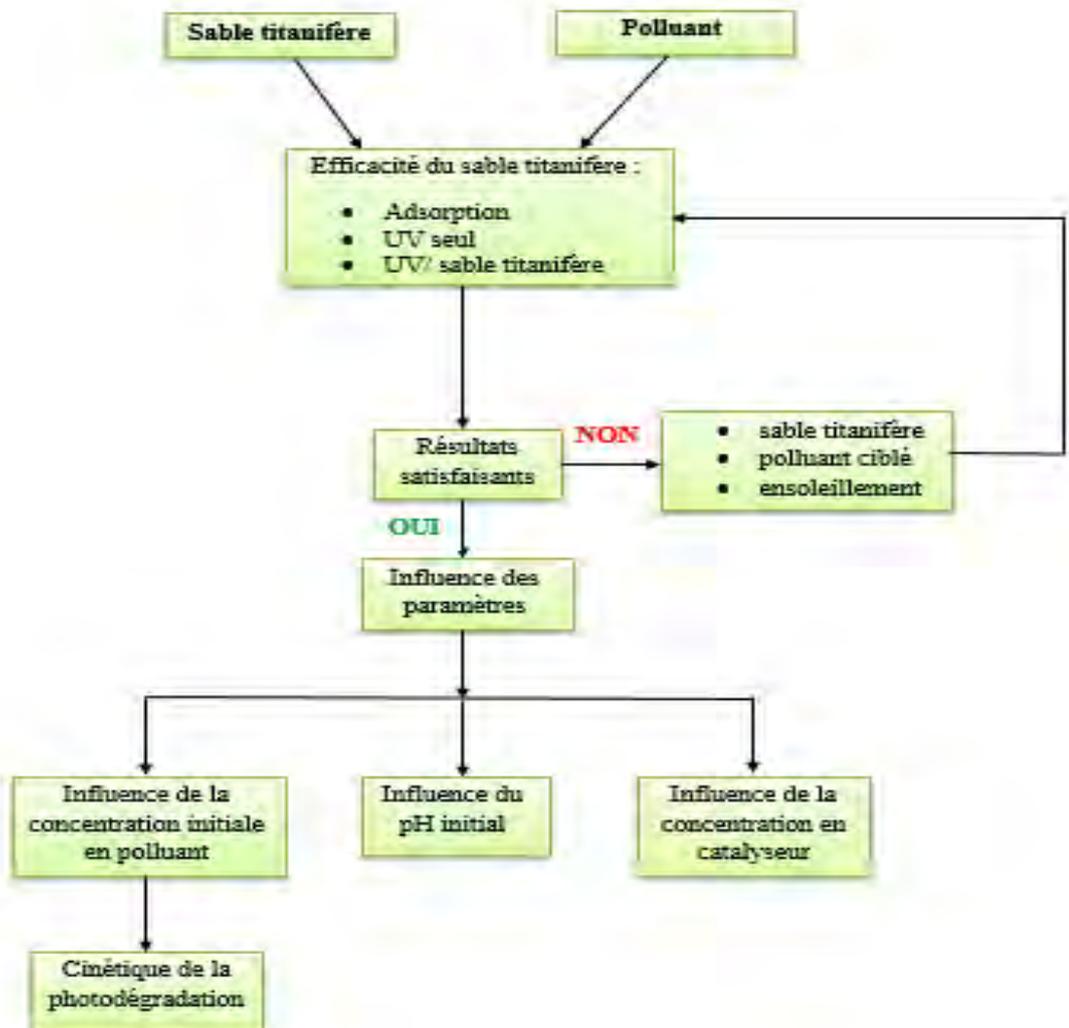


Figure II. 10 : Diagramme descriptif des étapes suivies pour la photodégradation des polluants

II.4.3.5 L'appareil de mesure de l'ensoleillement global du milieu

Pour l'excitation du semi-conducteur, nous avons utilisé l'irradiation solaire, mais celle-ci varie en fonction du temps au cours de la journée et du lieu d'exposition. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau pour la génération de paires électron-trou. L'ensoleillement global du milieu réactionnel a été donné par un pyranomètre (**voir figure II.11**). C'est un dispositif qui permet de capter le phénomène physique à surveiller (la lumière solaire) et de transmettre une information sous forme de signal de tension à la partie commande (l'ordinateur). Cette dernière à son tour émet un signal numérique qui donne la valeur de l'ensoleillement global (Φ).



Figure II. 11 : le pyranomètre

II.5 Les techniques analytiques

II.5.1 La turbidité

La turbidité des eaux est liée à la présence de particules organiques diverses, d'argile, de colloïdes, de plancton, etc. La mesure de la turbidité, très utile pour le contrôle d'un traitement ne donne pas d'indications sur la nature, la concentration, la taille des particules en suspension qui doivent faire l'objet de mesures spécifiques. Pour apprécier les résultats du Jar-Test, par mesure de turbidité, un turbidimètre de type **HE9 turbidity** donné par la **figure II.12** a été utilisé.



Figure II. 12 : Turbidimètre HE9

II.5.2 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.

Les analyses de la DCO sont faites avant et après chaque test d'adsorption et de photodégradation catalytique grâce à un système de chauffage multipostes (**Figure II.13**)

La détermination de la DCO doit être faite très rapidement après le prélèvement qui doit être représentatif et homogénéisé. Cependant, on peut conserver un certain temps l'échantillon s'il a été acidifié par l'acide sulfurique à $\text{pH} < 2$.



Figure II. 13 : Système de chauffage multipostes

Pour déterminer la DCO, nous avons utilisé la méthode à reflux en système ouvert dont le mode opératoire est décrit ci – dessous :

- Dans un tube de réaction, il faut introduire 10 mL de l'échantillon à analyser. Si la DCO de l'échantillon est supérieure à 800 mg/L O₂, une dilution appropriée devra être réalisée.
- On ajoute 5 mL de la solution de dichromate de potassium (0,040 mol/L), puis lentement et avec précaution, 15 mL de la solution d'acide sulfurique contenant le sulfate d'argent, en agitant soigneusement le tube.
- Ensuite, on introduit 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique sur le col rodé du tube pour le lubrifier et relier, le réfrigérant au tube de réaction. Toutefois, il faut s'assurer que

le réfrigérant tourne facilement dans le rodage du tube (sinon ajouter une goutte d'acide supplémentaire).

- On place les tubes dans le bloc chauffant (**figure II.13**) et les porte à ébullition ($150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant 2 heures.
- Après les 2 heures de chauffage, il faut retirer les tubes avec leurs réfrigérants, les laisser refroidir, puis rincer avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.
- Enfin, le contenu du tube est transvasé dans un erlenmeyer de 250 mL en prenant le soin de rincer et diluer avec environ 75 mL d'eau. Ainsi, après avoir ajouté 2 à 3 gouttes de ferroïne, nous titrons avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (sel de Mohr 0,12 M) jusqu'à ce que la coloration passe au brun rouge.

L'équation suivante donne la valeur de la DCO :

$$DCO = \frac{8000 \cdot (V_0 - V_1) \cdot T}{V} \quad (\text{II- 8})$$

Avec :

V_1 : volume de sel de Mohr nécessaire au dosage de l'échantillon soumis à l'analyse (mL) ;

V_0 : volume de sel de Mohr nécessaire au dosage du témoin (mL) ;

V : volume de la prise d'essai (mL) ;

T : Molarité de la solution de sel de Mohr (mol/L).

II.5.4 La demande Biochimique en oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène est un paramètre pour indiquer la quantité d'oxygène utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La mesure est faite selon la méthode manométrique basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil (oxymètre, **figure II.14**). Pour déterminer la DBO₅, le mode opératoire décrit ci-dessous a été appliqué :

- Mesurer le volume désiré (cf. **tableau II.6**) avec le ballon de trop plein et verser dans la bouteille propre ;

- Introduire l'agitateur magnétique dans chaque bouteille ;
- Ajouter une pincée de l'allyle thio-urée ;
- Mettre 2 pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH) dans chaque bouchon intérieur (noir) avec deux pincettes ;
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon ;
- Mettre le système d'agitation à 20°C ;
- Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 mn et fermer hermétiquement le bouchon ;
- Relever les valeurs après 5 jours.



Figure II. 14 : Flacons DBO surmontés d'un oxymètre dans l'armoire d'incubation

La demande biochimique en oxygène pour une analyse dépend de la charge en substances organiques.

Tableau II. 5 : Facteur de conversion de la DBO₅ en fonction du volume de prise

Portée de mesure	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

La valeur réelle de la DBO₅ est calculée comme suit :

$$DBO_5(mgO_2/L) = \text{valeur lue} * \text{facteur} \quad (\text{II- 9})$$

II.5.5 Les matières En Suspension Totales (MEST)

La détermination des matières en suspension dans l'eau s'effectue par filtration ou par centrifugation. La méthode par centrifugation est surtout réservée aux eaux contenant trop de matières colloïdales pour être filtrées dans de bonnes conditions, en particulier si le temps de filtration est supérieur à une heure. Quelle que soit la méthode choisie, il est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel.

La méthode par filtration sur fibre de verre (fibre de verre de cellulose de 47mm de diamètre et de 0,45µm porosité) dont le principe consiste à filtrer l'eau et de déterminer le poids des matières retenues par pesée différentielle, a été utilisée lors de nos travaux pour la détermination des matières en suspension. Ainsi, il faut :

- laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105 °C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1 mg près après passage au dessiccateur ;
- mettre le disque de filtration sur l'équipement de filtration ;
- mettre en service le dispositif d'aspiration ou de pression ;
- verser l'échantillon de volume (V) sur le filtre ;
- rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10 mL d'eau permutée ;
- faire passer sur le filtre cette eau de lavage ;
- laisser essorer le filtre, sécher à 105 °C, laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1 mg près, jusqu'à masse constante.

La teneur de l'effluent en matières en suspension totales (mg / L) est donnée par l'expression ci – dessous :

$$MEST = \frac{M_1 - M_0}{V} * 1000 \quad (\text{II- 10})$$

M₀ : masse du disque filtrant avant utilisation (mg) ;

M₁ : masse du disque filtrant après utilisation (mg) ;

V : volume d'eau utilisé (mL).

II.5.6 L'Azote

La méthode de Kjeldahl (NK) qui permet d'analyser globalement la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal présent dans l'échantillon dont le principe est décrit ci – dessous a été utilisée.

Principe :

- minéralisation de la matière organique en milieu acide, en présence de catalyseur et à température élevée ;
- ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium pour déplacer en ammoniac l'azote ammoniacal formé ;
- entraînement à la vapeur (distillation) de l'ammoniac ;
- dosage par titrimétrie.

II.5.7 Le phosphore

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et la minéralisation, le phosphore organique.

Par oxydation au persulfate en milieu acide, de nombreux composés organiques sont minéralisés en orthophosphates. Une minéralisation plus énergique peut être effectuée avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

Les orthophosphates formés seront analysés par la méthode spectrométrie d'absorption moléculaire (ou par la méthode flux continu ou chromatographie ionique).

$$P_{total} = P_{organique} + P_{minéral} \quad (II- 11)$$

$$P_{total} = P_{organique} + (P_{polyphosphates} + P_{orthophosphates}) \quad (II- 12)$$

II.5.8 Mesure du pH :

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions des polluants à l'aide d'un pH-mètre du type «HANNA, HI 223» (**figure II.15**). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions commerciales de pH 4 et 7.

Le pH de la solution ne subit aucune modification au cours des différentes expériences, sauf lors de l'étude de son effet où il a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ou de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ suivant le pH désiré.



Figure II. 15 : pH-mètre de type «HANNA, HI 223 »

Chapitre III : Photodégradation de l'azadirachtine technique sur le sable titanifère

III.1 Caractérisation du sable titanifère

III.1.1 Analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique du sable sont représentés par la courbe granulométrique de la (figure III.1), en portant les ouvertures des tamis en abscisse et les tamisats cumulés en ordonnée dans un diagramme semi-logarithmique. Cette courbe donne certaines caractéristiques granulométriques du sable titanifère.

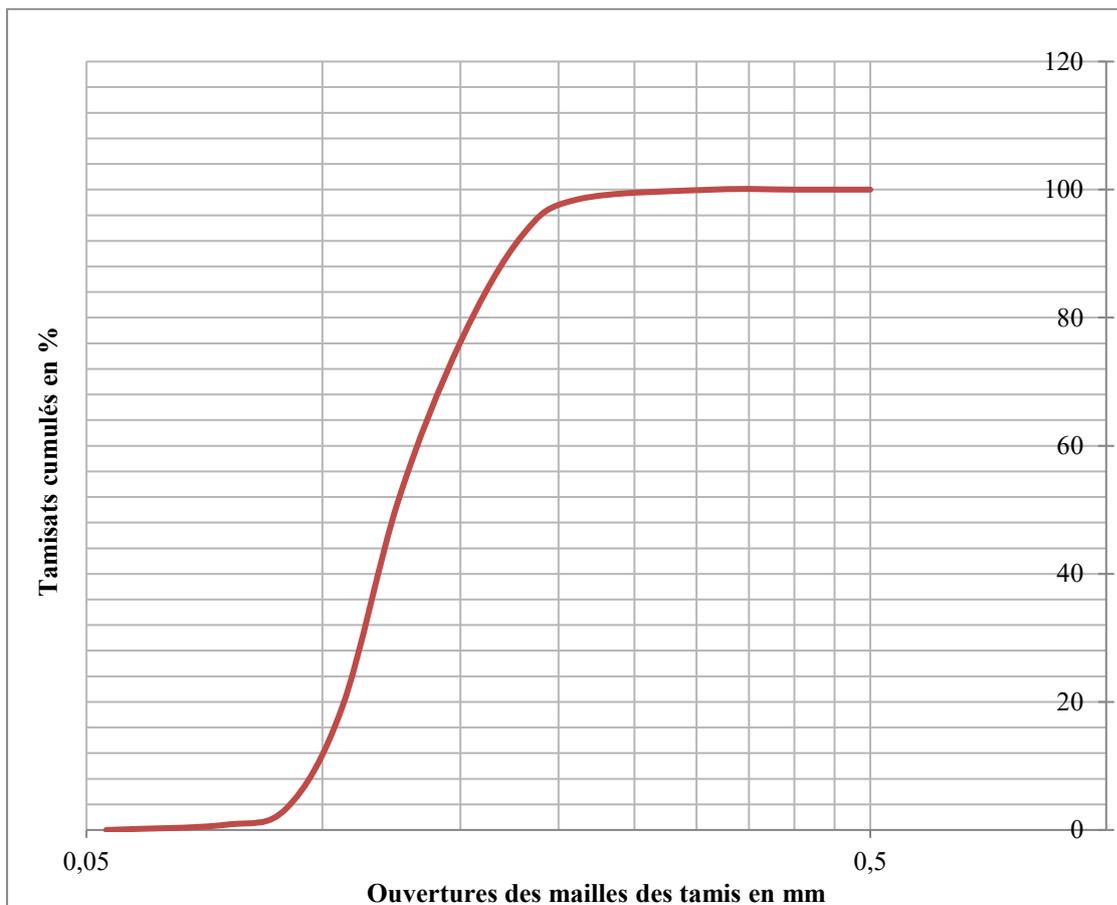


Figure III. 1 : Courbe granulométrique du sable titanifère

A partir de cette courbe, nous avons déterminé les diamètres D_{10} , D_{50} ainsi que D_{60} du sable et par conséquent le coefficient d'uniformité (C_u). Les résultats trouvés sont donnés dans le **tableau III.1.**

Tableau III. 1 : Paramètres granulométriques du sable titanifère

Paramètres	Valeurs trouvées
D₁₀ (en mm)	0,100
D₅₀ (en mm)	0,125
D₆₀ (en mm)	0,130
C_u	1,300

D₁₀ : Il correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon (Desjardins, 1997). Il donne une indication sur les particules les plus fines, qui se retrouveront dans la partie supérieure de la couche filtrante.

D₆₀ : Il correspond à la taille des mailles du tamis qui laisse passer 60 % de la masse de l'échantillon (Desjardins, 1997).

D₅₀ : Le diamètre moyen est le diamètre des mailles qui laisse passer les 50% des grains lors de l'analyse.

C_u (coefficient d'uniformité) : L'utilisation du coefficient d'uniformité pour la caractérisation granulométrique d'un granulat est fondamentale. En effet, il donne une indication quant à l'homogénéité du granulat analysé.

Par définition, le coefficient d'uniformité est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60 % des particules et celui qui laisse passer 10 % (Desjardins, 1997).

La courbe granulométrique du sable titanifère a la forme d'un « S » plus ou moins régulier. Cette structure témoigne un bon classement des composants du sable et d'un stock sableux homogène. La pente de la courbe étant élevée, cela révèle ainsi l'absence de grosses particules dans le sable.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que le sable titanifère étudié est classé "granulométrie uniforme et très serrée". En effet, le coefficient d'uniformité obtenu est inférieur à 2 ($C_u < 2$).

Certaines caractéristiques du sable ont aussi été étudiées. Ainsi, après avoir séché le sable au four à 105°C pendant 24 heures, nous avons déduit les paramètres physiques consignés dans le **tableau III.2**

Tableau III. 2 : Certaines propriétés physiques du sable titanifère

Propriétés physiques	Valeurs trouvées
Masse volumique absolue en kg/m ³	4054
Masse volumique apparente en kg/m ³	2500
Porosité en %	38,33 %
Surface spécifique externe en m ² /g	11,84

Les résultats montrent que le sable titanifère est très dense. Toutefois, cette densité est d'une importance capitale dans la mesure où elle facilite la séparation du catalyseur de l'eau épurée. La détermination de la porosité indique que les 38,33 % du volume total du sable sont occupés par du vide.

III.1.2 Analyse par Diffraction aux rayons X

L'analyse chimique par diffraction aux rayons X du sable titanifère a donné les résultats consignés dans le **tableau III.3**.

Tableau III. 3 : Composition chimique du sable titanifère à 58 % de TiO₂

Eléments	% moléculaire
TiO ₂	58,66
Fe ₂ O ₃	31,73
FeO	4,46
MnO	1,10
Al ₂ O ₃	1,09

En plus de ces éléments consignés dans le tableau III.3, le sable titanifère contient aussi d'autres dioxydes à des teneurs inférieures à 1 tels que : SiO₂, P₂O₅, CaO, MgO, ZrO₂, Cr₂O₃ etc.

III.2 Photodégradation de l'azadirachtine technique par le sable titanifère

III.2.1 Introduction

L'introduction des pesticides synthétiques dans l'agriculture a contribué d'une façon générale à l'amélioration des rendements agricoles, mais elle suscite de nombreuses inquiétudes liées

notamment à leur forte stabilité chimique, leur faible biodégradabilité et leur toxicité à long terme qui constituent une menace pour l'environnement (ATHEBA, 2013) ; (Alalm et al., 2017). C'est ainsi que la recherche s'est orientée vers les pesticides naturels. En effet, les insecticides botaniques et les pesticides microbiens sont très efficaces, sûrs et écologiquement acceptables (G.A.Matthews, 1999).

De nombreuses plantes fournissent des insecticides naturels, mais leur étendue et leur action souvent spécifique ont poussé à centrer les recherches sur le neem ou margousier. L'intérêt croissant pour l'utilisation des pesticides à base de neem dans le monde est motivé par leurs effets comparables à ceux des pesticides chimiques ainsi que par leur probable innocuité sur l'environnement. L'azadirachtine A est considéré très largement comme le principal composé à propriétés insecticides du neem même s'il existe d'autres études qui ont montré qu'il n'est pas unique (Mouffok et al., 2007).

Cependant, l'azadirachtine est un insecticide très toxique pour la faune aquatique type poisson. Il a été montré que les résidus issus de sa dégradation sont variables selon le pH (spécificité à l'acidité du milieu) et on compte une dizaine d'isomères dont la toxicité est inconnue (Barrek et al., 2003).

Ainsi, le but dans cette partie est de mettre en évidence l'efficacité épuratrice du sable titanifère utilisé pour la photodégradation de l'azadirachtine technique. Afin d'optimiser le processus photocatalytique, l'influence de divers paramètres sur le taux d'abattement de l'azadirachtine a été étudié. L'étude de la photodégradation de l'azadirachtine technique a été faite dans le réacteur Batch et celui avec recirculation.

III.2.2 Dégradation photocatalytique dans le Photoréacteur Batch

III.2.2.1 Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation

Nous avons étudié d'abord l'impact de la concentration en sable titanifère sur la dégradation photocatalytique de l'azadirachtine. Ainsi, la concentration de la solution d'azadirachtine a été fixée à 80 mg/L et le pH=3. Le but recherché est de trouver la concentration minimale de sable à utiliser. La **figure III.2** montre l'évolution de la fraction résiduaire de la DCO en fonction du temps d'irradiation. Ces résultats ont été obtenus avec les données d'ensoleillement variant de 614 w/m² à 9h à 123 w/m² à 17h.

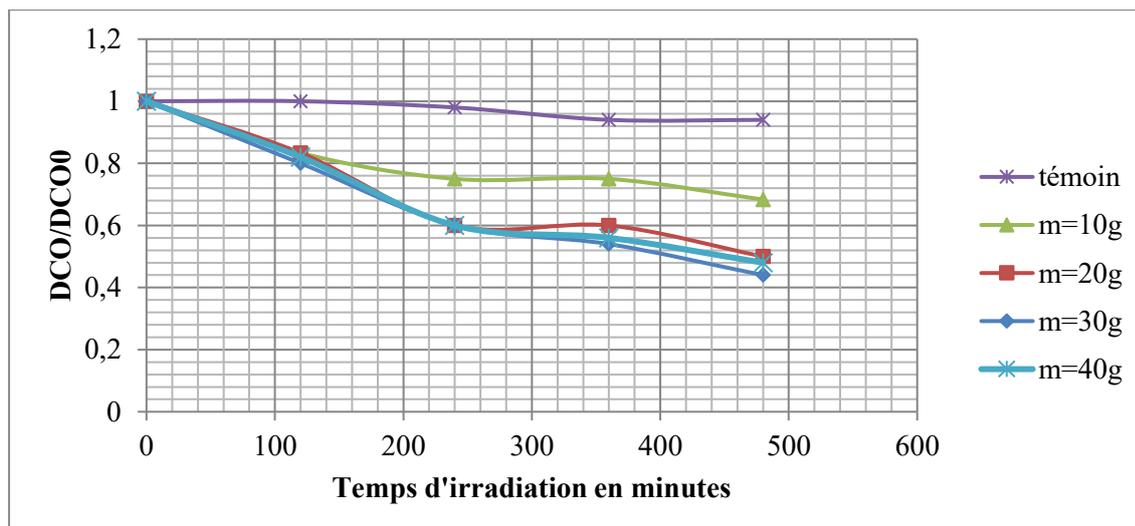


Figure III. 2 : Influence de la masse de sable titanifère sur la photodégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation ($C_0= 80 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$; $V=200 \text{ mL}$)

Sous irradiation solaire et en absence de sable (solution témoin), seulement une diminution de 4 % de la DCO initiale est obtenue après 8 heures d'irradiation. Cette disparition serait due à la photolyse directe résultant d'une faible absorption des radiations solaires par les molécules organiques de l'azadirachtine.

Cependant, dans la gamme de concentration en sable étudiée, la masse du sable titanifère a une forte influence sur la vitesse d'élimination de l'azadirachtine. En effet, un optimum est obtenu pour une masse de 30 g soit une concentration de 150 g/L (150 g de sable par litre de solution). Cette dernière a permis de réduire la DCO initiale de l'azadirachtine de 56 %. Or, pour des masses de sable inférieures ou supérieures à 30 g, le taux d'abattement diminue. Ce résultat déjà obtenu dans de nombreux travaux (McMurray et al., 2006); (EL YADINI, 2013) pourrait s'expliquer par le fait qu'à la quantité optimale du catalyseur, toutes les molécules de TiO_2 sont photoactivées. Cependant, une quantité de catalyseur supérieure à l'optimale empêche une bonne pénétration de la lumière ce qui va endommager l'excitation du semi-conducteur. Par conséquent, une diminution de la dégradation va être observée.

III.2.2.2 Influence du pH initial de la solution d'azadirachtine

L'influence du pH initial sur la vitesse de dégradation de l'azadirachtine technique a été étudiée pour une solution de concentration $C_0=80 \text{ mg/L}$ et dont le pH varie entre 3, 6 et 8 (voir *figure III.3*). L'objectif est de trouver une valeur de pH où la photodégradation de l'azadirachtine est fortement améliorée.

Les données d'ensoleillement global du milieu pour cette étude variaient de 61 w/m² à 982 w/m².

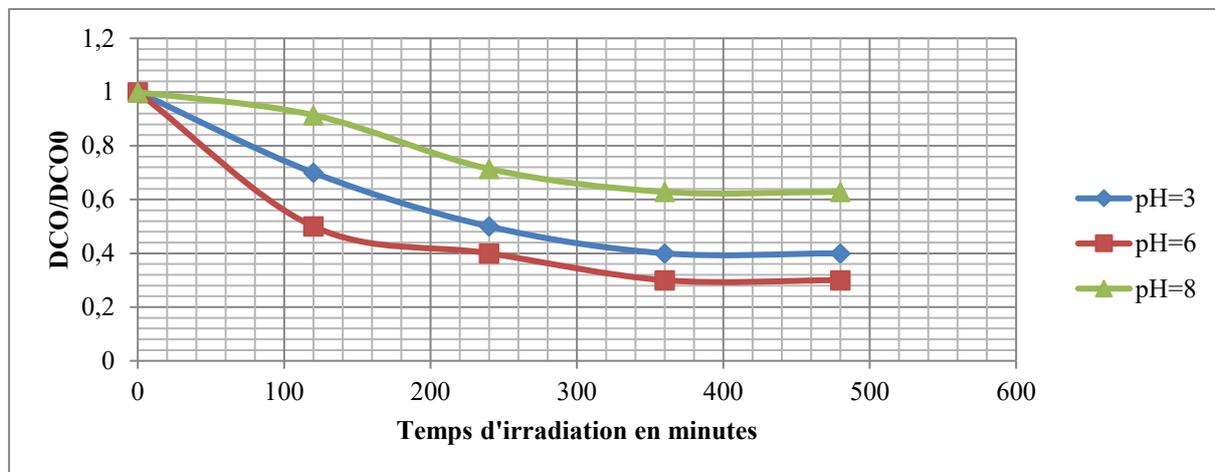


Figure III. 3 : Influence du pH sur la dégradation de l'azadirachtine en fonction du temps d'irradiation ($M_{STF}=30g$, $C_0=80mg/L$; $V=200$ mL)

Un abattement de 60% est obtenue à pH=3 après 8 heures de temps d'irradiation, de 70% à pH=6 et de 37% à pH=8. La plus faible valeur est obtenue au pH basique. En effet, à ce pH, il y'a des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui va modifier les propriétés d'adsorption/désorption et par conséquent, une diminution de la dégradation photocatalytique. Cependant, avec des pH (3 et 6) se rapprochant du pH_{PZC} (pH point zéro charge), on obtient la meilleure dégradation à cause de l'absence de charge du TiO_2 . Ces résultats obtenus sont conformes aux données de la littérature (KODOM, 2011) ; (K.-H. Wang et al., 1999) qui évoquent que la photodégradation est plus favorable aux pH acides. Ainsi, le pH optimal pour la photodégradation de l'azadirachtine par le sable titanifère est égal à 6. Ce dernier est celui de la solution préparée sans ajout d'acide ni de base. Cette valeur rend encore le procédé plus économique pour une exploitation à l'échelle industrielle.

III.2.2.3 Influence de la concentration initiale de la solution d'azadirachtine

La concentration initiale en polluants organiques est un facteur influençant la photocatalyse hétérogène. C'est ainsi que, nous avons étudié l'incidence de la concentration initiale de notre polluant sur sa dégradation en fixant la masse de sable à 30 g et le pH de la solution à 6 (voir **figure III.4**). L'étude de l'influence de la concentration initiale de la solution d'azadirachtine s'est déroulée avec les données d'ensoleillement du milieu variant de 276,5 à 980 w/m².

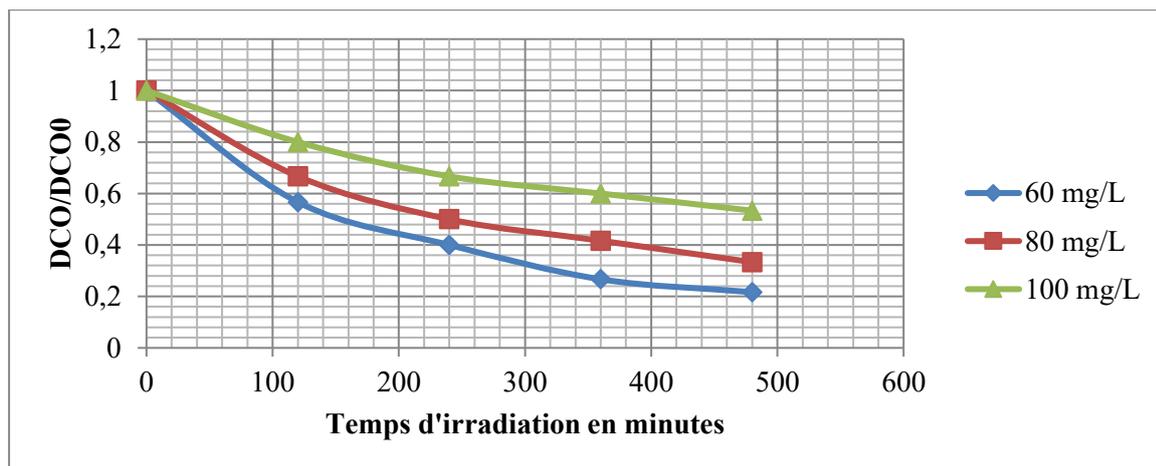


Figure III. 4 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation de l'azadirachtine (pH=6; $M_{STF}=30g$; $V=200$ mL)

Après 8 heures de temps d'irradiation, un abattement de la DCO de 78 % est obtenu pour $C_0=60$ mg/L, de 64 % pour $C_0=80$ mg/L et de 47 % pour $C_0=100$ mg/L. Ainsi, nous remarquons que l'efficacité de la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale en azadirachtine. En effet, une concentration élevée du polluant, multiplie le nombre de molécules d'azadirachtine pour le même nombre de radicaux hydroxyles produits. Ainsi, ces derniers ne seront pas suffisants pour dégrader la forte concentration cible, ce qui conduit à une diminution de l'efficacité du procédé (MANSOUR, 2015).

III.2.2.4 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique : modèle de Langmuir-Hinshelwood

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Zapata et al., 2010). Ainsi, le tracé de $\ln(DCO_0/DCO)$ en fonction du temps d'irradiation (voir *figure III.5*) a donné des droites avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,97 pour toutes les trois concentrations. La diminution quasi-exponentielle du polluant résiduel (*figure III.4*) observée au cours de la photodégradation confirme cette hypothèse. Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique de photodégradation de l'azadirachtine par le sable titanifère suit le modèle de **Langmuir-Hinshelwood et est du premier ordre**.

Le tableau III.4 présente les constantes cinétiques apparentes pour la photodégradation solaire en Batch de l'azadirachtine pour différentes concentrations initiales.

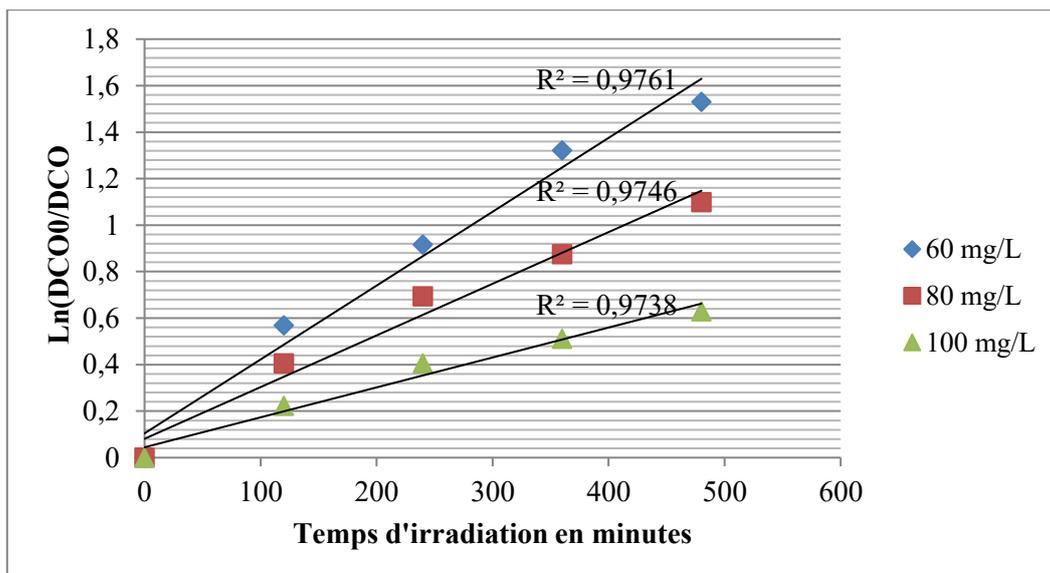


Figure III. 5 : Linéarisation de la cinétique de dégradation de l'azadirachtine par le modèle Langmuir-Hinshelwood

Tableau III. 4 : Constantes de vitesse apparente de l’Azadirachtine pour différentes concentrations

Polluant	Concentrations massiques (mg/L)	Constantes de vitesse apparente K' (min⁻¹)	R²
Azadirachtine	60	0,0032	0,9761
	80	0,0022	0,9746
	100	0,0013	0,9738

III.2.3 Dégradation photocatalytique de l’azadirachtine dans un réacteur tubulaire avec recirculation

Parmi les divers champs d’investigation liés à la photocatalyse hétérogène, l’ingénierie des réacteurs photocatalytiques ((Lasa et al., 2005) ; (Li Puma and Yue, 2003)) et plus particulièrement des réacteurs photocatalytiques solaires, restent d’actualité. La conception d’unité de traitement d’eau par photocatalyse nécessite en effet et au préalable le développement et la validation de modèles de simulation permettant d’effectuer des opérations de dimensionnement et de changement d’échelle.

Dans la conception d’un réacteur de photocatalyse, l’un des points importants relève du choix du catalyseur et de sa mise en forme. Deux grands types de réacteurs et procédés photocatalytiques sont actuellement en cours de développement et étudiés dans la littérature. Le premier type de procédé correspond aux réacteurs basés sur l’utilisation d’une suspension du photocatalyseur dans la solution à traiter et nécessite, de ce fait une opération de filtration du catalyseur une fois le traitement effectué. Par principe, l’utilisation d’une suspension nécessite un procédé utilisant une boucle de recirculation. La solution chargée en polluant est introduite dans la boucle fluide. Le traitement par photocatalyse est ainsi effectué. Une fois le polluant dégradé, la pompe de circulation est arrêtée et la procédure de filtration est réalisée. Cette opération n’est pas compatible avec la réalisation d’installations de tailles importantes.

Le second type de procédé est basé sur l’utilisation de réacteurs (tubulaires ou plans) en lit fixe avec circulation de la solution contenant le polluant autour d’un garnissage constitué du photocatalyseur associé à un support (Y. Zhang et al., 1994) ; (Thevenet et al., 2005). L’utilisation d’un catalyseur supporté permet de concevoir un procédé fonctionnant : selon le principe d’une boucle de recirculation sans toutefois devoir effectuer l’opération de filtration ; en boucle ouverte et en régime continu si le réacteur est dimensionné de manière à assurer avec

un seul passage de l'effluent à traiter un abattement du polluant. Ainsi, dans cette partie, nous avons conçu un réacteur à lit fixe avec des tubes en verres à l'intérieur desquels circule la solution à traiter par l'intermédiaire d'une pompe (voir figure II.9). L'avantage de ce procédé est la filtration spontanée à la sortie du réacteur permettant ainsi la possibilité d'installation à l'échelle industrielle.

III.2.3.1 Influence du débit de recirculation

Dans les réacteurs photocatalytiques continus ou en recirculation le débit est un paramètre très important pour apprécier l'efficacité du procédé de photocatalyse. Ainsi, pour étudier cette influence, on a fait varier le débit de la solution d'azadirachtine de 0,3 L/minute à 0,6 L/minute avec un pas de 0,1. Le volume de la solution à traiter est de 1,5 L et la concentration initiale en azadirachtine est fixée à 200 mg/L. La figure suivante présente les cinétiques de dégradation obtenues aux débits de recirculation étudiés. Lors de cette étude, les valeurs d'ensoleillement du milieu ont varié de 119 à 888 w/m².

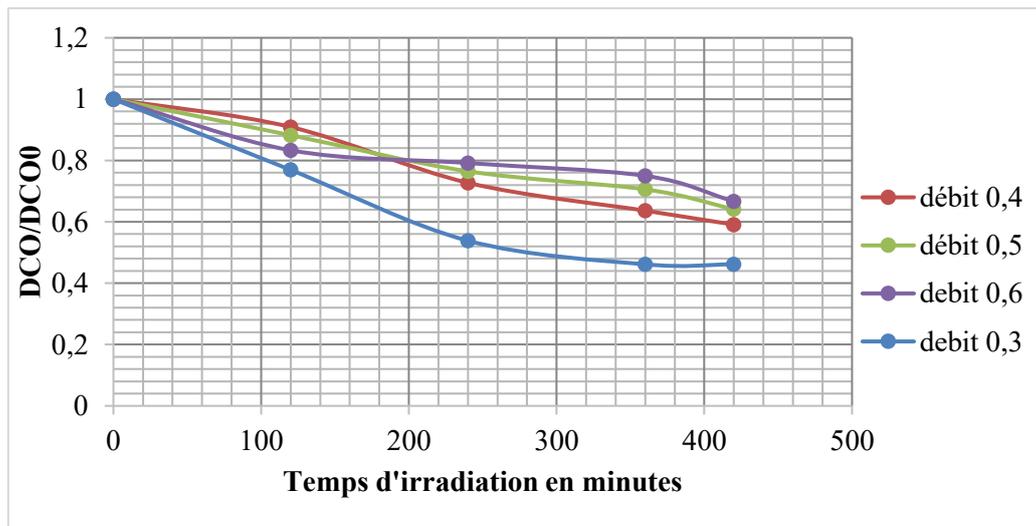


Figure III. 6 : Influence du débit sur la dégradation photocatalytique de l'azadirachtine (M_{STF} =225g ; V_S=1,5L ; C₀=200mg/L ; pH=6.)

L'analyse des résultats nous montre que plus le débit de recirculation de la solution à épurer est faible, meilleure est la dégradation.

Ce résultat était prévisible du fait du temps de passage des molécules plus court lorsqu'on augmente le débit entraînant ainsi une faible dégradation. En outre, le contact entre le polluant et le catalyseur est fortement amélioré à faibles débits. C'est ainsi que le meilleur taux

d'abattement (54 %) a été obtenu avec le débit de 0,3 L/minute. C'est ce dernier qui a été utilisé pour la suite des travaux.

III.2.3.2 Influence de la masse de sable

Toujours dans le but d'optimiser le procédé, 3 masses différentes du sable titanifère ont été utilisées pour étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique de l'azadirachtine. Les résultats obtenus lors ces tests sont représentés sur la figure ci-dessous.

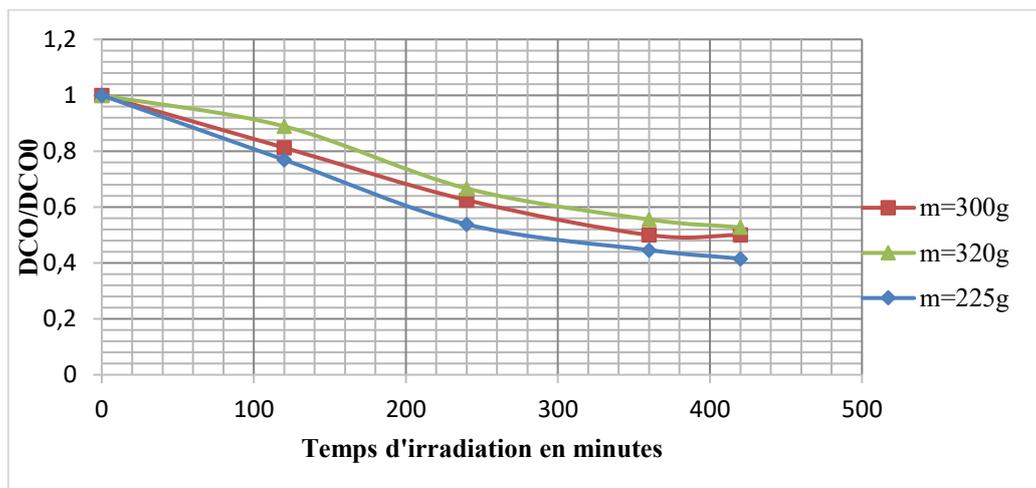


Figure III. 7 : Influence de la masse de sable sur la dégradation de l'azadirachtine (débit=0,3L/minute ; $V_s=1,5L$; $C_0=200mg/L$; $pH=6$.)

L'analyse de ce graphe montre que l'abattement de la DCO augmente avec la diminution de la masse du catalyseur. Ainsi, le meilleur taux d'abattement est obtenu avec la masse de 225g soit une concentration de 150 g/L. Ce qui confirme les résultats des tests en batch. Les résultats de la **figure III.7** pourraient s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une augmentation de la turbidité au sein du réacteur et empêche une bonne pénétration de la lumière. Alors que, l'absorption des flux lumineux par le catalyseur diminue avec l'augmentation de la turbidité. Ce qui entraîne une baisse de la production des radicaux hydroxyles qui oxydent les matières organiques.

III.2.3.3 Influence de l'oxygène de l'air

La minéralisation des composés organiques par le procédé de la photocatalyse hétérogène est fortement influencée par l'ajout d'accepteurs d'électron tel que l'oxygène. Ainsi, pour étudier

cette influence sur la dégradation de l'azadirachtine, une modification a été faite sur la configuration du réacteur. Il s'agit de l'insertion d'un tube ouvert à l'atmosphère pour alimenter de façon continue le réacteur en oxygène de l'air. Ces tests ont été réalisés avec les mêmes quantités de sable utilisées lors de l'étude de l'influence de la masse en (III.2.3.2) et avec des taux d'ensoleillement variant de 215 à 915 w/m². Les résultats obtenus sont illustrés sur la **figure III.8**.

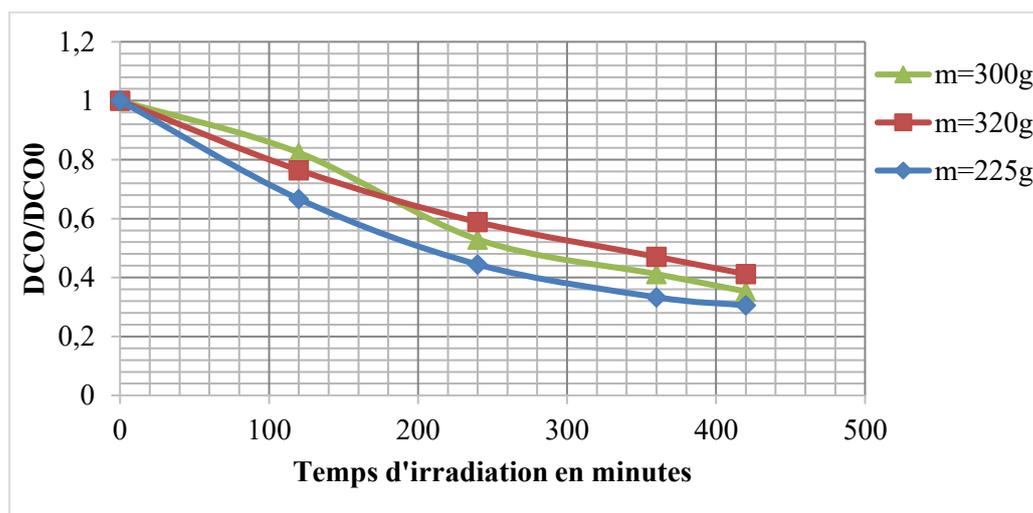


Figure III. 8 : Etude de l'influence de l'oxygène de l'air sur la dégradation de l'azadirachtine (débit =0,3L/minute ; Vs=1,5L ; C0=200mg/L ; pH=6.)

Les taux d'abattement finaux de la DCO pour les trois masses testées sont meilleurs que ceux obtenus avec la première configuration. On peut se référer aux **tableaux III.5 et III.6** pour mieux voir l'incidence de l'oxygène sur les résultats obtenus. De plus, la vitesse de dégradation de l'azadirachtine en présence d'oxygène s'est considérablement améliorée pour toutes les trois masses de sable. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence d'oxygène dans la solution limite les risques de recombinaison trou/électron. En effet, les molécules d'oxygène, absorbées à la surface du photocatalyseur agissent comme des pièges très efficaces d'électrons de la bande de conduction, en supprimant ainsi totalement ou partiellement la recombinaison des paires d'électrons-trou de surface.

Tableau III. 5 : Résultats du système sans aération

Concentration en sable titanifère (en g/L)	Taux d'abattement de la DCO en % au bout de 480 minutes
150	58,5
213	50
227	47

Tableau III. 6 : Résultats du système avec aération

Masses en g	Taux d'abattement de la DCO en % au bout de 480 minutes
150	70
213	65
227	59

Les résultats obtenus avec la concentration de 150 g/L et le système avec aération ont été retenus pour l'étude de l'ensoleillement global sur la vitesse de dégradation du polluant.

III.2.3.4 Influence de l'ensoleillement sur la dégradation de l'azadirachtine

Les réactions photocatalytiques sont aussi influencées par l'intensité du flux lumineux reçu par le catalyseur. C'est dans ce sens que nous avons étudié la corrélation qui existe entre l'abattement de la DCO pour différentes valeurs du taux d'éclairement. Cette étude s'est déroulée entre 9h et 13h. A intervalle de temps d'une heure, le taux d'ensoleillement global du milieu est relevé et la DCO du polluant est aussi mesurée. Ainsi, la **figure III.9** visualise les résultats obtenus.

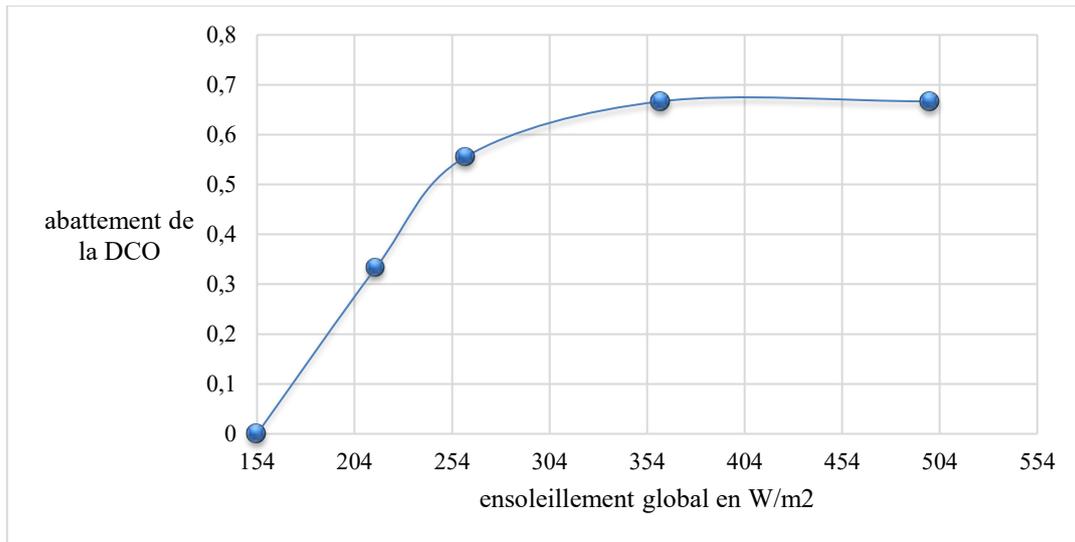


Figure III. 9 : Influence de l'ensoleillement sur l'abattement de la DCO (débit = 0,3L/minute ; $M_{STF}=225g$; $V_s=1,5L$; $C_0=200mg/L$; $pH=6$.)

L'évolution de cette courbe montre qu'il y'a une nette relation de proportionnalité entre l'irradiance et la vitesse de dégradation du polluant. Cette évolution non uniforme peut être scindée en trois parties.

- Entre 154 à 234W/m² : dans cette partie l'abattement de la DCO varie linéairement avec l'ensoleillement comme le montre la **figure III.10**.

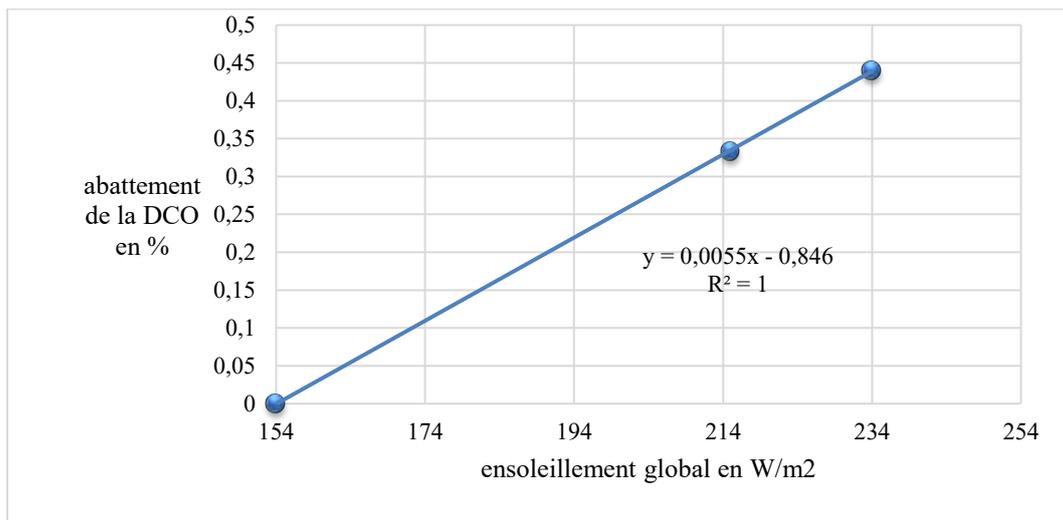


Figure III. 10 : Évolution de l'abattement de la DCO en fonction de l'ensoleillement global (entre 154 et 234W/m²) (débit=0,3L/minute ; $M_{STF} = 225g$; $V_s=1,5L$; $C_0=200mg/L$; $pH=6$.)

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature (Jean-Marie Herrmann, 1999). Beaucoup de travaux ont montré que pour les faibles intensités de flux lumineux, la vitesse de photodégradation varie linéairement avec l'intensité. Cela est dû aux faibles taux de recombinaison entre les électrons et les trous générés. En outre, dans ces conditions, la formation des paires électrons/trous est prédominante.

- Entre 234 et 304W/m² : dans cette partie, la courbe obtenue suit un polynôme de degré 3 comme la montre la figure ci-dessous.

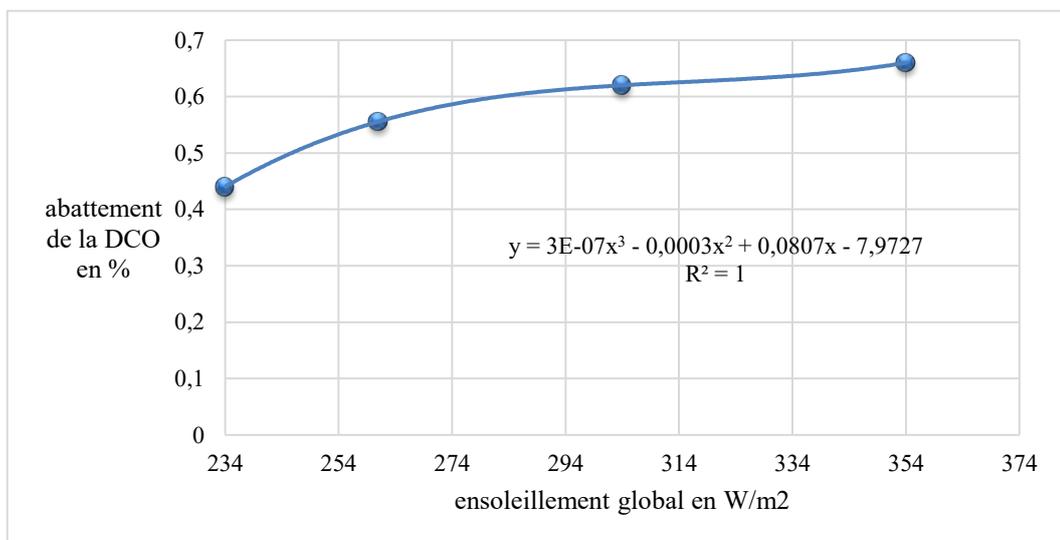


Figure III. 11 : Évolution de l'abattement de la DCO en fonction de l'ensoleillement global (entre 234 et 354W/m²) (débit=0,3L/minute ; M_{STF}=225g ; v=1,5L ; C₀=200mg/L)

Cette évolution devenue polynomiale se traduit par une augmentation de la recombinaison entre électrons/trous. Ainsi, la production de radicaux hydroxyles diminue, entraînant une faible augmentation de l'abattement de la DCO à ce niveau.

- Entre 354 et 499W/m² : dans cette partie, il n'y a aucune influence de l'ensoleillement sur l'abattement de la DCO. En effet, pour des éclairagements élevés, la formation des paires électrons/trous se trouve en compétition avec leur recombinaison.

III.2.4. Conclusion

La photodégradation de l'azadirachtine technique sur le sable titanifère en réacteur batch et en réacteur tubulaire a été appliquée avec succès. L'influence de certains paramètres opératoires sur la dégradation du polluant a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que le pH optimal pour la photodégradation de l'azadirachtine est 6. Une concentration en sable titanifère de 150 g/L a été retenue comme l'optimale quel que soit le réacteur. Les études ont aussi montré que la vitesse de dégradation de l'azadirachtine est fortement améliorée pour de faibles taux d'ensoleillement par exemple entre 154 et 234 W/m². Il faut aussi noter que la cinétique de dégradation de l'azadirachtine satisfait le modèle de Langmuir-Hinshelwood et est du premier ordre.

Les résultats d'études de la photodégradation de l'azadirachtine sur le sable titanifère en réacteur batch ont fait l'objet d'une publication dans le journal « Afrique Science. (Cf liste des publications).

**Chapitre IV : Adsorption
photodégradation d'un antibiotique
fluoroquinolone (ofloxacine) sur le
sable titanifère**

IV.1 Introduction

Les fluoroquinolones sont des antibiotiques majeurs de l'arsenal thérapeutique, utilisés pour traiter de nombreuses infections du fait de leurs puissantes activités antibactériennes (de Lastours, 2016) ; (M. Feng et al., 2016). En effet, ces médicaments ont une forte pénétration intracellulaire et tissulaire, un large spectre antibactérien, et ont à la fois un bon profil de tolérance clinique et une excellente biodisponibilité orale (Hooper, 2001) ; (de Lastours, 2016). C'est ce qui fait que les fluoroquinolones constituent le quatrième antibiotique le plus prescrit dans le monde (Van Boeckel et al., 2014).

Plus de la moitié de ces antibiotiques ne sont pas métabolisés. Donc, ils resteront sous leur forme originale (X. Liu et al., 2016) et pourront se retrouver dans le milieu aquatique (Luo et al., 2011). D'ailleurs, des études ont montré la présence d'antibiotiques dans certaines eaux : eaux usées (Le-Minh et al., 2010), eaux de surface (Massey et al., 2010), les eaux souterraines (H. Zhang et al., 2013) et même dans l'eau potable (Manzetti and Ghisi, 2014). Les fluoroquinolones font partie des antibiotiques qui ont une solubilité et une biodégradation faibles. Ainsi, ils sont susceptibles de s'accumuler dans les eaux (Okay et al., 2012). Cette accumulation va induire des effets toxiques sur les organismes aquatiques (X. Liu et al., 2016) et par conséquent développer des gènes de résistance aux antibiotiques qui peuvent être partagés entre les bactéries par le processus de transfert génétique horizontal et peuvent conduire finalement à l'échec des antibiotiques (Defoirdt et al., 2011).

Il a été aussi montré que des mélanges de résidus de fluoroquinolones avec d'autres composés pharmaceutiques actifs peuvent déclencher des effets d'inhibiteurs de croissance et de génotoxicité chez des espèces aquatiques (M. Feng et al., 2016) ; (Yang et al., 2008).

Cependant, l'effet néfaste de ces composés sur l'écosystème aquatique et sur la santé humaine, nécessite le développement de techniques de traitement pour leur élimination. C'est ainsi que de nombreux travaux ont été effectués dans ce sens par : nanofiltration combinée avec ozonation (P. Liu et al., 2014), oxydation électrochimique (P. Liu et al., 2015), les POA ((M. Feng et al., 2015) ; (Ribeiro et al., 2015) ; (Prados-Joya et al., 2011)), adsorption (Hu et al., 2017). Parmi ces techniques, l'adsorption est généralement considérée comme l'une des technologies les plus courantes et les plus prometteuses (Gao et al., 2015). En effet, c'est une technologie facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas un coût énergétique élevé ((De Wilde et al., 2009) ; (El Bakouri H. M., 2009)).

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption et la photodégradation d'un antibiotique fluoroquinolone, ofloxacin sur le sable titanifère. En outre, l'adsorption du polluant à la surface du catalyseur est la première étape précédant la réaction photocatalytique.

Afin d'optimiser le processus d'adsorption, l'influence de divers paramètres a été étudiée.

IV.2 Cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère

La cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère est donnée par la **figure IV.1**. L'objectif de cette étude, consiste à déterminer le temps optimal pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Ainsi, ce dernier est atteint après 100 minutes d'adsorption avec une rétention en ofloxacin de 57,14 % dans les conditions opérées correspondant à une capacité d'adsorption de 0,41 mg/g. Comme dans certains travaux (Alahiane et al., 2013, 2), la cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable s'est déroulée en deux étapes : une première rapide dans les 20 premières minutes entraînant un taux d'abattement d'ofloxacin de 38,1 % et une deuxième plus moins lente avec un taux d'élimination de 57,14 % correspondant au temps d'équilibre entre l'adsorbat/l'adsorbant.

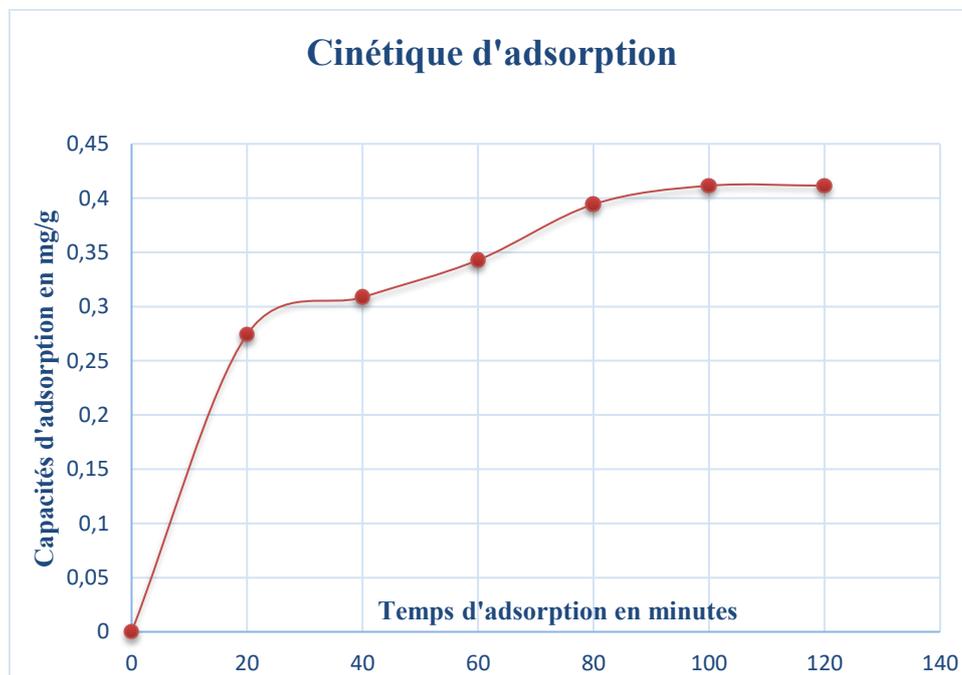


Figure IV. 1 : Cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère ($DCO_0=201,6$ mg/L ; pH=7,5 ; $M_{STF}=70$ g ; $T=24$ °C ; $V=250$ mL)

Les études cinétiques fournissent des informations importantes sur la dynamique et les mécanismes d'adsorption. Ainsi, pour étudier le mécanisme d'adsorption de l'ofloxacin sur le

sable titanifère, les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intraparticulaire ont été testés (**voir équations suivantes respectivement**).

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 \cdot t + \ln Q_e \quad (\text{I-9})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \quad (\text{I-11})$$

$$Q_t = K_p \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-12})$$

Les résultats sont visualisés par les figures IV.2, IV.3 et IV.4.

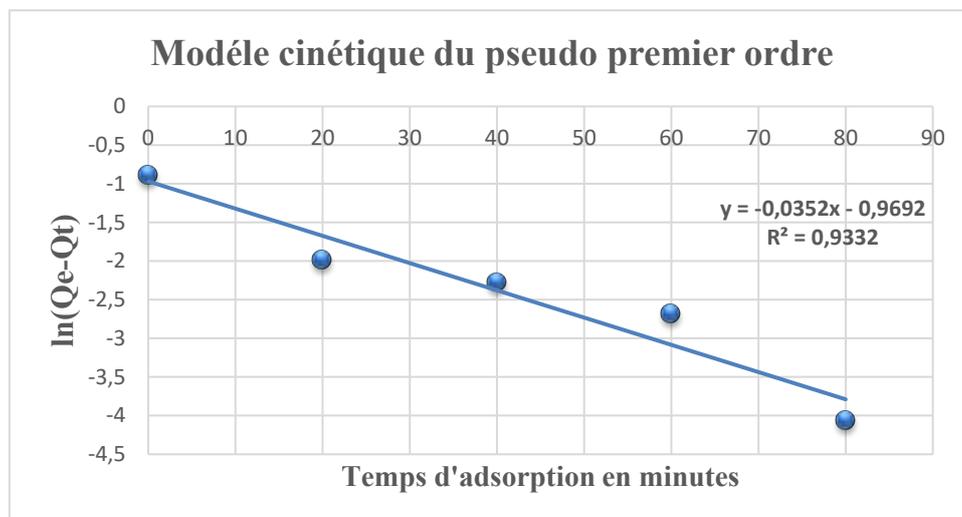


Figure IV. 2 : Linéarisation selon le modèle du pseudo premier ordre

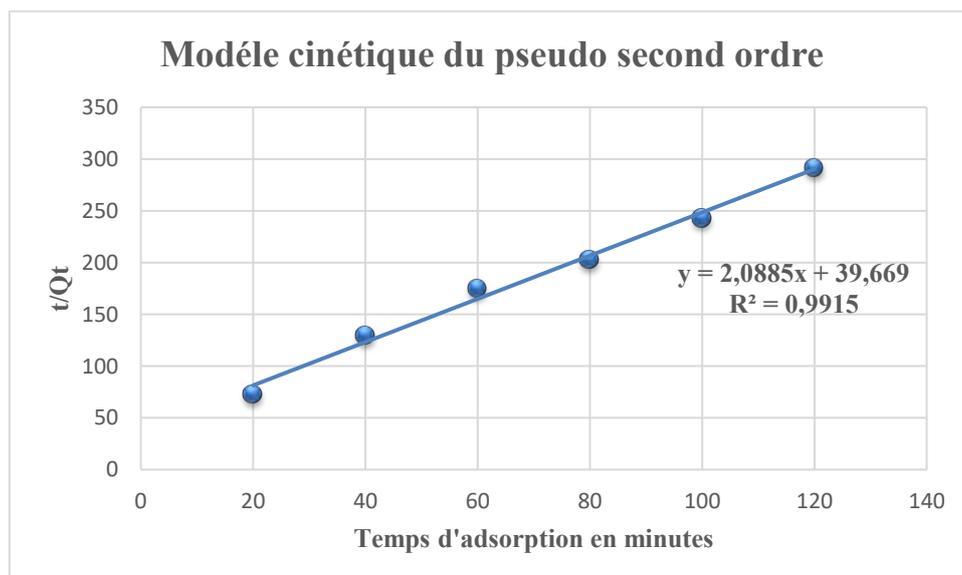


Figure IV. 3 : Linéarisation selon le modèle du pseudo second ordre

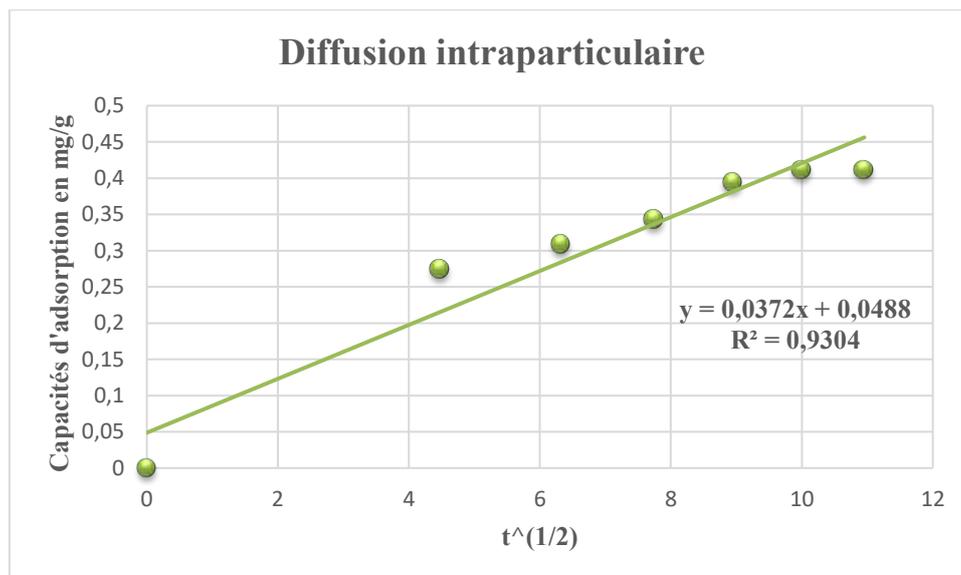


Figure IV. 4 : Linéarisation selon le modèle de la diffusion intraparticulaire

Selon les valeurs du coefficient de corrélation R^2 obtenues, les trois modèles cinétiques sont bien adaptés aux données expérimentales. Cependant, le modèle du pseudo second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère. Ainsi, l'adsorption de l'antibiotique sur le sable titanifère suit le modèle du pseudo second ordre et est chimique (chimisorption). Les paramètres cinétiques de ces trois modèles sont donnés dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV. 1 : Constantes cinétiques des modèles du premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable

Modèles cinétiques	Premier ordre			Pseudo second ordre			Diffusion intraparticulaire	
	Paramètres	Q_e (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	K_p ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)
Valeurs	0,380	0,0352	0,9352	0,4788	0,1100	0,9915	0,0372	0,9304

IV.3 Influence de la quantité de sable titanifère sur l'adsorption de l'ofloxacin

Cette partie vise à déterminer la masse minimale de sable titanifère permettant une rétention maximale en ofloxacin. En effet, l'adsorption est un processus fortement influencé par la masse d'adsorbant. Ainsi, pour voir l'influence de la masse de l'adsorbant, nous avons préparé

une solution d'ofloxacin de concentration 200 mg/L, à partir de laquelle nous en prélevons un volume de 250 mL et nous avons fait varier la masse du sable titanifère de 0 à 100 g. Les résultats obtenus sont représentés par la **figure IV.5**.

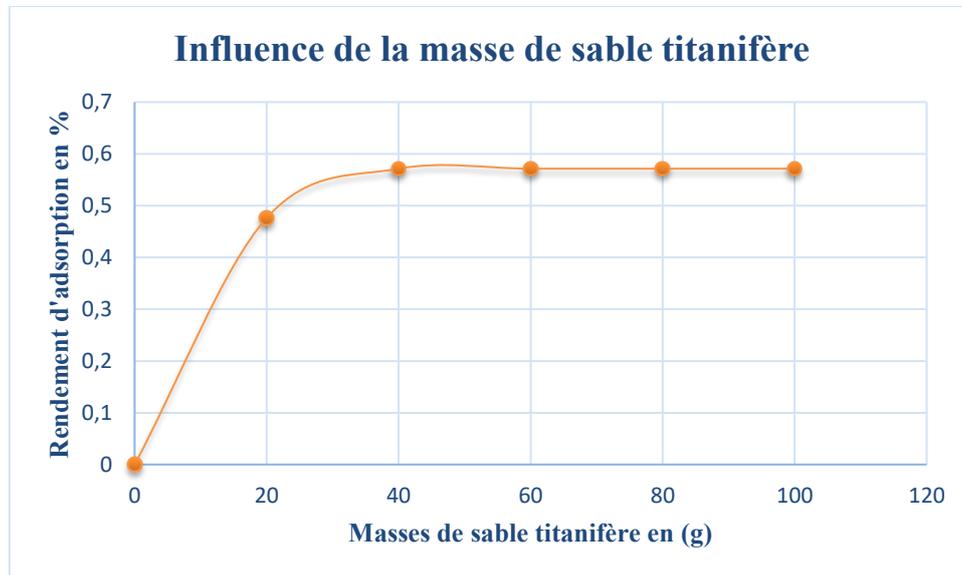


Figure IV. 5 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du sable titanifère : (DCO₀=201,6 mg/L ; pH=7,5 ; T=24 °C ; V=250 mL ; t=100 min)

Les résultats montrent que le rendement d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère augmente avec la quantité de sable mise en suspension pour se stabiliser à 40 g, soit une concentration de 160 g/L dans la solution aqueuse. Cette dernière a permis d'avoir un abattement de la demande chimique en oxygène de la solution de 57,14 % après 100 minutes d'adsorption. C'est cette masse qui a été retenue pour la suite des tests.

IV.4 Influence du pH initial de la solution d'ofloxacin sur son adsorption

L'adsorption des composés organiques est influencée par le pH de la solution (Loosli et al., 2014). En effet, ce dernier agit d'une part sur la charge de surface de l'adsorbant et d'autre part sur la répartition et la spéciation des cations (Sbaa et al., 2011). Ainsi, dans le but de voir l'impact du pH sur l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère, nous avons fait varier ce dernier de 3 à 9. La **figure IV.6** donne la capacité d'adsorption en ofloxacin en fonction du pH de la solution.

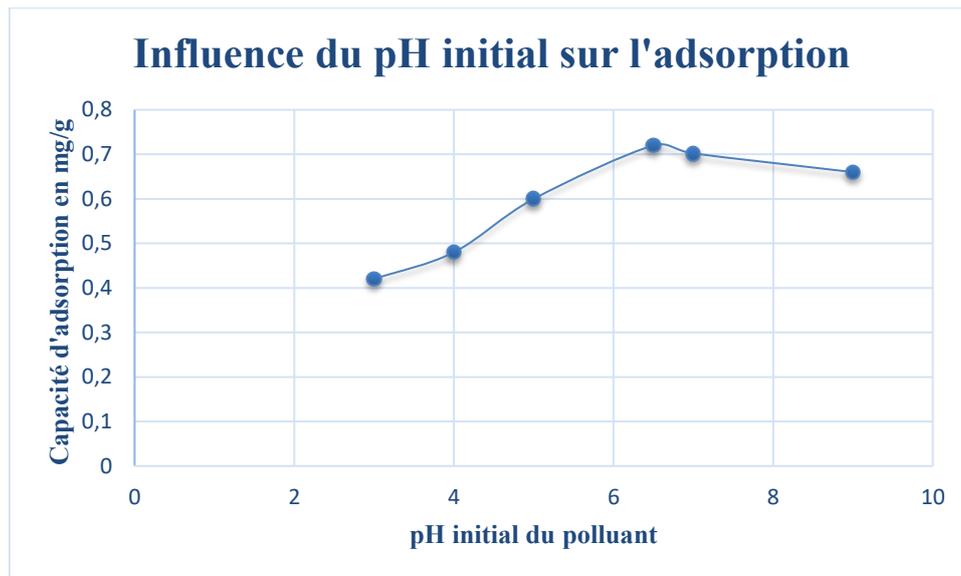


Figure IV. 6 : Capacité d'adsorption en ofloxacine en fonction du pH ($DCO_0=201,6$ mg/L ; $M_{STF} = 40$ g ; $T=24$ °C ; $V=250$ mL ; $t=100$ min)

Les résultats révèlent que le pH du milieu joue un rôle très important sur la fixation de l'ofloxacine sur le sable titanifère. En effet, la capacité d'adsorption de l'ofloxacine à la surface du sable augmente avec la croissance du pH du milieu pour atteindre une valeur maximale de 0,72 mg/g à un pH de 6,5. Cependant, pour des valeurs de pH supérieur à 6,5, la capacité d'adsorption diminue. La plus grande quantité d'adsorption à un pH de 6,5 pourrait s'expliquer par l'absence de charge à la surface du TiO_2 dont le pH_{PZC} est compris entre 5,4 et 6,6 (Hazime, 2012). Alors, pour des valeurs de pH inférieures ou supérieures à 6,5, la surface adsorbante devient chargée positivement et négativement respectivement à cause de l'adsorption d'ions H^+ et OH^- (Bulut and Aydın, 2006). La présence de ces derniers sur la surface adsorbante repousse les molécules de l'antibiotique réduisant ainsi leur efficacité d'adsorption. Des résultats un peu similaires ont été obtenus sur l'adsorption de composés organiques par ((Deng et al., 2009) ; (Benjwal et al., 2016)). Ainsi, puisque la capacité d'adsorption maximale est obtenue à pH 6,5, les isothermes d'adsorption ont été réalisées à ce dernier.

IV.5 Les isothermes d'adsorption

Trois modèles d'isothermes à savoir, le modèle de Henry, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich dont les équations linéaires sont données respectivement par (I-3), (I-5) et (I-7) ont été utilisés pour explorer la relation entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre. Les isothermes ont été réalisées à 24 °C avec des solutions d'ofloxacine de

concentrations allant de 50 à 250 mg/L à pH 6,5. Les résultats obtenus sont donnés par les figures IV.7, IV.8 et IV.9.

- **Modèle linéaire de Henry**

$$Q_e = K_d \cdot C_e \quad (I-3)$$

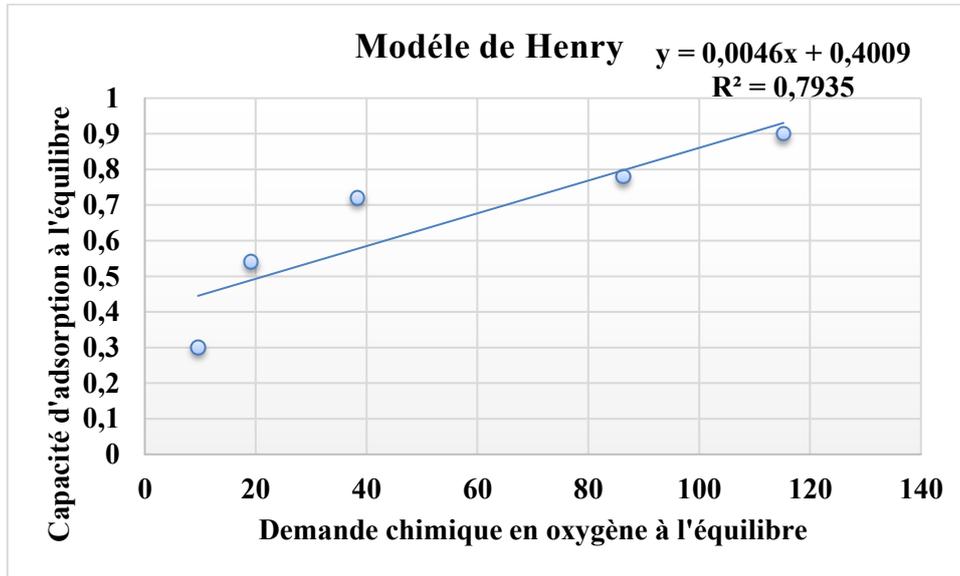


Figure IV. 7 : Isotherme de Henry

- **Modèle linéaire de Langmuir**

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (I-5)$$

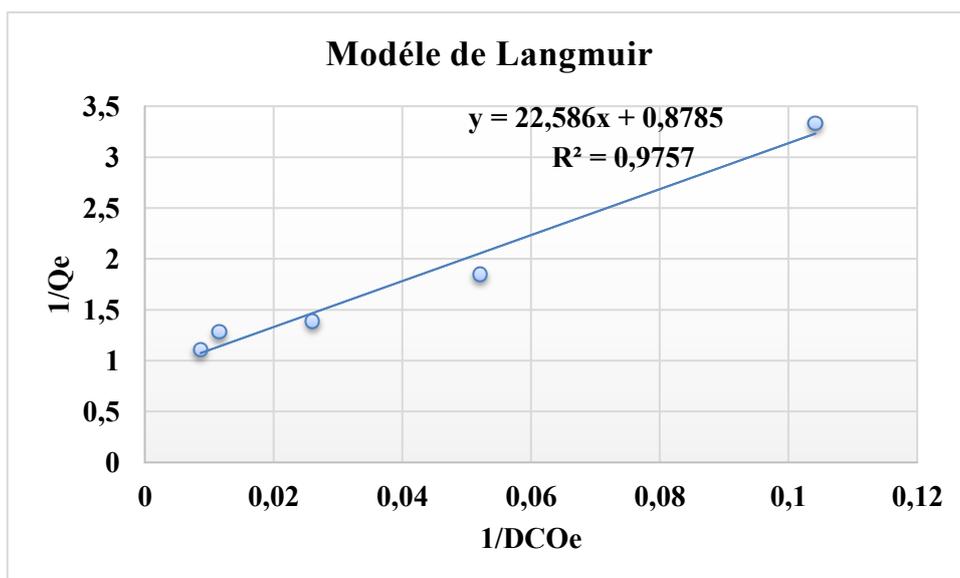


Figure IV. 8 : Isotherme de Langmuir

- **Modèle linéaire de Freundlich**

$$\text{Log}Q_e = \text{Log} K_f + n \text{Log} C_e \quad (\text{I-7})$$

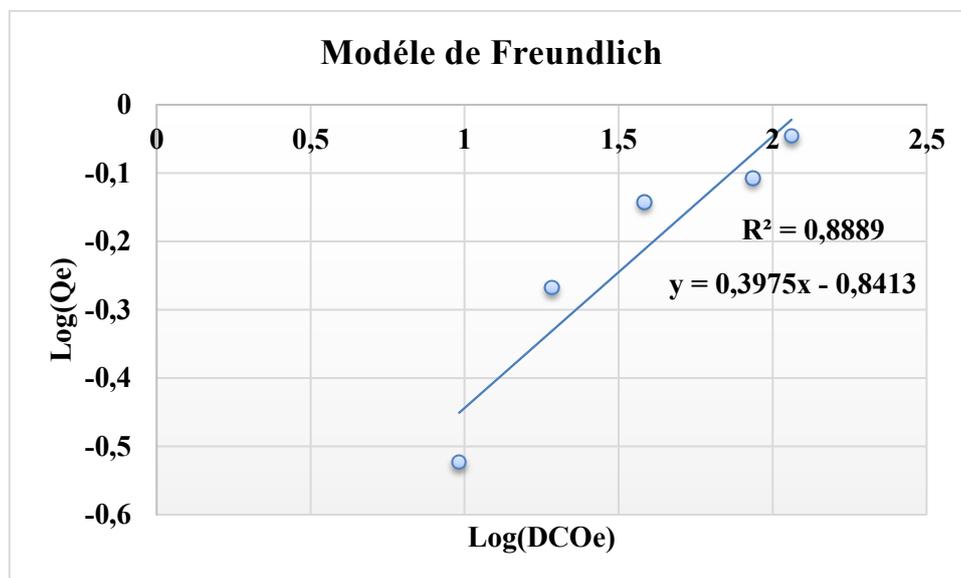


Figure IV. 9 : Isotherme de Freundlich

Le modèle de Langmuir fournit le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,9757$). Ce qui implique l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère suit l'isotherme de Langmuir et met en évidence un seul type de sites d'adsorption (adsorption monocouche). Ce résultat est en conformité avec d'autres qui indiquent que l'adsorption des composés organiques sur du dioxyde de titane suit en général le modèle de Langmuir ((Kim et al., 2008) ; (Alahiane et al., 2013)). Les paramètres de l'isotherme de Langmuir sont représentés dans le **tableau IV.2**. Ainsi, la capacité d'adsorption maximale en ofloxacin est 1,1383 mg/g.

Tableau IV. 2 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère.

Paramètres	Coefficient de corrélation R^2	Capacité d'adsorption maximale Q_{max} (mg/g)	Constante de Langmuir K_L (L/mg)
Valeurs Obtenues	0,9757	1,1383	0,0389

IV.6 Etude de la dégradation photocatalytique de l'ofloxacin sur le sable

La photodégradation de l'ofloxacin a été réalisée en réacteur tubulaire et avec les conditions opératoires optimales obtenues lors des tests d'adsorption. L'objectif de cette étude est juste

d'améliorer le taux d'abattement de l'ofloxacin obtenu pendant les tests d'adsorption. La dégradation catalytique de l'antibiotique au cours du temps a été suivie par la mesure de la DCO ainsi que le pH de la solution épurée. Les résultats auxquels nous sommes parvenus, sont donnés par les figures IV.10 et IV.11.

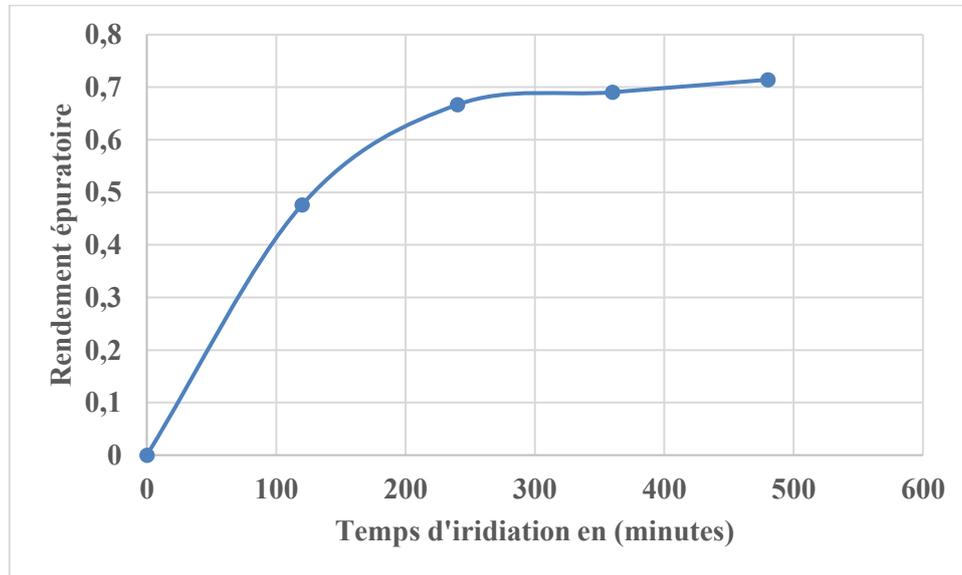


Figure IV. 10 : Rendement épuratoire de l'ofloxacin en fonction du temps d'irradiation ($DCO_0=201,6$ mg/L ; $M_{STF} = 160$ g ; $V=1$ L ; $pH= 6,5$)

Après 8 heures de temps de traitement, un taux d'abattement de 71,42 % a été obtenu. Celui-ci n'était que de 57,14 % lors des tests d'adsorption. Ainsi, l'élimination de l'ofloxacin est fortement améliorée en présence de rayons ultraviolets. En effet, la présence de lumière va engendrer la production de radicaux hydroxyles qui vont dégrader les molécules adsorbées.

Le pH de l'eau traitée a aussi été suivi au cours du temps. Les résultats sont présentés dans la **figure IV.11**.

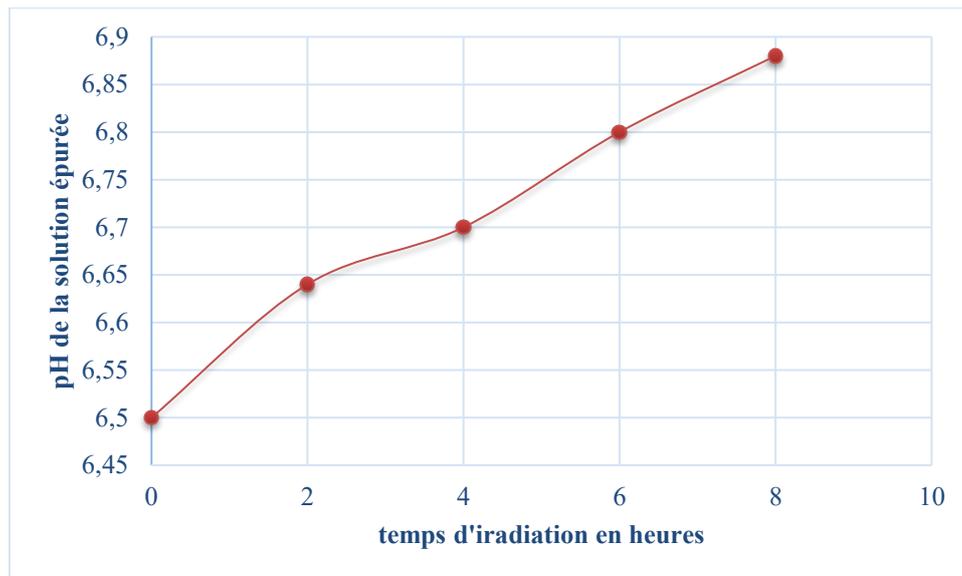


Figure IV. 11 : Evolution du pH de l'eau épurée au cours de la photodégradation de l'ofloxacin ($DCO_0=201,6$ mg/L ; $M_{STF} = 160$ g ; $V=1$ L ; $pH= 6,5$)

La **figure IV.11** montre que l'élimination de l'antibiotique est accompagnée d'une augmentation du pH de l'eau traitée au cours du temps. Cette augmentation du pH de l'eau traitée serait due à la formation de sous-produits plus basiques que le polluant initial.

IV.7 Conclusion

L'objectif de cette partie consistait à étudier l'élimination d'un antibiotique fluoroquinolone (ofloxacin) par adsorption et photodégradation sur le sable titanifère. Les résultats ont montré que l'adsorption de l'antibiotique sur le sable est influencée par un certain nombre de paramètres tels que : la masse du sable, le pH de la solution d'antibiotique. Ainsi, à la lumière des résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été tirées :

- l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 100 min ;
- une concentration minimale de 160 g/L en sable titanifère est suffisante pour atteindre un taux d'abattement en ofloxacin de 57,14 % ;
- un pH de 6,5 permet d'avoir une meilleure capacité d'adsorption en ofloxacin ;
- l'isotherme d'adsorption est en accord avec le modèle de Langmuir ce qui veut dire qu'on en présence d'une adsorption monocouche ;
- la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle du pseudo second ordre par conséquent, le mécanisme d'adsorption de l'ofloxacin sur le sable titanifère est chimique (chimisorption) ;

- l'élimination de l'antibiotique est fortement améliorée en photodégradation avec un taux d'abattement **71,42 %**.

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que le sable titanifère pourrait être utilisé avec succès pour la dépollution des eaux usées contenant des antibiotiques tels que les fluoroquinolones. Les résultats obtenus de l'adsorption de l'antibiotique sur le sable titanifère ont fait d'une publication dans le journal « Research Journal of Chemical Sciences ». En effet, il n'existe pas dans la littérature d'études sur l'élimination de l'ofloxacin dans les eaux usées par adsorption sur le sable titanifère.

Chapitre V : Couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable titanifère pour le traitement des effluents de tabac

V.1 Introduction

L'industrie du tabac est l'une des plus grandes industries du monde. La Chine est la plus grande productrice et consommatrice de tabac dans le monde et contribue à environ 40% de la production mondiale de tabac (Y. Liu et al., 2015).

Au cours des dernières décennies, la production mondiale de tabac a augmenté de façon spectaculaire, en particulier dans les pays en développement (Novotny and Zhao, 1999). Toutefois, la culture considérable de tabac et la production industrielle de cigarettes conduisent à la génération d'importantes quantités de déchets et classent l'industrie du tabac à la 18^e place parmi toutes les autres industries productrices de déchets chimiques (Crini and Badot, 2007). En outre, plus de 200 millions de tonnes de déchets sont engendrés chaque année ((Jing et al., 2016) ; (J. Wang, 2009)). Des statistiques du TRI (*Toxics, Release Inventory*) ont montré aux USA, en 1992 que plus de 27 millions de kilogrammes de déchets chimiques liés à la production de cigarettes ont été générés et uniquement les 2,2 millions de kilogrammes ont été traités. Ces déchets, une fois rejetés dans l'environnement poseraient un sérieux problème ((A. Meng et al., 2015) ; (Zhong et al., 2010) ; (Zi et al., 2013)). En effet, ils contiennent des composants nocifs, toxiques et ou récalcitrants. Ces derniers proviennent généralement de la décomposition des feuilles de tabac, constituées principalement par des acides (malique, citrique, furamique, oxalique, succinique, phénolique...), des chlorogéniques, de la quinine et surtout de la nicotine. L'élimination de cette dernière dans les eaux a été étudiée dans certains travaux : par adsorption ((Akçay and Yurdakoç, 2008) ; (Shin et al., 2011)), par biodégradation ((J. Wang, 2009) ; (X. J. Meng et al., 2010) ; (Zhong et al., 2010)) etc. Ainsi, compte tenu de la nature colloïdale des déchets liquides de cigarette, ce chapitre vise à étudier le traitement des effluents de tabac d'une industrie au Sénégal par un couplage coagulation chimique et photocatalyse hétérogène sur du sable titanifère. En effet, la coagulation chimique permettrait de réduire la turbidité des effluents favorisant ainsi une bonne excitation du semi-conducteur en photodégradation. Son couplage avec d'autres procédés oxydatifs, membranaires ou biologiques, a été appliqué avec réussite dans beaucoup de travaux publiés (Rasool et al., 2016) ; (Rodríguez-Chueca et al., 2016) ; (Amor et al., 2015) ; (Hashem et al., 2016).

V.2 Résultats des tests de Coagulation Chimique

V.2.1 Influence de la dose de coagulant

Le taux de coagulant appliqué varie de 0 à 525,6 mg/L d'effluent et pour chaque dose, la turbidité et les MES ont été mesurées. Les résultats obtenus de ce traitement sont donnés par la **figure V.1**.

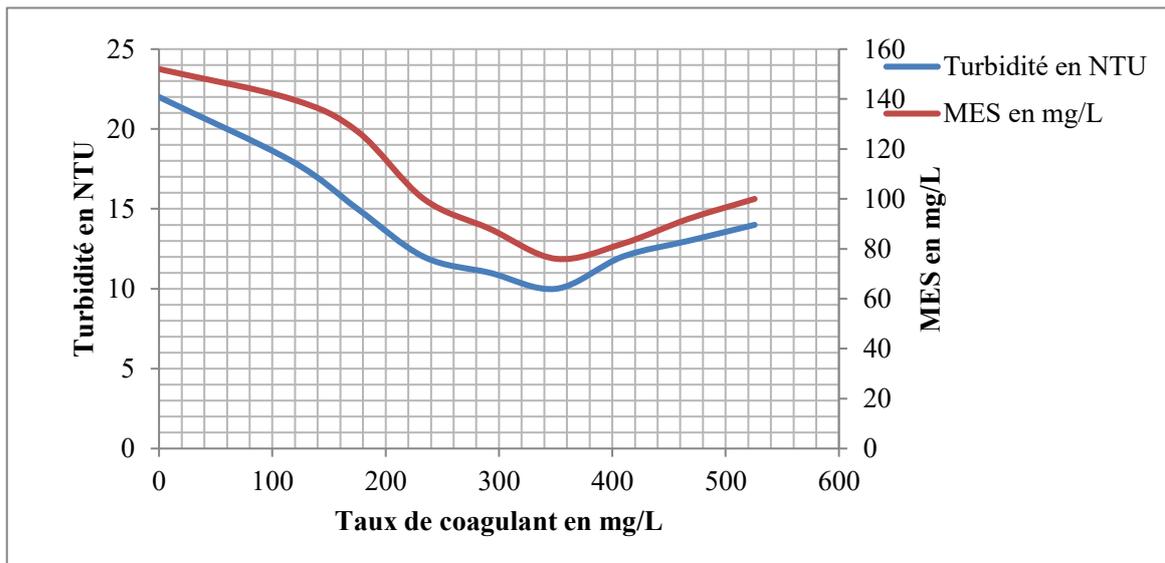


Figure V. 1 : Abattement de la turbidité et des MES en fonction du taux de coagulant ($V=100$ mL ; $pH=6,5$; $T=29$ °C)

L'analyse de ces résultats montre que l'addition progressive d'une dose de coagulant provoque une diminution nette de la turbidité et des matières en suspension jusqu'à un taux optimal de 350,4 mg/L où la turbidité et les MES atteignent leurs valeurs minimales, 10 NTU et 76 mg/L respectivement. D'après la bibliographie, cette diminution des paramètres de turbidité et de MES est due au fait que les particules du coagulant déstabilisent les colloïdes chargés négativement présents dans l'effluent, en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion entre colloïdes. Cependant, pour des doses de coagulant supérieures à l'optimale, nous remarquons une augmentation des paramètres de mesures. Cela s'explique par le phénomène de la restabilisation des particules colloïdales. En effet, la disponibilité de leurs sites diminue et empêche la formation de ponts interparticulaires par conséquent l'effluent est très chargé en coagulant avec une mauvaise clarification.

- **Evolution du pH**

Lors des expériences du JAR-TEST, nous remarquons que le pH final de l'eau épurée diminuait progressivement avec l'augmentation du taux de coagulant comme le montre la **Figure V.2.**

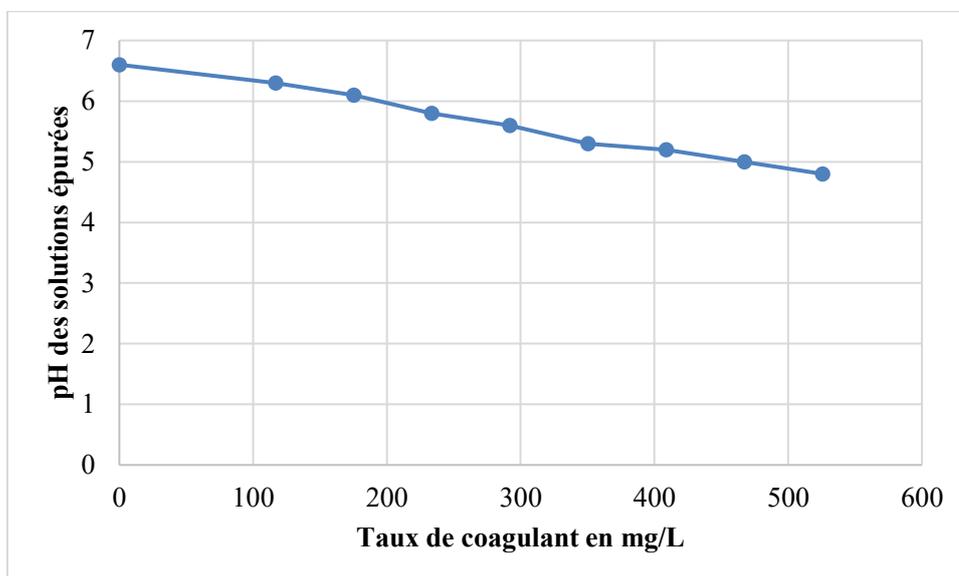


Figure V. 2 : Influence du taux de coagulant sur le pH final de l'eau épurée

Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature. Ainsi, la bibliographie nous renseigne que l'ajout de l'alun dans la solution à traiter entraîne son hydrolyse par la formation de plusieurs radicaux hydroxy monomère ou polymère du métal avec libération d'une certaine acidité (**voir équation V-1**) ce qui explique la diminution de la valeur du pH de l'eau épurée.



De plus, les particules du coagulant apportent elles aussi des charges positives contribuant ainsi à l'abaissement du pH.

Il faut noter que pour un taux de coagulant de 350,4 mg/L, le pH final est de 5,3. Par conséquent une correction de ce dernier par de la chaux s'imposerait en cas de rejet.

V.2.2 Influence du pH

Le pH initial du polluant est un facteur influençant considérablement l'efficacité du traitement par coagulation chimique. Ainsi, pour voir l'incidence du pH, une gamme d'eaux usées brutes a été traitée à la dose optimale de coagulant avec des pH initiaux allant de 5 à

8. L'évolution de la turbidité et des MES en fonction du pH initial des effluents après une heure de coagulation-décantation est représentée sur la *figure V.3*.

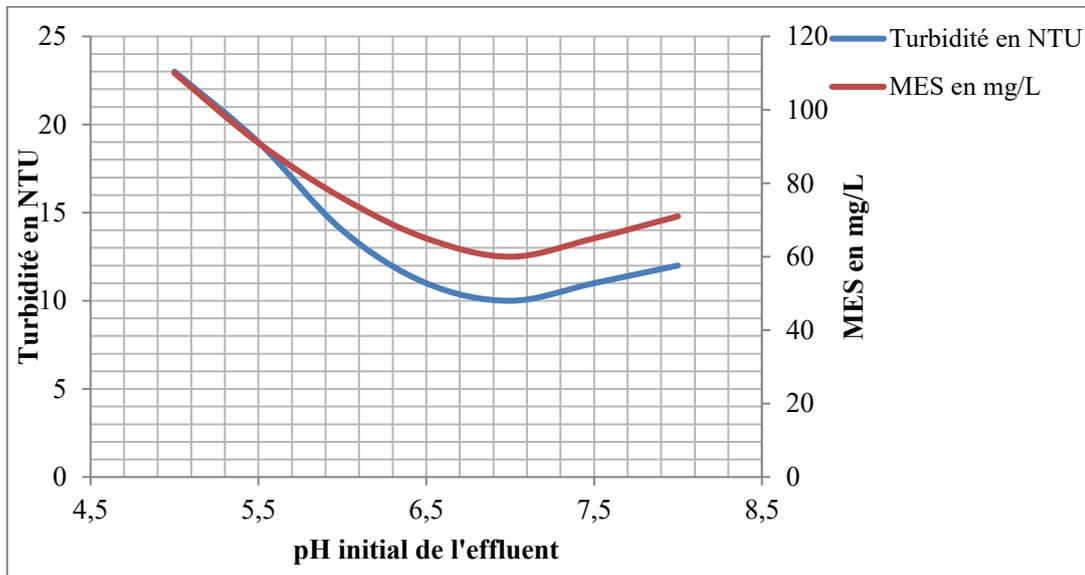


Figure V. 3 : Abattement de la turbidité et des MES en fonction du pH initial de l'effluent ($V=100\text{ mL}$; $\text{pH}=6,5$; Taux de coagulant= $350,4\text{ mg/L}$)

Nous remarquons que le pH 7 constitue l'optimum d'élimination des MES et de la turbidité. Ces résultats obtenus sont en conformité avec les données de la bibliographie selon lesquelles, la plage de pH optimum pour le traitement de composés organiques colloïdaux se situe généralement entre 6 et 8 pour le sulfate d'aluminium (Cañizares et al., 2009) ; (Carrier et al., 2007). La diminution importante des MES et de la turbidité à $\text{pH}=7$, pourrait s'expliquer par une forte affinité entre les formes hydrolysées de l'aluminium et les matières en suspension. De plus, à ce pH, les formes solubles de l'aluminium sont très disponibles.

Les résultats du traitement des effluents par coagulation chimique dans les conditions optimales (taux de coagulant et pH) figurent dans le *tableau V.1*. Seules la DCO et les MES ont été suivies comme paramètres de mesure.

Tableau V. 1 : Caractéristiques des effluents de tabac après coagulation décantation

Paramètre	Avant coagulation	Après coagulation	Norme NS05-061
DCO (mg/L)	1144	556,8	200
MES (mg/L)	260	60	50

Ces résultats montrent que malgré un abattement important de la DCO (51,32 %) et des MES (76,92 %), l'effluent reste toujours non conforme par rapport aux normes de rejet. Ainsi, la photodégradation sur le sable titanifère a été employée pour un traitement secondaire.

V.3 Résultats des tests de photodégradation sur le sable titanifère

V.3.1 Influence de la concentration initiale en polluant

Dans le but d'étudier l'impact de la concentration initiale du polluant sur le traitement, nous avons travaillé avec deux échantillons d'effluent de DCO initiale $C_{01}=556,8$ mg/L et $C_{02}=240$ mg/L. Le premier est celui obtenu après la coagulation chimique et le deuxième, une dilution du premier. La concentration du sable titanifère est fixée à 280 g/L (soit 280g de sable pour 1 litre d'effluent). La figure ci-dessous traduit l'évolution de la fraction résiduaire de la DCO en fonction du temps d'irradiation.

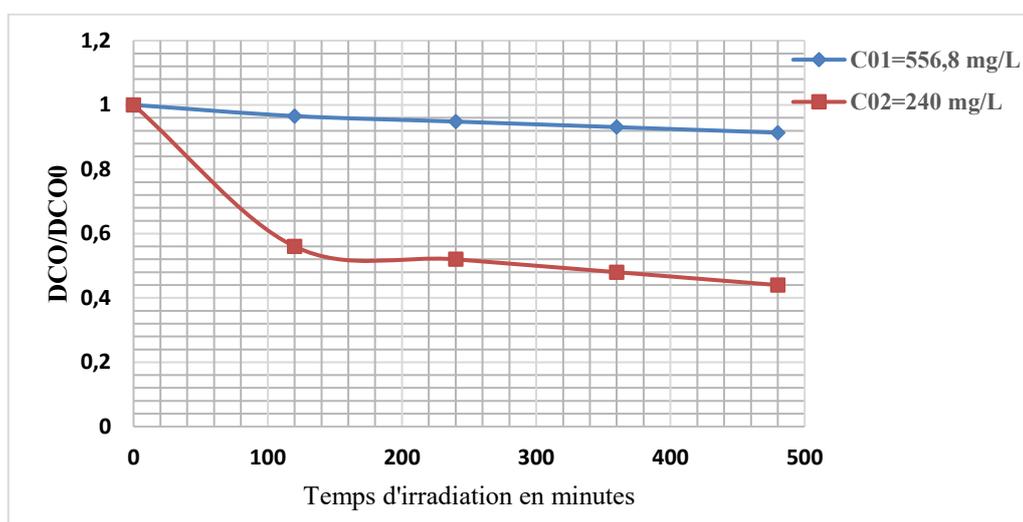


Figure V. 4 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO en fonction du temps d'irradiation pour deux concentrations d'effluent de tabac ($M_{STF} = 70$ g ; $V = 250$ mL ; $pH = 6$)

Les résultats montrent que la dégradation photocatalytique de l'effluent est plus importante en milieu dilué (DCO = 240 mg/L) et atteint un taux d'élimination de 56 %. En effet, à faible

concentration, le nombre de sites d'adsorption du photocatalyseur est supérieur au nombre de molécules de polluants par unité de volume. Alors qu'à forte concentration, la surface du catalyseur est saturée ce qui réduit la probabilité de rencontre entre un site actif disponible et les molécules de polluants.

V.3.2 Influence de la masse du sable titanifère (M_{STF})

Pour optimiser la quantité de catalyseur utilisée pour la dégradation de l'effluent, nous avons varié la masse du sable de 50 à 100 g pour un volume d'effluent de 250 mL à pH égal à 6. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous.

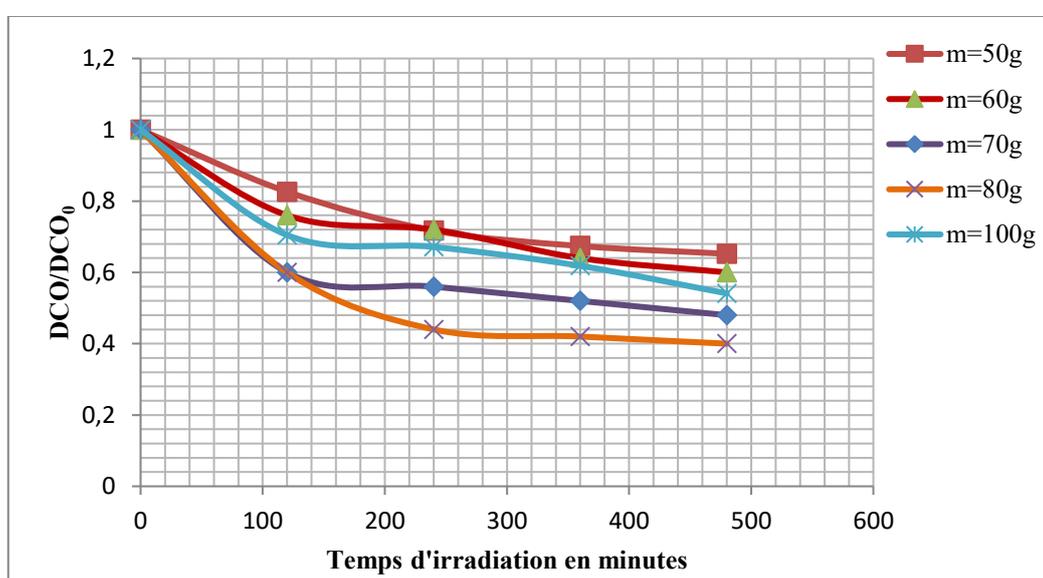


Figure V. 5 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO de l'effluent en fonction du temps d'irradiation pour différentes masses de sable ($V=250\text{mL}$; $C_0=240\text{ mg/L}$; $\text{pH}=6$)

Nous constatons que dans la gamme de concentration du sable étudiée, la masse du catalyseur influe sur la vitesse de dégradation des polluants. En effet, pour une masse de 80 g et après un temps d'irradiation de 480 mn, 60 % de la DCO initiale des polluants sont dégradés. Ce qui constitue notre optimum pour la photodégradation, car pour des masses de catalyseur inférieures ou supérieures à 80 g, l'abattement de la DCO est inférieur à 60 %.

En générale, l'augmentation de la concentration en catalyseur favorise l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation. Toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans

la solution à traiter impliquant ainsi la diminution de la cinétique de dégradation (Becheikh, 2012).

V.3.3 Influence de l'eau oxygénée

L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est sans doute le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, suite à l'étude de la concentration initiale de l'effluent et celle de la charge en catalyseur, nous avons testé l'influence que peut avoir l'eau oxygénée sur la cinétique de dégradation des polluants. Pour cela, on a fait varier son pourcentage volumique dans l'effluent de 0,2 à 0,6 % en fixant la concentration du sable à 320 g/L et celle de l'effluent à 240 mg/L. La figure ci-dessous donne l'évolution de la fraction résiduaire en fonction du temps d'irradiation.

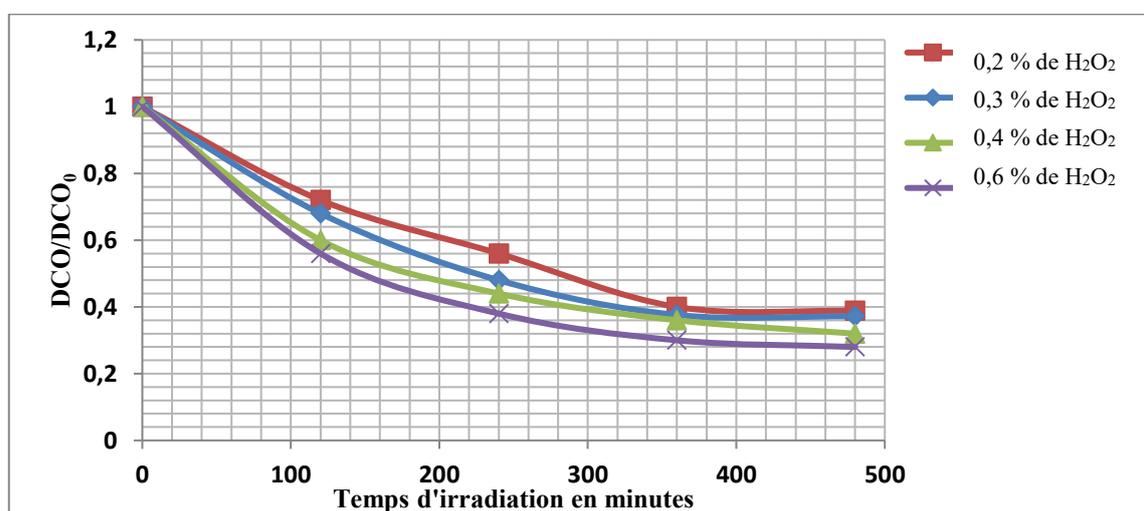


Figure V. 6 : Variation de la fraction résiduaire de la DCO de l'effluent en fonction du temps d'irradiation pour différentes quantités de H₂O₂ (M_{STF} = 80 g ; V=250mL ; C₀=240 mg/L ; pH=6)

On observe que la cinétique de dégradation de l'effluent est fortement améliorée par l'augmentation de la concentration en eau oxygénée. En effet, l'abattement de la DCO de l'effluent est passé de 61,2 % pour un pourcentage volumique en peroxyde d'hydrogène de 0,2% à 72 % pour 0,6% après 480 mn d'irradiation. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le peroxyde d'hydrogène est un accepteur d'électron qui réagit avec les électrons libres se trouvant à la bande de conduction du photocatalyseur et les empêche ainsi de se recombiner avec les trous h⁺. De plus, le peroxyde d'hydrogène peut augmenter la quantité de radicaux hydroxyles dans le système par rupture photolytique.

V.4. Conclusion

Dans cette étude, des eaux usées d'une industrie de fabriques de cigarettes ont été traitées de façon discontinue par coagulation avec le sulfate d'aluminium suivie d'une photodégradation sur le sable titanifère. Tout d'abord la coagulation chimique avec le sulfate d'aluminium a été étudiée. L'optimisation des conditions de ce processus est obtenue à un pH de 7 et un taux de coagulant de 350,4 mg/L. Dans ces conditions, les taux d'élimination de la DCO et des MES sont respectivement 51,32 % et 76,92 %. Malgré ses bonnes performances, la coagulation chimique seule n'a pas permis d'obtenir un effluent conforme aux normes de rejet. C'est ainsi que la photodégradation a été conduite pour un traitement secondaire. Toutefois, l'utilisation de la photodégradation sur le sable titanifère comme traitement secondaire de l'effluent obtenu après coagulation, a été insignifiante. En outre, le taux d'élimination de la DCO n'est que 8,62 % après 480 minutes d'irradiation. Ainsi, avec un effluent dilué à une DCO de 240 mg/L, un taux d'abattement de 60 % a été obtenu pour une concentration maximale en sable titanifère de 320 g/L. Ce dernier est fortement amélioré par l'augmentation de la quantité en peroxyde d'hydrogène dans le système. En effet, il est passé de 61,2 % pour une concentration volumique en peroxyde d'hydrogène de 0,2% à 72 % pour 0,6%.

Etant donné qu'aucune étude n'a été faite sur le couplage entre la coagulation chimique et la photodégradation sur le sable titanifère, les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal « African Journal of Environmental Science and Technology » (Cf liste des publications).

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail consistait à étudier l'élimination de polluants récalcitrants présents dans les eaux usées industrielles par photodégradation solaire sur le sable titanifère. Il s'est inscrit dans une démarche de développement de techniques innovantes pour la protection de l'environnement contre les nuisances causées par les rejets d'effluents industriels.

L'objectif spécifique du travail demeure la mise en évidence de l'efficacité épuratrice du sable titanifère, utilisé comme adsorbant et matériau semi-conducteur en photocatalyse hétérogène. En effet, le système sable titanifère/UV pour la dépollution de l'eau n'avait pas encore connu un développement. Le dioxyde de titane, dans sa forme cristallographique anatase, est jusqu'à présent le semi-conducteur le plus employé en photodégradation, du fait de son activité photocatalytique très élevée.

Ainsi, pour atteindre notre objectif, les tests du rendement épuratoire du sable titanifère ont été effectués sur l'élimination de trois polluants. Il s'agit d'un insecticide (azadirachtine technique), d'un produit pharmaceutique (antibiotique fluoroquinolone, ofloxacin) et des effluents reconstitués d'une industrie de tabac.

S'agissant d'un procédé qui fait intervenir la surface du semi-conducteur, nous nous sommes intéressés dans un premier temps, à la caractérisation granulométrique du sable titanifère. Cette dernière nous a permis de déterminer quelques paramètres physiques et granulométrique du sable tels que : (la porosité = 38,33 %; la masse volumique absolue = 4054 kg/m³; la surface spécifique = 11,84 m²/g; le coefficient d'uniformité = 1,3...). A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que le sable titanifère utilisé dans nos expérimentations est classé « granulométrie serrée » et est très dense. Toutefois, cette densité est très importante car elle facilite la séparation du sable de l'eau épurée.

Dans un second temps, nous avons étudié la **dégradation photocatalytique de l'azadirachtine technique dans un réacteur batch et dans un réacteur tubulaire avec recirculation**. Les résultats de l'étude ont montré que la dégradation de l'azadirachtine sur le sable titanifère est influencée par plusieurs facteurs. Les paramètres optimums suivants ont été retenus : un pH de 6 et une concentration en sable de 150 g/L quel que soit le type de réacteur. Toutefois, la dégradation de l'azadirachtine est plus efficace dans le réacteur tubulaire que dans celui en batch. En outre, pour une concentration initiale en azadirachtine de 200 mg/L, nous avons obtenu un taux d'abattement de 70 % après 8 heures de temps d'irradiation alors que ce dernier n'est que de 64 % dans le réacteur batch avec une concentration initiale en azadirachtine de 80

mg/L. Dans cette partie, nous avons aussi étudié l'effet du flux lumineux solaire sur la vitesse de dégradation du pesticide. Ainsi, les résultats ont montré que le rendement épuratoire de l'azadirachtine est nettement amélioré pour des taux d'ensoleillement compris entre 154 et 234 W/m². La cinétique de dégradation de l'azadirachtine par le système sable/UV solaire suit le modèle de **Langmuir-Hinshelwood**, la vitesse de réaction est d'ordre 1 dans les conditions opérées.

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'adsorption et la photodégradation d'un antibiotique fluoroquinolone, ofloxacin sur le sable titanifère. Du point de vue cinétique, la rétention de l'antibiotique sur le sable est rapide durant les 20 premières minutes mais l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 100 minutes. Les trois modèles cinétiques testés sont en accord aux données expérimentales. Toutefois, celui du pseudo second ordre représente mieux la cinétique d'adsorption avec une constante cinétique K₂ de 0,1100 g/mg.min. L'isotherme d'adsorption est décrite par le modèle de Langmuir avec une concentration minimale en sable titanifère de 160 g/L et un pH optimum de 6,5. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption maximale en ofloxacin et le rendement épuratoire ont été évalués respectivement à 1,1383 mg/g et 57,14 %. Ce dernier a été bien amélioré en photodégradation atteignant ainsi une valeur de 71,42 %.

Nous nous sommes enfin intéressés à l'étude du traitement de déchets liquides reconstitués d'une industrie de fabrication de cigarettes par un couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable. En effet, les effluents de tabac sont souvent colloïdaux. Donc, un prétraitement par coagulation chimique permet de réduire la turbidité de l'effluent, entraînant ainsi une meilleure excitation du semi-conducteur (sable titanifère). Ainsi, le prétraitement par coagulation sur le sulfate d'aluminium, dans les conditions optimales (pH de 7 et un taux de coagulant de 350,4 mg/L) a permis d'abattre la DCO et les MES de l'effluent brut de 51,32 % (DCO résiduelle de 556,8 mg/L) et de 76,92 % respectivement. Toutefois, l'eau épurée obtenue n'a pas pu respecter les normes Sénégalaises de rejet. Des tests de photodégradation appliqués sur cette dernière, pour un traitement secondaire, ont donné un taux d'abattement faible de 8,62 % après 480 minutes d'irradiation. En effet, les POA ne se montrent efficaces qu'à faibles concentrations de polluants. Cependant, avec un effluent d'une DCO de 240 mg/L, un taux d'élimination de 60 % a été obtenu pour une concentration maximale en sable de 320 g/L. Le taux d'abattement a été rendu par la suite plus important par la présence

d'eau oxygénée dans le système. En outre, le rendement épuratoire est passé de 72 % pour un pourcentage volumique de peroxyde d'hydrogène dans le milieu de 0,6 %.

D'une manière générale, des résultats concluants et satisfaisants ont été obtenus sur l'ensemble des polluants étudiés. Toutefois, en perspectives d'amélioration des travaux, nous nous proposerons de :

- évaluer l'efficacité coût du sable titanifère comparée à celle du dioxyde de titane P25 et d'autres catalyseurs comme l'oxyde de zinc etc ;
- étudier la durabilité et la régénération du sable titanifère ;
- doper le sable titanifère pour élargir son spectre d'absorption dans le visible, ce qui nous permettrait d'assurer des temps de dégradation raisonnables ;
- caractériser les intermédiaires réactionnels et les sous-produits de dégradation ;
- modéliser la cinétique de dégradation des polluants ;
- concevoir un prototype à l'échelle pilote, réacteur à lit fixe optimisé permettant de traiter les effluents industriels au Sénégal par photodégradation sur le sable titanifère.

Références Bibliographiques

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Karim, A.-A. M., S. M. Zaid, M. I. Moustafa, and M. G. Barakat. 2016. Mineralogy, Chemistry and Radioactivity of the Heavy Minerals in the Black Sands, along the Northern Coast of Egypt. *J. Afr. Earth Sci.* 123 (November): 10–20. doi:10.1016/j.jafrearsci.2016.07.005.
- Abdennouri, M., M. Baâlala, A. Galadi, M. El Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, A. Boussaoud, and N. Barka. 2016. Photocatalytic Degradation of Pesticides by Titanium Dioxide and Titanium Pillared Purified Clays. *Arab. J. Chem.* 9, Supplement 1 (September): S313–S318. doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.005.
- Achak, M., N. Ouazzani, A. Yaacoubi, and L. Mandi. 2008. Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.* 21 (1): 53–67. doi:10.7202/017930ar.
- Adam, S., P. A. Edoth, H. Totin, L. Koumolou, E. Amoussou, K. Aklikokou, and M. Boko. 2010. Pesticides et Métaux Lourds Dans l'eau de Boisson, Les Sols et Les Sédiments de La Ceinture Cotonnière de Gogounou, Kandi et Banikoara (Bénin). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 4 (4): 1170–1179.
- Adamczyk, Z. 2003. Particle Adsorption and Deposition: Role of Electrostatic Interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102: 267–347. doi:10.1016/S0001-8686(02)00062-3.
- Ahmad, A., M. H. Razali, M. Mamat, F. S. B. Mehamod, and K. A. M. Amin. 2017. Adsorption of Methyl Orange by Synthesized and Functionalized-CNTs with 3-Aminopropyltriethoxysilane Loaded TiO₂ Nanocomposites. *Chemosphere Complete* (168): 474–482. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.028.
- Akçay, G., and K. Yurdakoç. 2008. Removal of Nicotine and Its Pharmaceutical Derivatives from Aqueous Solution by Raw Bentonite and Dodecylammonium-Bentonite. *JSIR Vol676 June 2008*, June. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/1376>.
- Al Mardini, F. 2008. Etude de l'adsorption Du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif En Poudre En Milieu Aqueux : Effet Compétiteur Des Matières Organiques Naturelles. Thèse Doctorat, Université de Poitiers. <http://theses.univ-poitiers.fr/notice/view/2342>.
- Alahiane, S., S. Qourzal, M. El Ouardi, A. A. BELMOUDEN, and Y. AIT-ICHOU. 2013. Adsorption et Photodégradation Du Colorant Indigo Carmine En Milieu Aqueux En Présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye in Aqueous Solutions Using TiO₂/UV/O₂). *J Mater Env. Sci V 4* (2): 239–250.
- Alalm, M. G., A. Tawfik, and S. Ookawara. 2017. Investigation of Optimum Conditions and Costs Estimation for Degradation of Phenol by Solar Photo-Fenton Process. *Appl. Water Sci.* 7 (1): 375–382. doi:10.1007/s13201-014-0252-0.

- Alfano, O. M., R. J. Brandi, and A. E. Cassano. 2001. Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation. *Chem. Eng. J.* 82 (1–3). FRONTIERS IN CHEMICAL REACTION ENGINEERING: 209–218. doi:10.1016/S1385-8947(00)00358-2.
- Alver, E., and A. Ü. Metin. 2012. Anionic Dye Removal from Aqueous Solutions Using Modified Zeolite: Adsorption Kinetics and Isotherm Studies. *Chem. Eng. J.* 200–202: 59–67. doi:10.1016/j.cej.2012.06.038.
- Amin, N. K. 2008. Removal of Reactive Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Sugarcane Bagasse Pith. *Desalination* 223 (1). European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort 22–25 April 2007, Halkidiki, Greece: 152–161. doi:10.1016/j.desal.2007.01.203.
- Amor, C., E. D. Torres-Socias, J. A. Peres, M. I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, and M. S. Lucas. 2015. Mature Landfill Leachate Treatment by Coagulation/Flocculation Combined with Fenton and Solar Photo-Fenton Processes. *J. Hazard. Mater.* 286: 261–268. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.036.
- Arachchi, N. D. H., G. S. Peiris, M. Shimomura, and P. M. Jayaweera. 2016. Decomposition of Ilmenite by ZnO/ZnS: Enhanced Leaching in Acid Solutions. *Hydrometallurgy* 166: 73–79. doi:10.1016/j.hydromet.2016.09.001.
- Arrignon. 1998. *Amenagement Piscicole Des Eaux Douces* - AbeBooks. <https://www.abebooks.fr/rechercher-livre/titre/amenagement-piscicole-des-eaux-douces/> (accessed May 6, 2017).
- Assaad, E. 2006. Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Mémoire accepté. <http://www.archipel.uqam.ca/2718/> (accessed May 6, 2017).
- ATHEBA, P. 2013. Evaluation Des Performances de Deux Supports Catalytiques Commerciaux Dans La Photodégradation Du DIURON. *Rev Ivoir Sci Technol* 21: 19–30.
- AZOUANI, R. 2009. Elaboration de Nouveaux Nanomatériaux Photocatalytiques Actifs Sous Rayonnement Visible. THÈSE Doctorat, Paris 13.
- Babuponnusami, A., and K. Muthukumar. 2012. Advanced Oxidation of Phenol: A Comparison between Fenton, Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton and Photo-Electro-Fenton Processes. *Chem. Eng. J.* 183 (February): 1–9. doi:10.1016/j.cej.2011.12.010.
- Baillon, F. 2002. *Procédé de Synthèse Du Dioxyde de Titane: Analyse et Modélisation Des Solutions Titane-Sulfate; Influence Des Ultrasons Sur La Précipitation*. Paris, ENMP. <http://www.theses.fr/2002ENMP1046>.
- Balannec, B., M. Vourch, M. Rabiller-Baudry, and B. Chaufer. 2005. Comparative Study of Different Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes for Dairy Effluent

- Treatment by Dead-End Filtration. *Sep. Purif. Technol.* 42 (2): 195–200. doi:10.1016/j.seppur.2004.07.013.
- Baran, W., E. Adamek, and A. Makowski. 2008. The Influence of Selected Parameters on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes in the Presence of TiO₂ Aqueous Suspension. *Chem. Eng. J.* 145 (2): 242–248. doi:10.1016/j.cej.2008.04.021.
- Barka. 2008. L'élimination Des Colorants de Synthèse Par Adsorption Sur Un Phosphate Naturel et Par Dégradation Photocatalytique Sur TiO₂ Supporté. Thèse Doctorat, Maroc: Université Ibn Zohr Aghadir.
- Barrek, S., O. Paisse, and M.-F. Grenier-Loustalot. 2003. Caractérisation d'un nouvel insecticide naturel d'origine végétale et ses produits de dégradation en environnement contrôlé. In . *Symposcience - Éditions Quae*. <http://trove.nla.gov.au/version/6963616>.
- Bechac, J.-P. 1984. *Traitement Des Eaux Usées*. Eyrolles.
- Becheikh, N. 2012. *Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur*. Université de Lorraine. <http://www.theses.fr/2012LORR0333>.
- BEKKOUCHE, S. 2012. Etude de La Dégradation Photocatalytique et de l'adsorption Du Phénol Sur TiO₂ P25. Influence de La Présence Des Métaux Lourds et Des Ultrasons. Thèse Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble. <http://bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/BEK6196.pdf>.
- Belghyti, D., Y. E. Guamri, G. Ztit, M. Ouahidi, M. Joti, A. Harchrass, H. Amghar, O. Bouchouata, K. E. Kharrim, and H. Bounouira. 2009. Caractérisation Physico-Chimique Des Eaux Usées d'abattoir En Vue de La Mise En Oeuvre d'un Traitement Adéquat : Cas de Kénitra Au Maroc. *Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol.* 5 (2). <https://www.ajol.info/index.php/afsci/article/view/61730>.
- Beltran, H., T. J. D. Jr, and P. Ja. 2001. Comparison of the Degradation of P-Hydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution by Several Oxidation Processes. *Chemosphere* 42 (4): 351–359. doi:10.1016/S0045-6535(00)00136-3.
- BENAISSA, A. 2011. Etude de La Dégradation Photocatalytique d'un Colorant Synthétique et d'un Tensioactif. Thèse Doctorat, Mentouri Constantine.
- Benfield, L. D., B. L. Weand, and J. F. Judkins. 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall. <https://catalog.hathitrust.org/Record/000222903>.
- Benjwal, P., R. Sharma, and K. K. Kar. 2016. Effects of Surface Microstructure and Chemical State of Featherfiber-Derived Multidoped Carbon Fibers on the Adsorption of Organic Water Pollutants. *Mater. Des.* 110 (November): 762–774. doi:10.1016/j.matdes.2016.08.030.

- Bensadok, K. 2007. Procédé de Traitement d'émulsions Huile/Eau et Eau/Huile - Cas Particulier d'huile de Coupe. Thèse Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne.
- Bensaïd, J. 2009. Contribution à La Dépollution Des Eaux Usées Par Électrocoagulation et Par Adsorption Sur Les Hydroxydes d'aluminium. Thèse Doctorat d'Etat, Université Mohammed V- Rabat.
- Berberidou, C., V. Kitsiou, D. A. Lambropoulou, A. Antoniadis, E. Ntonou, G. C. Zalidis, and I. Poulis. 2017. Evaluation of an Alternative Method for Wastewater Treatment Containing Pesticides Using Solar Photocatalytic Oxidation and Constructed Wetlands. *J. Environ. Manage.* 195, Part 2: 133–139. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.010.
- Bessekhouad, Y., D. Robert, and J. V. Weber. 2003. Synthesis of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles: Optimization of the Preparation Conditions. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 157 (1): 47–53. doi:10.1016/S1010-6030(03)00077-7.
- Bliefert, C., and R. Perraud. 2008. *Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets*. 2e édition. Bruxelles: De Boeck.
- Borja, R., J. Alba, and C. J. Banks. 1997. Impact of the Main Phenolic Compounds of Olive Mill Wastewater (OMW) on the Kinetics of Acetoclastic Methanogenesis. *Process Biochem.* 32 (2): 121–133. doi:10.1016/S0032-9592(96)00055-6.
- Bozabe, R. K., C. A. Toukourou, G. A. Gbaguidi, and M. N. Hounkonnou. 2013. Étude Des Caractéristiques Physico-Mécaniques Des Tuiles En Micro-Béton Fabriquées Localement à Base de La Gomme Arabique. *Afr. Sci. Rev. Int. Sci. Technol.* 9 (1): 1–15.
- Bulut, Y., and H. Aydın. 2006. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination* 194 (1): 259–267. doi:10.1016/j.desal.2005.10.032.
- Cañizares, P., C. Jiménez, F. Martínez, M. A. Rodrigo, and C. Sáez. 2009. The PH as a Key Parameter in the Choice between Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 163 (1): 158–164. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.073.
- Cardona, P. 2001. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water - RERO DOC. Thèse, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne. <https://doc.rero.ch/record/4598>.
- Carp, O., C. L. Huisman, and A. Reller. 2004. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 32 (1–2): 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- Carrier, X., E. Marceau, J.-F. Lambert, and M. Che. 2007. Transformations of γ -Alumina in Aqueous Suspensions: 1. Alumina Chemical Weathering Studied as a Function of PH. *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2): 429–437. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.074.

- Chen, D., J. Chen, X. Luan, H. Ji, and Z. Xia. 2011. Characterization of Anion–cationic Surfactants Modified Montmorillonite and Its Application for the Removal of Methyl Orange. *Chem. Eng. J.* 171 (3). Special Section: Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: 1150–1158. doi:10.1016/j.cej.2011.05.013.
- Chen, Y., K. Wang, and L. Lou. 2004. Photodegradation of Dye Pollutants on Silica Gel Supported TiO₂ Particles under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 163 (1–2): 281–287. doi:10.1016/j.jphotochem.2003.12.012.
- Chergui–Bouafia, S., and R. Alloune. 2007. Procédé d’oxydation Avancée Pour Le Traitement Des Eaux Usées: Principe et Applications. *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 163–170.
- Chocat, B., J.-L. Bertrand-Krajewski, and S. Barraud. 2007. Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Tech. Ing. Technol. Eau W2 (W6800)*. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21728671>.
- Choubert, J.-M., M. Pomies, C. Miege, M. Coquery, S. Martin-Ruel, H. Budzinski, and C. Wisniewski. 2013. Élimination des micropolluants par les stations d’épuration domestiques. *Sci. Eaux Territ.* Numéro 9 (4): 6–15.
- Coque, Y. 2002. Proposition d’outils d’optimisation de Procédé d’oxydation Avancée (POA) Par UV/H₂O₂. Thèse de Doctorat en Matériaux et Environnement, Pau. <http://www.theses.fr/2002PAUU3012>.
- Crini, G., and P.-M. Badot. 2007. *Traitement et Épuration Des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation Chimique*. Presses universitaires de Franche-Comté. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00447899>.
- De la Cruz, N., L. Esquius, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L. F. de Alencastro, and C. Pulgarín. 2013. Degradation of Emergent Contaminants by UV, UV/H₂O₂ and Neutral Photo-Fenton at Pilot Scale in a Domestic Wastewater Treatment Plant. *Water Res.* 47 (15): 5836–5845. doi:10.1016/j.watres.2013.07.005.
- De León, H. R. H. 2006. Supervision et Diagnostic Des Procédés de Production d’eau Potable. INSA de Toulouse. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00136157/>.
- De Wilde, T., P. Spanoghe, J. Ryckeboer, P. Jaeken, and D. Springael. 2009. Sorption Characteristics of Pesticides on Matrix Substrates Used in Biopurification Systems. *Chemosphere* 75 (1): 100–108. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.037.
- Defoirdt, T., P. Sorgeloos, and P. Bossier. 2011. Alternatives to Antibiotics for the Control of Bacterial Disease in Aquaculture. *Curr. Opin. Microbiol.* 14 (3). Ecology and Industrial Microbiology / Special Section: Archaea: 251–258. doi:10.1016/j.mib.2011.03.004.
- Deng, H., L. Yang, G. Tao, and J. Dai. 2009. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Chemical Activation—Application in Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* 166 (2–3): 1514–1521. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.080.

- Derradji, C. 2012. Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé d'oxydation Avancée et Un Traitement Biologique. Université de Rennes 1. http://www.univ-setif.dz/Tdoctorat/images/stories/pdf_theses/facultes1/TEC/THESE%20derradji%20chebli.pdf.
- Desjardins, C. 1997. *Le Traitement Des Eaux*. Tec et Doc-Lavoisier. /BTP/Livre/le-traitement-des-eaux-9782553006432.
- EL YADINI, A. 2013. Photo-Transformation Du Phénomipos En Milieu Aqueux . Etude Cinétique En Photolyse et En Photocatalyse. Thèse Doctorat, Rabat: MOHAMMED V – AGDAL.
- Elmorsi, T. M., Y. M. Riyad, Z. H. Mohamed, and H. M. H. Abd El Bary. 2010. Decolorization of Mordant Red 73 Azo Dye in Water Using H₂O₂/UV and Photo-Fenton Treatment. *J. Hazard. Mater.* 174 (1–3): 352–358. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.057.
- Esplugas, S., J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, and M. Rodríguez. 2002. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Res.* 36 (4): 1034–1042. doi:10.1016/S0043-1354(01)00301-3.
- Etude de La Porosité et de La Perméabilité —. 2017. <http://eduterre.ens-lyon.fr/nappe/html/scenarii/TP> (accessed July 16, 2017).
- Farré, M. J., X. Doménech, and J. Peral. 2006. Assessment of Photo-Fenton and Biological Treatment Coupling for Diuron and Linuron Removal from Water. *Water Res.* 40 (13): 2533–2540. doi:10.1016/j.watres.2006.04.034.
- Feng, C., B. Shi, D. Wang, G. Li, and H. Tang. 2006. Characteristics of Simplified Ferron Colorimetric Solution and Its Application in Hydroxy-Aluminum Speciation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 287 (1–3): 203–211. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.053.
- Feng, M., R. Qu, X. Zhang, P. Sun, Y. Sui, L. Wang, and Z. Wang. 2015. Degradation of Flumequine in Aqueous Solution by Persulfate Activated with Common Methods and Polyhydroquinone-Coated Magnetite/Multi-Walled Carbon Nanotubes Catalysts. *Water Res.* 85 (November): 1–10. doi:10.1016/j.watres.2015.08.011.
- Feng, M., X. Wang, J. Chen, R. Qu, Y. Sui, L. Cizmas, Z. Wang, and V. K. Sharma. 2016. Degradation of Fluoroquinolone Antibiotics by Ferrate(VI): Effects of Water Constituents and Oxidized Products. *Water Res.* 103 (October): 48–57. doi:10.1016/j.watres.2016.07.014.
- Gao, J., J. Chen, X. Li, M. Wang, X. Zhang, F. Tan, S. Xu, and J. Liu. 2015. Azide-Functionalized Hollow Silica Nanospheres for Removal of Antibiotics. *J. Colloid Interface Sci.* 444: 38–41. doi:10.1016/j.jcis.2014.12.054.
- Gar Alalm, M., A. Tawfik, and S. Ookawara. 2015. Comparison of Solar TiO₂ Photocatalysis and Solar Photo-Fenton for Treatment of Pesticides Industry

- Wastewater: Operational Conditions, Kinetics, and Costs. *J. Water Process Eng.* 8: 55–63. doi:10.1016/j.jwpe.2015.09.007.
- Gerecke, A., S. Müller, H. Singer, M. Schärer, R. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein, and G. Popow. 2001. Pestizide in Oberflächengewässern. *GWA* 81 (3): 173–181.
- Giani, A., D. F. Bird, Y. T. Prairie, and J. F. Lawrence. 2005. Empirical Study of Cyanobacterial Toxicity along a Trophic Gradient of Lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 62 (9): 2100–2109. doi:10.1139/f05-124.
- Giannakis, S., I. Hendaoui, S. Rtimi, J.-M. Fürbringer, and C. Pulgarin. 2017. Modeling and Treatment Optimization of Pharmaceutically Active Compounds by the Photo-Fenton Process: The Case of the Antidepressant Venlafaxine. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (1): 818–828. doi:10.1016/j.jece.2016.12.050.
- Giraldo, A. L., G. A. Peñuela, R. A. Torres-Palma, N. J. Pino, R. A. Palominos, and H. D. Mansilla. 2010. Degradation of the Antibiotic Oxolinic Acid by Photocatalysis with TiO₂ in Suspension. *Water Res.* 44 (18): 5158–5167. doi:10.1016/j.watres.2010.05.011.
- Gómez, M. J., M. J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A. R. Fernández-Alba, and A. Agüera. 2007. Pilot Survey Monitoring Pharmaceuticals and Related Compounds in a Sewage Treatment Plant Located on the Mediterranean Coast. *Chemosphere* 66 (6): 993–1002. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.051.
- Gönen, Ç. 2005. Treatment of Tobacco Industry Wastewaters by Advanced Oxidation Processes. Dokuz Eylül University. http://www.fbe.deu.edu.tr/all_files/tez_arsivi/2005/yl_t1896.pdf.
- Gourouza, M., I. Natatou, K. Bayo, and A. Boos. 2013. Etude de l'adsorption d'ions Fluorures Par Une Bentonite Du Niger. *J. Société Ouest-Afr. Chim.*, no. 36: 15–20.
- Gozzi, F., I. Sirés, A. Thiam, S. C. de Oliveira, A. M. Junior, and E. Brillas. 2017. Treatment of Single and Mixed Pesticide Formulations by Solar Photoelectro-Fenton Using a Flow Plant. *Chem. Eng. J.* 310, Part 2. Intensification of Photocatalytic Processes for Niche Applications in the Area of Water, Wastewater and Air Treatment: 503–513. doi:10.1016/j.cej.2016.02.026.
- Gutiérrez-Zapata, H. M., J. Sanabria, and J. A. Rengifo-Herrera. 2017. Addition of Hydrogen Peroxide Enhances Abiotic Sunlight-Induced Processes to Simultaneous Emerging Pollutants and Bacteria Abatement in Simulated Groundwater Using CPC Solar Reactors. *Sol. Energy* 148: 110–116. doi:10.1016/j.solener.2017.03.068.
- Hashem, M. A., M. S. Nur-A-Tomal, and S. A. Bushra. 2016. Oxidation-Coagulation-Filtration Processes for the Reduction of Sulfide from the Hair Burning Liming Wastewater in Tannery. *J. Clean. Prod.* 127: 339–342. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.159.

- Hazime, R. 2012. Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique : application aux pesticides. Phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01138083/document>.
- Herrmann, J.-M. 1995. Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Discipline Involving Multiphase Systems. *Catal. Today* 24 (1). Catalysis in Multiphase Reactors: 157–164. doi:10.1016/0920-5861(95)00005-Z.
- Herrmann, J.-M. 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* 53 (1): 115–129. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- Herrmann, J.-M. 2001. Active Agents in Heterogeneous Photocatalysis: Atomic Oxygen Species vs. OH Radicals: Related Quantum Yields. *Helv. Chim. Acta* 84 (9): 2731–2750. doi:10.1002/1522-2675(20010919)84:9<2731::AID-HLCA2731>3.0.CO;2-L.
- Hiemenz, P. C., and R. Rajagopalan. 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*. <https://www.crcpress.com/Principles-of-Colloid-and-Surface-Chemistry-Third-Edition-Revised-and/Hiemenz-Rajagopalan/p/book/9780824793975>.
- Ho, Y. S., and G. McKay. 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 34 (5): 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- Hooper, D. C. 2001. Mechanisms of Action of Antimicrobials: Focus on Fluoroquinolones. *Clin. Infect. Dis.* 32 (Supplement_1): S9–S15. doi:10.1086/319370.
- Hu, X., H. Zhang, and Z. Sun. 2017. Adsorption of Low Concentration Ceftazidime from Aqueous Solutions Using Impregnated Activated Carbon Promoted by Iron, Copper and Aluminum. *Appl. Surf. Sci.* 392 (January): 332–341. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.047.
- Huchon, R. 2006. Activité Photocatalytique de Catalyseurs Déposés Sur Différents Supports “Medias” : Application à La Conception d’un Photoréacteur Pilote. Lyon 1. <http://www.theses.fr/2006LYO10305>.
- Jing, Y., Y. Gao, W. Wang, Y. Cheng, P. Lu, C. Ma, and Y. Zhang. 2016. Optimization of the Extraction of Polysaccharides from Tobacco Waste and Their Biological Activities. *Int. J. Biol. Macromol.* 91 (October): 188–197. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.05.069.
- Jribi, S., T. Miyazaki, B. B. Saha, S. Koyama, S. Maeda, and T. Maruyama. 2017. CFD Simulation and Experimental Validation of Ethanol Adsorption onto Activated Carbon Packed Heat Exchanger. *Int. J. Refrig.* 74: 345–353. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.10.019.
- Karci, A., I. Arslan-Alaton, M. Bekbolet, G. Ozhan, and B. Alpertunga. 2014. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton Treatment of a Nonylphenol Polyethoxylate in Synthetic

- Freshwater: Follow-up of Degradation Products, Acute Toxicity and Genotoxicity. *Chem. Eng. J.* 241: 43–51. doi:10.1016/j.cej.2013.12.022.
- Karkmaz, M., E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann. 2004. Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth: Mineralization of the Azo Group to Nitrogen. *Appl. Catal. B Environ.* 51 (3): 183–194. doi:10.1016/j.apcatb.2004.02.009.
- Kim, S.-H., H. H. Ngo, H. K. Shon, and S. Vigneswaran. 2008. Adsorption and Photocatalysis Kinetics of Herbicide onto Titanium Oxide and Powdered Activated Carbon. *Sep. Purif. Technol.* 58 (3): 335–342. doi:10.1016/j.seppur.2007.05.035.
- Klavarioti, M., D. Mantzavinos, and D. Kassinos. 2009. Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes. *Environ. Int.* 35 (2): 402–417. doi:10.1016/j.envint.2008.07.009.
- KODOM, T. 2011. Etudes et Caractérisations de Couches Minces de Semi-Conducteurs Nanostructurés Dopés et Non Dopés En Vue de Leur Utilisation Pour La Dépollution Des Eaux. Thèse Doctorat, Université de Poitiers.
- Konstantinou, I. K., and T. A. Albanis. 2004. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* 49 (1): 1–14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- Kouadio, L. D., S. K. Traore, Y.-A. Bekro, M. Véronique, A. Dembele, K. Mamadou, P. Mazellier, B. Legube, and P. Houenou. 2009. Contamination Des Eaux de Surface Par Les Produits Pharmaceutiques En Zones Urbaines de Côte D’ivoire: Cas Du District D’abidjan. *Eur. J. Sci. Res.* 27 (1): 140–151.
- Kumazawa, J., and M. Yagisawa. 2002. The History of Antibiotics: The Japanese Story. *J. Infect. Chemother.* 8 (2): 125–133. doi:10.1007/s101560200022.
- Lakhdari, B. 2011. Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Working Paper. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/132>.
- Langmuir. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9): 1361–1403.
- Lasa, H. de, B. Serrano, and M. Salaices. 2005. Novel Photocatalytic Reactors for Water and Air Treatment. In *Photocatalytic Reaction Engineering*, 17–47. Springer US. doi:10.1007/0-387-27591-6_2.
- de Lastours, V. 2016. Impact of Fluoroquinolones on Human Microbiota. *J. Anti-Infect.* 18 (1). 58e Journée de l’Hôpital Claude Bernard: 1–4. doi:10.1016/j.antinf.2016.01.010.
- Lebeau, F., M. Massinon, A. Verstraete, and M.-F. Destain. 2011. RTDrift, Modèle Permettant d’évaluer En Temps Réel Les Risques Environnementaux Liés à La Dérive Des Produits Phytosanitaires. *MyScienceWork*, 4.

- Leistra, M., A. Wolters, and F. van den Berg. 2008. Volatilisation and Competing Processes Computed for a Pesticide Applied to Plants in a Wind Tunnel System. *Pest Manag. Sci.* 64 (6): 669–675. doi:10.1002/ps.1542.
- Le-Minh, N., S. J. Khan, J. E. Drewes, and R. M. Stuetz. 2010. Fate of Antibiotics during Municipal Water Recycling Treatment Processes. *Water Res.* 44 (15): 4295–4323. doi:10.1016/j.watres.2010.06.020.
- Lhomme. 2006. Dégénération de Produits Phytosanitaires Par Photocatalyse Sur Support: Application Aux Effluents Agricoles. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1.
- Li Puma, G., and P. L. Yue. 2003. Modelling and Design of Thin-Film Slurry Photocatalytic Reactors for Water Purification. *Chem. Eng. Sci.* 58 (11): 2269–2281. doi:10.1016/S0009-2509(03)00086-1.
- Li, Y., W. Cui, L. Liu, R. Zong, W. Yao, Y. Liang, and Y. Zhu. 2016. Removal of Cr(VI) by 3D TiO₂-Graphene Hydrogel via Adsorption Enriched with Photocatalytic Reduction. *Appl. Catal. B Environ.* 199: 412–423. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.053.
- Li, Y., Y. Lu, and X. Zhu. 2006. Photo-Fenton Discoloration of the Azo Dye X-3B over Pillared Bentonites Containing Iron. *J. Hazard. Mater.* 132 (2–3): 196–201. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.090.
- Liang-Ming SUN et al. 2003. *Traité Génie Des Procédés J 2730*. Edition 2003. Dans Adsorption : Aspects Théoriques Page, Techniques de l'Ingénieur. Paris.
- Liu, P., H. Zhang, Y. Feng, C. Shen, and F. Yang. 2015. Integrating Electrochemical Oxidation into Forward Osmosis Process for Removal of Trace Antibiotics in Wastewater. *J. Hazard. Mater.* 296 (October): 248–255. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.048.
- Liu, P., H. Zhang, Y. Feng, F. Yang, and J. Zhang. 2014. Removal of Trace Antibiotics from Wastewater: A Systematic Study of Nanofiltration Combined with Ozone-Based Advanced Oxidation Processes. *Chem. Eng. J.* 240 (March): 211–220. doi:10.1016/j.cej.2013.11.057.
- Liu, X., Y. Liu, J.-R. Xu, K.-J. Ren, and X.-Z. Meng. 2016. Tracking Aquaculture-Derived Fluoroquinolones in a Mangrove Wetland, South China. *Environ. Pollut.* 219: 916–923. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.011.
- Liu, Y., J. Dong, G. Liu, H. Yang, W. Liu, L. Wang, C. Kong, et al. 2015. Co-Digestion of Tobacco Waste with Different Agricultural Biomass Feedstocks and the Inhibition of Tobacco Viruses by Anaerobic Digestion. *Bioresour. Technol.* 189: 210–216. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.003.
- Loi N° 2009-24 Du 8 Juillet 2009 Portant Code de l'Assainissement | Ordre Des Avocats Du Sénégal. 2017. <http://ordredesavocats.sn/loi-n-2009-24-du-8-juillet-2009-portant-code-de-l-assainissement/> (accessed May 6, 2017).

- Loosli, F., P. L. Coustumer, and S. Stoll. 2014. Effect of Natural Organic Matter on the Disagglomeration of Manufactured TiO₂ Nanoparticles. *Environ. Sci. Nano* 1 (2): 154–160. doi:10.1039/C3EN00061C.
- López-Muñoz, M. J., A. Arencibia, Y. Segura, and J. M. Ruez. 2017. Removal of As(III) from Aqueous Solutions through Simultaneous Photocatalytic Oxidation and Adsorption by TiO₂ and Zero-Valent Iron. *Catal. Today* 280, Part 1. Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes – EAAOP4: 149–154. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.043.
- Luo, Y., L. Xu, M. Rysz, Y. Wang, H. Zhang, and P. J. J. Alvarez. 2011. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China. *Environ. Sci. Technol.* 45 (5): 1827–1833. doi:10.1021/es104009s.
- Lv, J.-F., H.-P. Zhang, X. Tong, C.-L. Fan, W.-T. Yang, and Y.-X. Zheng. 2017. Innovative Methodology for Recovering Titanium and Chromium from a Raw Ilmenite Concentrate by Magnetic Separation after Modifying Magnetic Properties. *J. Hazard. Mater.* 325 (March): 251–260. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.075.
- Mahmoud, W. M. M., T. Rastogi, and K. Kümmerer. 2017. Application of Titanium Dioxide Nanoparticles as a Photocatalyst for the Removal of Micropollutants Such as Pharmaceuticals from Water. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 6. 6 Photocatalysis 2017: 1–10. doi:10.1016/j.cogsc.2017.04.001.
- Malik, P. K. 2003. Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36. *Dyes Pigments* 56 (3): 239–249. doi:10.1016/S0143-7208(02)00159-6.
- MANSOUR. 2015. Minéralisation Des Antibiotiques Par Procédé Électro-Fenton et Par Procédé Combiné: Électro-Fenton – Traitement Biologique. Application à La Dépollution Des Effluents Industriels. Thèse Doctorat, Université de Rennes 1 et de l'Institut National des sciences appliquées et technologie.
- Manzetti, S., and R. Ghisi. 2014. The Environmental Release and Fate of Antibiotics. *Mar. Pollut. Bull.* 79 (1–2): 7–15. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.01.005.
- Margot, J., and A. Magnet. 2011. Elimination Des Micropolluants Dans Les Eaux Usées-Essais Pilotes à La Station d'Épuration de Lausanne. *Gwa* 7 (EPFL-ARTICLE-167651): 487–493.
- Massey, L. B., B. E. Haggard, J. M. Galloway, K. A. Loftin, M. T. Meyer, and W. R. Green. 2010. Antibiotic Fate and Transport in Three Effluent-Dominated Ozark Streams. *Ecol. Eng.* 36 (7): 930–938. doi:10.1016/j.ecoleng.2010.04.009.
- McMurray, T. A., P. S. M. Dunlop, and J. A. Byrne. 2006. The Photocatalytic Degradation of Atrazine on Nanoparticulate TiO₂ Films. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 182 (1): 43–51. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.01.010.

- Meng, A., Y. Zhang, J. Zhuo, Q. Li, and L. Qin. 2015. Investigation on Pyrolysis and Carbonization of Eupatorium Adenophorum Spreng and Tobacco Stem. *J. Energy Inst.* 88 (4): 480–489. doi:10.1016/j.joei.2014.10.003.
- Meng, X. J., L. L. Lu, G. F. Gu, and M. Xiao. 2010. A Novel Pathway for Nicotine Degradation by *Aspergillus Oryzae* 112822 Isolated from Tobacco Leaves. *Res. Microbiol.* 161 (7): 626–633. doi:10.1016/j.resmic.2010.05.017.
- Métivier-Pignon, H., C. Faur-Brasquet, and P. Le Cloirec. 2003. Adsorption of Dyes onto Activated Carbon Cloths: Approach of Adsorption Mechanisms and Coupling of ACC with Ultrafiltration to Treat Coloured Wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 31 (1). Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies, APCSEET 2000: 3–11. doi:10.1016/S1383-5866(02)00147-8.
- Miller, W. L., and D. R. Kester. 1988. Hydrogen Peroxide Measurement in Seawater by (p-Hydroxyphenyl)Acetic Acid Dimerization. *Anal. Chem.* 60 (24): 2711–2715. doi:10.1021/ac00175a014.
- Min, B., P. J. Evans, A. K. Chu, and B. E. Logan. 2004. Perchlorate Removal in Sand and Plastic Media Bioreactors. *Water Res.* 38 (1): 47–60. doi:10.1016/j.watres.2003.09.019.
- Mirzaei, A., Z. Chen, F. Haghghat, and L. Yerushalmi. 2017. Removal of Pharmaceuticals from Water by Homo/Heterogenous Fenton-Type Processes – A Review. *Chemosphere* 174: 665–688. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.
- MIZI, A. 2006. TRAITEMENT DES EAUX DE REJET D'UNE RAFFINERIE REGION DE BEJAIA ET VALORISATION DE DECHETS OLEICOLES. Thèse d'Etat, BADJI MOKHTAR ANNABA.
- de Moraes, J. L., and P. P. Zamora. 2005. Use of Advanced Oxidation Processes to Improve the Biodegradability of Mature Landfill Leachates. *J. Hazard. Mater.* 123 (1–3): 181–186. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.041.
- Mouffok, B., E. Raffy, N. Urruty, and J. Zicola. 2007. Le Neem, Un Insecticide Biologique Efficace. *Proj. Tutoré S 2*: 14.
- Nataraj, S. K., K. M. Hosamani, and T. M. Aminabhavi. 2006. Distillery Wastewater Treatment by the Membrane-Based Nanofiltration and Reverse Osmosis Processes. *Water Res.* 40 (12): 2349–2356. doi:10.1016/j.watres.2006.04.022.
- Navarro, S., J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, and G. Navarro. 2011. Removal of Ten Pesticides from Leaching Water at Pilot Plant Scale by Photo-Fenton Treatment. *Chem. Eng. J.* 167 (1): 42–49. doi:10.1016/j.cej.2010.11.105.
- Ndong, M., C. Mar-Diop, F. Samb, E. H. NGOM, and O. Sock. 2009. L'adsorption Du Fluor Par Les Os Calcinés: Étude de La Régénération En Batch Par l'hydroxyde de Sodium Après Saturation. *J. Société Ouest-Afr. Chim.*, no. 27: 1–7.

- Neyens, E., J. Baeyens, M. Weemaes, and B. De heyder. 2003. Pilot-Scale Peroxidation (H₂O₂) of Sewage Sludge. *J. Hazard. Mater.* 98 (1–3): 91–106. doi:10.1016/S0304-3894(02)00287-X.
- Norme Sénégalaise: NS 05-061. 2001. Eaux Usées: Normes de Rejet.
- Novotny, T. E., and F. Zhao. 1999. Consumption and Production Waste: Another Externality of Tobacco Use. *Tob. Control* 8 (1): 75–80. doi:10.1136/tc.8.1.75.
- Okay, O. S., K. Li, A. Yediler, and B. Karacik. 2012. Determination of Selected Antibiotics in the Istanbul Strait Sediments by Solid-Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography. *J. Environ. Sci. Health Part A* 47 (10): 1372–1380. doi:10.1080/10934529.2012.672303.
- Oller, I., S. Malato, and J. A. Sánchez-Pérez. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination—A Review. *Sci. Total Environ.* 409 (20): 4141–4166. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- Oller, I., S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez, W. Gernjak, M. I. Maldonado, L. A. Pérez-Estrada, and C. Pulgarín. 2007. A Combined Solar Photocatalytic-Biological Field System for the Mineralization of an Industrial Pollutant at Pilot Scale. *Catal. Today* 122 (1–2). Materials, Applications and Processes in Photocatalysis: 150–159. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.041.
- Onal, I., S. Soyer, and S. Senkan. 2006. Adsorption of Water and Ammonia on TiO₂-Anatase Cluster Models. *Surf. Sci.* 600 (12): 2457–2469. doi:10.1016/j.susc.2006.04.004.
- Órfão, J. J. M., A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria, and M. F. R. Pereira. 2006. Adsorption of a Reactive Dye on Chemically Modified Activated Carbons—Influence of PH. *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2): 480–489. doi:10.1016/j.jcis.2005.09.063.
- Oturan, M. A., J. Peiroten, P. Chartrin, and A. J. Acher. 2000. Complete Destruction of P-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method. *Environ. Sci. Technol.* 34 (16): 3474–3479. doi:10.1021/es990901b.
- Petit. 2007. Couplage Des Prtocédés d’absorption Sur Charbon Actif et de Photocatalyse TIO₂ / UV Pour l’élimination de Composés Organiques Volatils. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Ecole Supérieure de Chimie de Rennes, UMR 6226.
- Pimentel, D. 1995. Amounts of Pesticides Reaching Target Pests: Environmental Impacts and Ethics. *J. Agric. Environ. Ethics* 8 (1): 17–29. doi:10.1007/BF02286399.
- Piscopo, A. 2002. Chimie Solaire et Traitements Photocatalytiques Des Eaux Polluées : Applications Aux Traitements Sélectifs et Exemple d’utilisation de Catalyseurs Supportés. Metz. <http://www.theses.fr/2002METZ002S>.

- Prados-Joya, G., M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, and M. Ferro-garcía. 2011. Photodegradation of the Antibiotics Nitroimidazoles in Aqueous Solution by Ultraviolet Radiation. *Water Res.* 45 (1): 393–403. doi:10.1016/j.watres.2010.08.015.
- Prieto-Rodríguez, L., D. Spasiano, I. Oller, I. Fernández-Calderero, A. Agüera, and S. Malato. 2013. Solar Photo-Fenton Optimization for the Treatment of MWTP Effluents Containing Emerging Contaminants. *Catal. Today* 209. Selected contributions of the 7th European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications (SPEA 7): 188–194. doi:10.1016/j.cattod.2013.01.002.
- R. Aba-aaki, R. E. haouti, A. S. Et-taleb, and M. A. M. Ez-zahery. 2014. Utilisation Du Sable Noir Comme Massif Filtrant Dans Le Procédé d'infiltration Percolation Pour Le Traitement Des Eaux Usées. *J Mater Env. Sci S2* (5): 2385–2390.
- Rasool, M. A., B. Tavakoli, N. Chaibakhsh, A. R. Pendashteh, and A. S. Mirroshandel. 2016. Use of a Plant-Based Coagulant in Coagulation–ozonation Combined Treatment of Leachate from a Waste Dumping Site. *Ecol. Eng.* 90: 431–437. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.01.057.
- Reisz, E., W. Schmidt, H.-P. Schuchmann, and C. von Sonntag. 2003. Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37 (9): 1941–1948. doi:10.1021/es0113100.
- Ribeiro, A. R., O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva. 2015. An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* 75: 33–51. doi:10.1016/j.envint.2014.10.027.
- Rodríguez-Chueca, J., C. Amor, J. R. Fernandes, P. B. Tavares, M. S. Lucas, and J. A. Peres. 2016. Treatment of Crystallized-Fruit Wastewater by UV-A LED Photo-Fenton and Coagulation–flocculation. *Chemosphere* 145: 351–359. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.092.
- Rosenfeldt, E. J., K. G. Linden, S. Canonica, and U. von Gunten. 2006. Comparison of the Efficiency of OH Radical Formation during Ozonation and the Advanced Oxidation Processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* 40 (20): 3695–3704. doi:10.1016/j.watres.2006.09.008.
- Saien, J., Z. Ojaghloo, A. R. Soleymani, and M. H. Rasoulifard. 2011. Homogeneous and Heterogeneous AOPs for Rapid Degradation of Triton X-100 in Aqueous Media via UV Light, Nano Titania Hydrogen Peroxide and Potassium Persulfate. *Chem. Eng. J.* 167 (1): 172–182. doi:10.1016/j.cej.2010.12.017.
- Sancey, B. 2011. Développement de La Bio-Adsorption Pour Décontaminer Des Effluents de Rejets Industriels: Abattement Chimique et Gain Environnemental. Université de Franche-Comté. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560/>.
- Sarantopoulos, C. 2007. Photocatalyseurs à Base de TiO₂ Préparés Par Infiltration Chimique En Phase Vapeur (CVI) Sur Supports Microfibreux. Thèse Doctorat,

Institut National Polytechnique de Toulouse. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000545/>.

- Sbaa, M., H. Chergui, M. Melhaoui, and A. Bouali. 2011. Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda. *Rev. Marocaine Sci. Agron. Vét.* 21 (2): 109–119.
- Shin, J. H., S. S. Park, and C.-S. Ha. 2011. Adsorption Behavior of Nicotine on Periodic Mesoporous Organosilicas. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 84 (2): 579–584. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.02.022.
- Sihem. 2012. Application de La Photocatalyse Pour La Dégradation Des Polluants Chimiques et Bactériologiques Dans l'eau En Utilisant Des Catalyseurs Irradiés Par Des Photons de Lumière Naturelle Ou Artificielle (UVA/UVB). D. Thèse Doctorat, Lyon.
- Simon, J. C., B. DAUBY, and S. NONET. 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation Avancée Par Photocatalyse Hétérogène UV/TiO₂ Sur Un Effluent Industriel Contaminé Par Des Composés Organiques Non Biodégradables (Colorants). *Rev. Sci. ISILF*, no. 22. <http://isilf.be/Articles/ISILF08p1gramme.pdf>.
- Sinfort, C., E. Cotteux, B. Bonicelli, and B. Ruelle. 2009. Une Méthodologie Pour Évaluer Les Pertes de Pesticides Vers l'environnement Pendant Les Pulvérisations Viticoles. In *STIC & Environnement*, 14 p. Calais, France. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00468867>.
- Sivagami, K., R. R. Krishna, and T. Swaminathan. 2014. Photo Catalytic Degradation of Pesticides in Immobilized Bead Photo Reactor under Solar Irradiation. *Sol. Energy* 103: 488–493. doi:10.1016/j.solener.2014.02.001.
- Stumm, W., and J. J. Morgan. 2012. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition. Environmental Science and Technology. John Wiley & Sons.
- Tamaro, M., V. Fiandra, A. Salluzzo, A. Patti, and A. Lancia. 2016. UV Treatment for the Removal of Bromate Formed during Ozonation of Groundwater. Influence of the Oxidation Process on the Removal Efficiency. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (3): 3293–3302. doi:10.1016/j.jece.2016.06.036.
- Technically Speaking: Jar Testing - WWT. 2017. http://wwtonline.co.uk/features/technically-speaking-jar-testing#.WSr18Y6_IU (accessed May 25, 2017).
- Tellier. 2006. Les Pesticides En Milieu Agricole - État de La Situation Environnementale et Initiatives Prometteuses. <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/etat-env/> (accessed May 8, 2017).
- Thevenet, F., O. Guaitella, J. M. Herrmann, A. Rousseau, and C. Guillard. 2005. Photocatalytic Degradation of Acetylene over Various Titanium Dioxide-Based

- Photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 61 (1–2): 58–68. doi:10.1016/j.apcatb.2005.03.015.
- Trillas, M., J. Peral, and X. Domènech. 1996. Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Supported TiO₂ in a Flow System. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (3): 237–242. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199611)67:3<237::AID-JCTB567>3.0.CO;2-4.
- Turkten, N., and Z. Cinar. 2017. Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes on TiO₂: Prediction of Mechanism via Conceptual DFT. *Catal. Today* 287. Selected Contributions of the 9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA-9): 169–175. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.019.
- Van Boeckel, T. P., S. Gandra, A. Ashok, Q. Caudron, B. T. Grenfell, S. A. Levin, and R. Laxminarayan. 2014. Global Antibiotic Consumption 2000 to 2010: An Analysis of National Pharmaceutical Sales Data. *Lancet Infect. Dis.* 14 (8): 742–750. doi:10.1016/S1473-3099(14)70780-7.
- Velo-Gala, I., J. A. Pirán-Montaña, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, and A. J. Mota. 2017. Advanced Oxidation Processes Based on the Use of UVC and Simulated Solar Radiation to Remove the Antibiotic Tinidazole from Water. *Chem. Eng. J.* 323 (September): 605–617. doi:10.1016/j.cej.2017.04.102.
- Ven, V. de, and T. G. M. 1989. *Colloidal Hydrodynamics*. Academic Press. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300688183>.
- Vourch, M., B. Balanec, B. Chaufer, and G. Dorange. 2008. Treatment of Dairy Industry Wastewater by Reverse Osmosis for Water Reuse. *Desalination* 219 (1): 190–202. doi:10.1016/j.desal.2007.05.013.
- Wang, J. 2009. Application of Response Surface Methodology Optimization for the Production of Caffeic Acid from Tobacco Waste. *J. Biotechnol.* 8: 1416–1424.
- Wang, K.-H., Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou, and C.-Y. Chang. 1999. Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution. *Appl. Catal. B Environ.* 21 (1): 1–8. doi:10.1016/S0926-3373(98)00116-7.
- Weber, W. J., and J. C. Morris. 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (2): 31–60.
- Yang, L.-H., G.-G. Ying, H.-C. Su, J. L. Stauber, M. S. Adams, and M. T. Binet. 2008. Growth-Inhibiting Effects of 12 Antibacterial Agents and Their Mixtures on the Freshwater Microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (5): 1201–1208. doi:10.1897/07-471.1.
- Zapata, A., I. Oller, C. Sirtori, A. Rodriguez, J. A. Sanchez-Perez, A. Lopez, M. Mezcuca, and S. Malato. 2010. Decontamination of Industrial Wastewater Containing

Pesticides by Combining Large-Scale Homogeneous Solar Photocatalysis and Biological Treatment. *Chem. Eng. J.* 160 (2): 447–456.

- Zaviska, F., P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais. 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.* 22 (4): 535–564. doi:10.7202/038330ar.
- Zhang, H., P. Liu, Y. Feng, and F. Yang. 2013. Fate of Antibiotics during Wastewater Treatment and Antibiotic Distribution in the Effluent-Receiving Waters of the Yellow Sea, Northern China. *Mar. Pollut. Bull.* 73 (1): 282–290. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.05.007.
- Zhang, Y., J. C. Crittenden, D. W. Hand, and D. L. Perram. 1994. Fixed-Bed Photocatalysts for Solar Decontamination of Water. *Environ. Sci. Technol.* 28 (3): 435–442. doi:10.1021/es00052a015.
- Zhong, W., C. Zhu, M. Shu, K. Sun, L. Zhao, C. Wang, Z. Ye, and J. Chen. 2010. Degradation of Nicotine in Tobacco Waste Extract by Newly Isolated *Pseudomonas* Sp. ZUTSKD. *Bioresour. Technol.* 101 (18): 6935–6941. doi:10.1016/j.biortech.2010.03.142.
- Zi, W., J. Peng, X. Zhang, L. Zhang, and J. Liu. 2013. Optimization of Waste Tobacco Stem Expansion by Microwave Radiation for Biomass Material Using Response Surface Methodology. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (4): 678–685. doi:10.1016/j.jtice.2012.12.022.
- Zúñiga-Benítez, H., and G. A. Peñuela. 2017. Solar Lab and Pilot Scale Photo-Oxidation of Ethylparaben Using H₂O₂ and TiO₂ in Aqueous Solutions. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 337 (March): 62–70. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.01.019.

Publications et Communications

Publications

DIOP E. M., F. M. SAMBE., A. O. TOURE., C. G. MAR DIOP., (2016). « Photodégradation solaire de l'azadirachtine technique par du sable titanifère ». *Afrique Science*. 12(3). pp. 43-50.

El Hadji Moussa Diop*, Falilou Mbacke Sambe, Alpha Ousmane Toure and Codou Gueye Mar Diop, (2017). Coupling chemical coagulation and photodegradation on titaniferous sand for the treatment of tobacco effluents". *African Journal of Environmental Science and Technology*. 11(5). pp. 248-255.

El Hadji Moussa DIOP*, Falilou, Mbacké SAMBE, Ibrahima DIOUF, Alpha Ousmane TOURE and Codou Guéye MAR DIOP., Novembre (2017). «Removal of fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, by adsorption on titaniferous sand». *Research Journal of Chemical Sciences*. 7(11). pp. 8-14.

Communications

El Hadji Moussa Diop, Falilou Mbacke Sambe, Alpha Ousmane Toure and Codou Gueye Mar Diop, « Elimination d'un pesticide (Azadirachtine) par photodégradation sur du sable titanifère », lors des deuxièmes journées doctorales de l'Ecole Doctorale Physique Chimie Sciences de la Terre de l'Univers et de l'Ingénieur (ED-PCSTUI), organisées les 28 et 29 mai 2015 à l'UCAD 2.

El Hadji Moussa Diop, Falilou Mbacke Sambe, Alpha Ousmane Toure and Codou Gueye Mar Diop, « Elimination d'un antibiotique fluoroquinolone, Ofloxacin par adsorption et photodégradation sur le sable titanifère », lors de la 2ème édition de la Journée scientifique de la COJEC organisée le 06 juillet 2017 à l'Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar.

El Hadji Moussa Diop, Falilou Mbacke Sambe, Alpha Ousmane Toure and Codou Gueye Mar Diop, «Couplage coagulation chimique et photodégradation sur le sable titanifère pour le traitement des effluents de Tabac», lors des 18èmes journées de la SOACHIM Dakar, organisées du 08 au 11 août 2017.