



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued
FACULTE DE TECHNOLOGIE
Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et de La Technologie

Filière : Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Spécialité : Génie Chimique

Par les étudiants :

GHOUMA Mohammed

SLIMANI Ahmed

OMANE Rachid

Thème

**Elaboration d'un matériau oxyde de structure spinelle et
évaluation de son activité photocatalytique**

Soutenu le : 04/06/2024

Devant le jury composé de:

Dr. LAMI Nassima

Président

Université d'El Oued

Dr. BOUHOREIRA Abdelaziz

Examineur

Université d'El Oued

Dr. HACHANI Salah Eddine

Encadreur

Université d'El Oued

Année universitaire : 2023-2024

Dédicace

Je dédie ce travail et nos profonde gratitude à :

A ma mère source de tendresse et d'amour.

A mon père lui je tant adoré Qui m'a soutenu tout au
long de ma vie scolaire.

Mes frères et sœurs que j'aime beaucoup.

A toute la famille.

A mes collègues de l'université.

A département de génie électrique

Nos cher amis, et enseignants,

Administratif, et le personnel de la faculté de technologie.

A tous ceux qui m'ont donné la force et la détermination de

Compléter ce travail, notamment mes amis.

Que dieu leur accorde santé et prospérité.

À mon encadreur HACHANI Salah Eddine;

À tous mes enseignants qui ont m'aidé à finir ce travail de recherche.

Sofiane Makhloufi ; Necira Zelikha ; Achouak Achour

~~✎~~ Mohammed; Rachid; Ahmed

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction du docteur Hachani Salah Eddine maître de conférences à l'université d'El Oued qu'il trouve ici le témoignage de notre profond respect, nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance pour nous avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à notre formation, et pour l'aide efficace qu'il nous apportée. Ses qualités humaines et pédagogiques, et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce travail.

Nous adressons nos plus respectueux remerciements à madame Lami Nassima, maître de conférences à l'université d'El Oued pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.

Nous adressons nos sincères remerciements à monsieur Bouhoreira Abdelaziz, maître de conférences à l'université d'El Oued pour avoir accepté de juger notre travail.

Liste des figures

Chapitre II : synthèse et caractérisation des matériaux de structure spinelle

Figure II.1: Structure spinelle; les cations occupent les centres des tétraèdres (sites A) et des octaèdres (sites B). Les anions oxygène se trouvent aux coins entre deux octaèdres et un tétraèdre.	15
Figure II.2: Microscope électronique à balayage de marque JEOL.	18
Figure II.3: Diffractomètre de marque Advanced Brucker D8.	19
Figure II.4: Analyseur BET de marque HORIBA.	20
Figure II.5: Appareil ATG de marque Mettler Toledo.	20
Figure II.6: Machine DSC de marque DSC Q800.	21
Figure II.7: Appareil FTIR de marque TENSOR 27.	22
Figure II.8: Spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer LAMBDA 950.	22

Chapitre III: Résultats et discussions.

Figure III.1: Diffractogramme de la poudre synthétisée par voie sol-gel.	26
Figure III.2: La structure cristalline de $MnFe_2O_4$ générée par le programme Vesta.	27
Figure III.3: Spectre FTIR de $MnFe_2O_4$ élaboré par la méthode sol-gel.	28
Figure III.4: L'isotherme de l'adsorption-désorption de la poudre $MnFe_2O_4$ préparée par voie sol-gel.	28
Figure III.5: Tracé de Tauc pour la poudre préparée.	29
Figure III.6: Spectres UV-Visible de : a) Bleu de méthylène MB b) la rhodamine B RHB.	30
Figure III.7: Spectres UV-Visible du colorant BM photodégradé en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.	32
Figure III.8: Spectres UV-Visible du colorant RHB photodégradé en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.	32
Figure III.9: Evolution temporelle du taux de photodégradation du colorant BM en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.	33
Figure III.10: Evolution temporelle du taux de photodégradation du colorant RHB en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.	33
Figure III.11: Mécanisme de photodégradation des colorants BM et RHB en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.	34

Tables des matières

Remercîments	i
Dédicace.....	ii
Resumé.....	iii
Liste des figures	iv
Tables des matières.....	v
Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les eaux usées	
I.1. Introduction	3
I.2. Les eaux usées	3
I.3. Les polluants.....	3
I.3.1. Le phénol et les composés phénoliques	3
I.3.2. Les colorants	3
I.3.3. Les métaux lourds.....	4
I.3.4. Les produits pharmaceutiques	4
I.3.5. Les microorganismes	4
I.4. Techniques de traitement des eaux usées	4
4.1. Traitements physiques.....	5
4.1.1 Procédures physiques de prétraitement	5
4.1.2 Processus d'adsorption.....	7
4.1.3. Technologie des membranes	8
4.2. Traitements biologiques	8
4.2.1 Traitement conventionnel.....	9
4.3. Traitements chimiques	10
4.3.1 Approches d'oxydation conventionnelles	11
4.3.1.1 Photolyse:	11
4.3.1.2 Ozonation :	11
4.3.1.3 Processus d'oxydation du fenton.....	12
4.3.2 Approches d'oxydation avancées.....	12
4.3.2.1 Photocatalyse	12
4.3.2.2 Processus Photo-Fenton.....	13
Chapitre II : synthèse et caractérisation des matériaux de structure spinelle	
II.1. Introduction :	15
II.2. Les matériaux de structure spinelle:	15
II.3. Méthodes de synthèse des matériaux de structure spinelle:	17

II.3.1. La méthode sol-gel:	17
II.3.2. La synthèse hydrothermale:.....	17
II.3.3. La méthode céramique conventionnelle:.....	17
II.3.4. La synthèse par sel fondu:	17
II.3.5. La synthèse par autocombustion:	18
II.4. Techniques de caractérisation :	18
II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB):.....	18
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX):	18
II.4.3. Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller):.....	19
II.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG):	20
II.4.5. Analyse enthalpique différentielle (DSC):	21
II.4.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):	21
II.4.7. Spectrophotométrie UV-Visible:.....	22

Chapitre III: Résultats et discussions.

III.1. Introduction:.....	25
III.2. La synthèse du matériau spinel $MnFe_2O_4$ par la méthode sol-gel:	25
III.3. Caractérisations de la poudre obtenue:	25
III.4. Résultats et discussions:.....	26
III.4.1. Résultats de diffraction de rayons X (DRX):.....	26
III.4.2. Résultats de la spectroscopie Infrarouge de transformation fourrier (FT-IR): ...	27
III.4.3. Résultats de la méthode BET:	28
III.4.4. Résultats d'absorption optique:	29
III.4.5. Etude des propriétés photocatalytiques:.....	30
III.4.5.1. Procédure de préparation des solutions de colorants étudiés:	30
III.4.5.2. Détermination de λ_{max} des colorants étudiés:	30
III.4.5.3. Test photocatalytique :	31
III.4.5.3.1. Résultats d'activité photocatalytique:.....	31
III.4.5.3.2. Mécanisme de photodégradation du BM et RHB en présence de MnFe ₂ O ₄ :.....	33
Conclusion	36

Références	38
-------------------------	-----------

Annexes.....
---------------------	--------------

Introduction générale

Les colorants organiques sont devenus indispensables dans la vie quotidienne moderne, trouvant de nombreuses applications dans divers secteurs, notamment le textile, la peinture, l'encrage, l'alimentation, la biologie et la pharmacie [1]. Cependant, la consommation et la production croissantes de colorants pour répondre aux demandes d'une population croissante ont entraîné une source importante de pollution. Le rejet de colorants dans l'environnement est apparu comme un problème colossal, causant des ravages sur les plans d'eau et posant de graves menaces pour la santé humaine [2]. Les effets néfastes englobent non seulement la dégradation de la qualité de l'eau, mais également des impacts négatifs sur la vie marine et la santé publique, se manifestant par des irritations cutanées, des infections respiratoires, des troubles intestinaux et un risque accru de cancer dans certains cas [3].

De nombreuses voies technologiques ont été proposées pour traiter les eaux usées contaminées par des colorants. Ces méthodes englobent des approches chimiques telles que la floculation et la coagulation, ainsi que des traitements biologiques, notamment la bioremédiation et le procédé à boues activées [6]. Des progrès récents ont vu l'émergence de processus d'oxydation avancés utilisant des radicaux pour convertir des colorants ciblés en sous-produits inoffensifs [7].

Parmi ces techniques, la photocatalyse se distingue comme une méthode efficace pour éliminer les colorants organiques des eaux usées, offrant de nombreux avantages tels que le faible coût, la simplicité de traitement, l'absence de pollution secondaire et le respect des principes des technologies vertes et propres [8]. Les matériaux semiconducteurs jouent un rôle central dans la photocatalyse pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Les matériaux semiconducteurs purs et dopés ou leurs composites sont largement utilisés pour dégrader les polluants, en particulier les déchets pharmaceutiques et les colorants [9].

La photocatalyse implique l'utilisation de matériaux semiconducteurs qui fonctionnent comme catalyseurs au sein du système de traitement. Lors de l'absorption des photons de la lumière incidente, le photocatalyseur semiconducteur subit une excitation électronique, générant ainsi des paires électron-trou au sein de sa structure. Ces porteurs de charge photoinduits interagissent ensuite avec l'oxygène dissous ou les molécules d'eau présentes dans le milieu environnant, aboutissant à la formation d'espèces d'oxygène hautement réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$), qui servent de puissants agents oxydants. Ces espèces déclenchent une cascade de réactions

chimiques dans lesquelles elles ciblent et dégradent les molécules de colorant présentes dans les eaux usées, les transformant en sous-produits plus petits, inoffensifs et non toxiques tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Par conséquent, ce procédé atténue efficacement les risques environnementaux et sanitaires associés à la pollution par les colorants [10].

Les matériaux de structure spinelles ont suscité un large intérêt dans le domaine de la photocatalyse en raison de leurs attributs exceptionnels, ce qui les rend bien adaptés à un large éventail d'applications. Comprenant une classe de composés caractérisés par la formule générale AB_2O_4 , les spinelles présentent un arrangement atomique distinctif dans lequel les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont occupés par des cations métalliques, tandis que les anions oxygène adoptent une configuration cubique fermée [11]. Parmi ceux-ci, les matériaux spinelles à base de ferrite sont apparus comme des photocatalyseurs particulièrement remarquables, réputés pour leur capacité à régler finement les bandes interdites, leur robustesse chimique exemplaire, leurs propriétés magnétiques uniques, leurs méthodes de synthèse simples et rentables et leur respect de l'environnement inhérent [12].

La voie sol-gel représente un processus charnière pour la synthèse de matériaux semiconducteurs dotés de propriétés de surface critiques, essentielles en photocatalyse. Il offre une nouvelle approche de la préparation des matériaux, facilitant un contrôle précis des réactions de synthèse et permettant la formation de systèmes homogènes comprenant plusieurs composants [13]. La méthode sol-gel trouve son utilité dans la fabrication de divers matériaux fonctionnels, notamment des photocatalyseurs, des matériaux linéaires non optiques, des ferroélectriques et des supraconducteurs [14].

Actuellement, l'utilisation du spinelle de ferrite de manganèse MnFe_2O_4 comme photocatalyseur pour dégrader les colorants organiques a attiré l'attention de nombreux chercheurs [15]. Ce mémoire de fin d'étude vise à synthétiser MnFe_2O_4 par voie sol-gel en utilisant l'acide citrique comme agent complexant. Les propriétés photocatalytiques du matériau préparé seront évaluées pour la dégradation du bleu de méthylène et rhodamine B sous l'effet d'irradiation solaire. Les propriétés structurales, spectroscopiques, surfaciques et photocatalytiques de la phase spinelle préparée ont été étudiées par diverses techniques de laboratoire.

Ce manuscrit est composé principalement de trois chapitres:

- Le premier chapitre présente un état d'art sur les eaux usées et leurs méthodes de traitement.

- Le deuxième chapitre traite les matériaux de structure spinelle, leurs méthodes de synthèse et caractérisation.
- Le troisième chapitre expose et discute les différents résultats expérimentaux des diverses caractérisations de la phase MnFe_2O_4 .

1. Ahmadian M, Derakhshankhah H, Jaymand M (2023) Biosorptive removal of organic dyes using natural gums-based materials: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 124:102–131. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.002>
2. Al-Tohamy R, Ali SS, Li F et al (2022) A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 231:113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
3. Lellis B, Fávaro-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC (2019) Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* 3:275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
4. Altintig E, Onaran M, Sarı A et al (2018) Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics* 220:313–321. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.077>
5. Gerundo N, Alderman DJ, Clifton-Hadley RS, Feist SW (1991) Pathological effects of repeated doses of malachite green: a preliminary study. *Journal of Fish Diseases* 14:521–532. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2761.1991.tb00607.x>
6. Lin X, Zhou Q, Xu H et al (2024) Advances from conventional to biochar enhanced biotreatment of dyeing wastewater: A critical review. *Science of The Total Environment* 907:167975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167975>
7. Zhang Y, Shaad K, Vollmer D, Ma C (2021) Treatment of Textile Wastewater Using Advanced Oxidation Processes—A Critical Review. *Water* 13:3515. <https://doi.org/10.3390/w13243515>
8. Perrin CL (2017) Linear or Nonlinear Least-Squares Analysis of Kinetic Data? *J Chem Educ* 94:669–672. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00629>
9. Nkwe VM, Onwudiwe DC, Azeez MA (2021) Solvothermal synthesis of pure and Sn-doped Bi₂S₃ and the evaluation of their photocatalytic activity on the degradation of methylene blue. *BMC Chemistry* 15:65. <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00792-9>

10. Shukla S, Pandey H, Singh P et al (2021) Synergistic impact of photocatalyst and dopants on pharmaceutical-polluted waste water treatment: a review. *Environmental Pollutants and Bioavailability* 33:347–364. <https://doi.org/10.1080/26395940.2021.1987843>
11. Srinivas M (2019) Preparation, characterization and photocatalytic activity of nickel-substituted CoFe_2O_4 : exploration of changes in the micro structural parameters and distribution of cations in the lattice. *Mater Res Express* 6:1150f9. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab51af>
12. Kefeni KK, Mamba BB (2020) Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Materials and Technologies* 23:e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
13. Chang C, Rad S, Gan L et al (2023) Review of the sol–gel method in preparing nano TiO_2 for advanced oxidation process. *Nanotechnology Reviews* 12:20230150. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0150>
14. Laccourreye O, Maisonneuve H (2019) French scientific medical journals confronted by developments in medical writing and the transformation of the medical press. *European Annals of Otorhinolaryngology, Head and Neck Diseases* 136:475–480. <https://doi.org/10.1016/j.anorl.2019.09.002>
15. Douafer S, Lahmar H, Laouici R et al (2023) Synthesis and characterization of CdFe_2O_4 nanoparticles: Application for the removal of Methyl Green under solar irradiation. *Materials Today Communications* 35:105630. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105630>

I.1. Introduction:

Ce premier chapitre présente les généralités sur les eaux usées, leurs principaux polluants, ainsi que les méthodes de traitement.

I.2. Les eaux usées:

Les eaux usées sont générées après l'utilisation d'eau douce, brute, potable ou salée dans divers processus ou applications. Une autre définition des eaux usées est : "Eaux usées provenant de toute combinaison d'activités domestiques, industrielles, commerciales ou agricoles, de ruissellement des eaux pluviales et de tout afflux ou infiltration d'égout". Ces eaux, également appelées égouts, eaux usées domestiques ou municipales, sont produites par une communauté de personnes [1].

I.3. Les polluants:

I.3.1. Le phénol et les composés phénoliques:

Le phénol présente des effets dangereux sur la santé, pouvant être aigus ou chroniques. Une exposition à long terme peut entraîner des troubles respiratoires, une faiblesse musculaire, des tremblements, un coma et, à des doses mortelles, un arrêt respiratoire chez l'homme. L'exposition au phénol provoque une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses. Les effets chroniques incluent anorexie, perte de poids, diarrhée, vertiges, salivation et coloration foncée de l'urine. Les animaux exposés chroniquement au phénol souffrent d'irritations gastro-intestinales et nerveuses centrales, ainsi que de lésions hépatiques, rénales et cardiovasculaires [2].

Les composés phénoliques se retrouvent dans les effluents de diverses industries telles que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la production pharmaceutique, la cokéfaction, la fabrication de résines, plastiques, peintures, pâte à papier, papier et produits du bois [1-3]. Le déversement non traité de ces composés peut entraîner des risques sanitaires graves pour les humains, les animaux et les écosystèmes aquatiques [3].

I.3.2. Les colorants:

Les colorants, composés organiques hautement colorés, sont utilisés dans de nombreuses industries comme le textile, l'alimentation, le tannage du cuir et la fabrication de papier. Leur rejet dans les effluents contamine les sources d'eau potable et perturbe l'écosystème. Les eaux usées contenant des colorants présentent des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement [4].

I.3.3. Les métaux lourds:

L'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le mercure sont les métaux lourds les plus courants polluant l'environnement. Ces métaux peuvent infiltrer l'eau potable à

partir de la plomberie domestique, des opérations minières, des raffineries de pétrole, des fabricants d'électronique, des déchets municipaux, des cimenteries et des gisements minéraux naturels.

La contamination par les métaux lourds peut causer des maladies graves, notamment des troubles gastro-intestinaux et rénaux, des lésions cutanées, des troubles du système nerveux, des dysfonctionnements vasculaires et immunitaires, des malformations congénitales et le cancer [5].

I.3.4. Les produits pharmaceutiques:

La concentration de produits pharmaceutiques dans les cours d'eau atteint des niveaux dangereux, menaçant l'environnement et la santé humaine. Les rejets proviennent de la fabrication de médicaments, de l'excrétion des patients et des animaux, de l'aquaculture et de l'élimination des médicaments inutilisés ou périmés [6].

I.3.5. Les microorganismes:

Les eaux usées contaminées constituent une menace sérieuse pour les écosystèmes fragiles et les formes de vie qui y sont associées. La présence de microorganismes tels que des bactéries, des champignons, des levures et des virus dans l'eau est nocive pour l'homme. L'eau contaminée par des bactéries pathogènes est à l'origine de nombreuses maladies, dont la typhoïde, la paratyphoïde, la dysenterie bacillaire, la gastro-entérite et le choléra [7].

4. Techniques de traitement des eaux usées:

Les polluants peuvent être éliminés de l'eau en utilisant des stratégies physiques, chimiques, biologiques et hybrides. Ces stratégies sont principalement utilisées dans les usines de traitement des eaux destinées à produire de l'eau potable fraîche ou dans le traitement de l'eau à l'échelle industrielle avant d'être rejetées dans l'environnement. Compte tenu de la grande diversité des mécanismes de traitement des eaux usées, ces stratégies peuvent être classées en fonction des caractéristiques du processus impliqué, ce qui facilite une compréhension plus organisée des techniques de traitement de l'eau usée. Les sous-sections suivantes du document fournissent un aperçu plus détaillé des techniques de traitement des eaux usées existantes ainsi que de leurs principes de fonctionnalité correspondants [8].

4.1. Traitements physiques:

Le traitement physique des eaux usées se réfère à l'élimination des polluants sans modifier les propriétés biochimiques des contaminants, puisque de tels mécanismes de traitement ne tiennent pas compte de l'influence d'agents chimiques ou biologiques. Les traitements physiques précèdent généralement les traités biologiques ou chimiques. Certaines des stratégies de traitement physique généralement adoptées comprennent le dépistage, la sédimentation, le

skimming, l'aération, le traitement thermique, l'adsorption, la technologie à base de membrane, et ainsi de suite. La technique physique est basée sur la stratégie du transfert de masse. L'avantage principal de l'utilisation des techniques physiques est qu'elles sont technologiquement simples et flexibles car elles utilisent un équipement simple et peuvent être adaptées à plusieurs formats de traitement. En outre, la production de déchets solides est significativement faible par rapport aux autres techniques [9].

4.1.1. Procédures physiques de prétraitement:

Le dépistage, la sédimentation et le skimming sont considérés comme des mécanismes de prétraitement dans les systèmes communs de traitement des eaux usées. Le dépistage, l'un des plus anciens types de traitement physique, désigne l'élimination de gros matériaux solides flottants qui peuvent créer un blocage dans les processus de traitement à venir. Le dépistage est un must dans le traitement des eaux usées pour assurer le fonctionnement efficace des différentes technologies en interdisant les dommages potentiels, le blocage et l'interruption du processus. Selon les types de contaminants éliminés, le dépistage peut être de deux types: dépistages fins et dépistables grossiers. Le dépistage grossier supprime manuellement ou mécaniquement les gros solides, les débris et les carreaux de plus de 6 mm, tandis que le dépistage fin supprime les solides suspendus de 0,001 à 6 mm.

Lorsque le dépistage est impraticable ou ne convient pas à un certain réglage, un autre processus physique, la comminution est généralement adoptée. Dans ce processus, les matériaux solides sont écrasés en morceaux en utilisant différents types de coupeurs. Ces coupeurs sont généralement installés entre la chambre de grille et le réservoir de sédimentation. Les matières écrasées sont ensuite précipitées et isolées des eaux usées [10].

La chambre de grille et le réservoir de sédimentation aident à isoler les matières solides flottantes. Le but d'une chambre de grille est d'assurer la sédimentation des grandes particules solides restantes afin que ces matériaux ne bloquent pas le système. En fonction de la taille, des caractéristiques et de la matière d'intérêt, les chambres de grille peuvent être de différents types: chambres de grille de flux horizontal, des chambres de grille à flux de vortex et des chambres de grille d'aération. Ces différents types de chambres de grille initient la sédimentation de différentes manières. Des réservoirs de sédimentation sont également installés avec les chambres de grille pour assurer un meilleur nettoyage des eaux usées. Le réservoir de sédimentation permet à la boue de s'établir puis sépare les matières solides plus lourdes précipitées de la phase liquide. L'installation de ces réservoirs de sédimentation est souvent intégrée aux procédures de traitement biologique dans lesquelles des boues lourdes contaminées par des corps biologiques sont isolées de l'eau dans un réservoir de sédiments. Les réservoirs de

sédimentation utilisent la force gravitationnelle pour fixer les particules lourdes. Les réservoirs de sédimentation peuvent être de trois types en fonction de leur configuration – flux horizontal (vitesse uniforme et distribution de flux), contact solide (solide reste dans la couverture de boue, le liquide monte vers le haut), et surface inclinée (profondeur divisée en sections plus superficielles pour un assainissement rapide). Pour toutes ces différentes procédures de sédimentation, les facteurs qui affectent le taux de sédimentaire comprennent la vitesse des eaux usées et le temps de séjour. Ainsi, le processus de sédimentation dans la chambre de grille ou le réservoir de sédiments aide à initier un traitement ultérieur. En outre, le concept de bassin d'égalisation est important dans ce contexte car il contribue à accroître l'efficacité des niveaux secondaire et tertiaire du traitement des eaux usées en réduisant au minimum le débit et les niveaux de polluants et en contrôlant la température du système. Bien que ce ne soit pas un processus de sédimentation, il est utile d'assurer une meilleure qualité de traitement des eaux usées [10].

Un autre mécanisme important de prétraitement physique est le skimming. Le skimming désigne les processus impliqués dans l'élimination de l'huile, de la graisse et des matières grasses ou huileuses. Dans différents WWTP à grande échelle, il existe une chambre de skimmer qui élimine les composants pétroliers et huileux flottant au-dessus des eaux usées. Les skimmers peuvent être de différents types (câble, pinceau, disque, etc.) en fonction de la quantité et du type de contaminants potentiels semblables à l'huile. Le skimming n'est applicable qu'à l'élimination de particules plus légères que l'eau [11].

Un autre mécanisme de traitement physique commun, la flottation, peut être utilisé comme alternative à cela. La flottation est une opération utilisée pour isoler des contaminants solides ou liquides des eaux usées en introduisant des particules fines de gaz. Il existe différents types de méthodes de flottation en fonction du type de mécanisme impliqué: la flottation de l'air introduit les composés gazeux à travers l'impulsion rotative; la flottation sous vide introduit l'air dans un réservoir d'aération ou à travers le côté d'aspiration des pompes; et ainsi de suite. Dans ce processus, une plus grande variété de contaminants (par exemple, des solides suspendus, des liquides, des huiles, des contaminants gazeux) peuvent être isolés des eaux usées. Les bulles de gaz piègent les contaminants d'intérêt assurant leur élimination à un stade ultérieur du processus. Ces mécanismes sont principalement utilisés pour éliminer la matière suspendue ou la boue biologique. Bien que la flottation soit une technique ancienne de traitement physique des eaux, l'accent actuel dans ce domaine tourne principalement autour de l'intégration de stratégies écologiquement durables. Compte tenu de l'efficacité et des vastes possibilités offertes par ce processus, elle est également considérée comme une composante

potentielle de plusieurs mécanismes hybrides pour l'élimination des EC dans les eaux usées. Ainsi, la flottation augmente l'efficacité et l'efficacité du processus de traitement.

L'aération est une autre stratégie de traitement physique à base de substances gazeuses couramment incorporée dans de nombreux processus de traitement hybride. Dans cette méthode, l'air est inséré dans les supports liquides pour capturer les contaminants gazeux, les polluants dissous et les polluants organiques volatils [11].

C'est généralement l'un des premiers processus adoptés dans de nombreux WWTP à grande échelle. Bien que ce processus soit lui-même un traitement physique, il aide plusieurs traitements chimiques ou biologiques différents. Appliquée avant le traitement chimique, l'aération a été trouvée efficace pour l'élimination des nutriments de l'eau domestique ou en cas d'oxydation électrochimique. Même le traitement biologique des eaux usées dans un environnement aérobie nécessite l'aération d'oxygène pur. Ainsi, l'aération est devenue l'un des principaux traitements physiques souvent adoptés comme composant d'un traitement hybride. En plus de cela, le traitement thermique est également un autre prétraitement physique important qui offre l'élimination des polluants dans certaines conditions [11].

4.1.2. Processus d'adsorption:

L'adsorption se réfère au processus physique dans lequel les molécules solubles sont éliminées par l'attachement de substrats solides. L'adsorption est l'une des principales stratégies de traitement physique qui fonctionnent en raison de la surface très spécifique que les adsorbants ont. Cette zone de surface spécifique doit être activée avant utilisation en retirant les adsorbants des adsorbants. Par conséquent, le charbon actif est souvent utilisé pour une activation plus lisse et plus efficace des adsorbants. En utilisant un processus d'adsorption, une variété de contaminants organiques, inorganiques et toxiques peuvent également être éliminés. Les facteurs qui influencent la capacité d'adsorption comprennent la taille des contaminants, la concentration, la température, la masse moléculaire et d'autres propriétés chimiques. Par rapport à d'autres types d'adsorbants tels que les biochars et les nanotubes de carbone, les charbons actifs sont particulièrement efficaces pour l'élimination des polluants sélectifs.

Ce mécanisme de traitement à base d'adsorption peut être facilement intégré à d'autres mécanismes de traitement intense des eaux usées pour assurer une élimination plus efficace des polluants. Aujourd'hui, pour assurer la durabilité environnementale du processus d'adsorption, les microplastiques et les EC extraits d'un système différent sont utilisés comme adsorbants. Ainsi, le potentiel d'adsorption d'autres matériaux devrait également être exploré pour l'élimination efficace des polluants [12].

4.1.3. Technologie des membranes:

La technologie de la membrane se réfère à un mécanisme de traitement physique qui filtre les contaminants à travers une membrane basée sur la taille et les propriétés des contaminants. La principale force motrice de la filtration à travers la membrane est la pression hydrostatique autour de la membrane. Bien que la séparation à base de membrane des contaminants soit une stratégie conventionnelle pour l'élimination de contaminants, des améliorations fréquentes, des inclusions et des exclusions sont incorporées dans ce domaine afin d'assurer une élimination plus efficace des polluants. Cette technologie de membrane ou de filtration peut être de différents types en fonction de la taille des pores dans la membrane. Par exemple, la taille des pores de la microfiltration est comprise entre 0,001 et 0,1 m, ultrafiltration à une taille des pores inférieure à 0,001 m; la taille des Pores pour la nanofiltration est de 1-10 nm et ainsi de suite. En outre, dans le cas de l'osmose inverse), l'utilisation d'une membrane semi-perméable aide à l'élimination des particules de moins de 1 nm. Le type de membrane ou le type de contaminants peut également réguler l'efficacité de certaines technologies de filtration. En plus d'une telle filtration à base de membrane, un mécanisme de filtration granulaire conventionnel peut être utile en cas d'élimination des contaminants à une échelle plus petite. Dans ce système, l'eau passe à travers les couches de lits de filtre granulaires et les contaminants sont isolés dans les lits de filtration. Ainsi, la filtration à travers une membrane ou des granules aide à l'isolation des polluants des eaux usées [12].

4.2. Traitements biologiques:

Le traitement biologique élimine les contaminants en utilisant différents organismes biologiques ou processus biologique. Le but de ce traitement est d'établir un système d'élimination efficace des produits de décomposition. Le traitement biologique est largement utilisé car il est plus rentable que les traitements chimiques ou physiques. Ce traitement utilise un processus cellulaire normal et dépend des nématodes, des bactéries ou d'autres organismes dans la décomposition des déchets organiques. Ces traitements se produisent généralement au stade secondaire ou tertiaire du traitement et visent à l'élimination significative des contaminants par la biodégradation. Étant donné que les contaminants toxiques inhibent la croissance des micro-organismes, dans la plupart des cas, le mécanisme, le cométabolisme, aide les microorganismes à se développer et favorise la dégradation des polluants. Les produits de sortie du traitement physique sont souvent soumis à un traitement biologique en tant que traitement à grains fins. Ce document traite du traitement biologique dans deux grandes catégories : le traitement conventionnel et le traitement non conventionnel [13].

4.2.1. Traitement conventionnel:

Le traitement biologique conventionnel désigne les processus biologiques traditionnellement utilisés qui comprennent des traitements tels que les biofiltres, les réacteurs à biofilm, la nitrification biologique-dénitrification, le traitement à base de micro-organismes, la bioréparation et le traitement aérobic/anaérobic. La réparation biologique est l'une des formes les plus courantes de traitement biologique conventionnel qui utilise des organismes biologiques (par exemple, les plantes, les champignons, les microalgues) pour isoler les polluants.

Le remède a été trouvé très efficace en termes d'élimination des polluants en raison de son potentiel de dégradation rapide et d'adsorption. Les eaux usées industrielles contenant de grandes quantités des polluants peuvent être traitées en utilisant des techniques de bioréparation appropriées. La bioréparation était le moyen le plus approprié et économiquement viable de traiter les eaux usées produites par l'industrie pharmaceutique. Même dans le cas des eaux usées textiles, la bioréparation utilisant la biosorption de différentes bactéries, c'est-à-dire *Chlorella vulgaris*, a été considérée comme un moyen prometteur d'élimination des contaminants. Outre l'utilisation de micro-organismes, les plantes peuvent également être utilisées comme moyen efficace de bioréparation, plus spécifiquement connu sous le nom de phytoremédiation. Les propriétés phytoremédiatrices de *Typha latifolia* et *Thelypteris palustris* ont été identifiées comme efficaces car elles peuvent bioaccumuler les métaux lourds libérés par les animaux [14]. De nombreuses autres installations ont été trouvées pour faciliter l'élimination réussie des contaminants des eaux usées. La bioréparation se produit souvent dans les étangs d'oxydation, les lagunes et les biofiltres. Ce remède implique une variété de composants, par exemple, la biodégradation, la bioaccumulation, le biotransformation, et ainsi de suite. Dans de nombreux cas, ces stratégies de bioréparation peuvent offrir d'autres avantages, en encourageant leur adoption par plusieurs parties prenantes: par exemple, les propriétés phytoremédiatrices des plantes ornementales peuvent être bénéfiques pour l'amélioration de la qualité du sol, la croissance des plantes et la durabilité de l'environnement; la phytoremédiation aide à prévenir la pollution du sol; la micromédiation dans les terres agricoles augmente la fonctionnalité des pesticides. Par conséquent, compte tenu de toutes les différentes propriétés qui y sont associées, la bioréparation peut être considérée comme un moyen prometteur de traitement biologique des eaux usées. Les biofiltres sont un autre mécanisme de traitement biologique conventionnel bien connu. Lorsqu'un bioréacteur contenant des corps biologiques est capable de dégrader ou d'isoler des contaminants, l'installation est communément appelée biofiltres. Selon le type d'objet vivant (bactéries, champignons, levures, protozoaires, vers, larves d'insectes) utilisé dans le réacteur [15].

4.3. Traitements chimiques:

Le traitement chimique signifie généralement l'utilisation de produits chimiques dans une série de réactions pour faciliter le processus de désinfection des eaux usées [16]. Dans la technologie de traitement chimique des eaux usées, les contaminants dissolus présents dans l'eau usée sont forcés de se séparer en ajoutant des substances spécifiquement ciblées [17]. Dans certains cas, les techniques de traitement mécanique et biologique des eaux usées ne sont pas suffisantes pour permettre à l'eau traitée d'entrer dans les corps d'eau et c'est là que les méthodes de traitement chimique des eaux usées deviennent utiles. Le traitement chimique est une étape très requise dans le traitement de certains déchets agricoles et industriels car les contaminants doivent être traités plus loin [18]. Certaines des techniques de traitement des eaux usées chimiques comprennent l'échange d'ions, la désinfection par la chloration, la lumière ultraviolette (UV) et l'ozone, la neutralisation et la précipitation [19]. La méthode de précipitation implique la conversion d'une substance dissolue auparavant en une substance soluble qui peut ensuite être filtrée.

Parmi les techniques de traitement chimique, la méthode d'oxydation a émergé comme une nouvelle technologie par laquelle les oxydants chimiques sont utilisés pour convertir les polluants en une forme inoffensive et contrôlable. La demande d'oxygène chimique (COD) est connue comme un paramètre chimique dans le processus de traitement de l'oxydation et, généralement, les eaux usées avec une teneur relativement minime en COD sont traitées à l'aide de ce processus [20]. Par conséquent, l'oxydation chimique peut être utilisée pour la dégradation des contaminants afin de minimiser les concentrations de contaminants dans les eaux usées. Au cours du processus d'oxydation chimique, des oxydants sont utilisés pour éliminer les contaminants, et les polluants sont réduits à des sous-produits inoffensifs (par exemple, de l'eau, du dioxyde de carbone) [21]. L'AOP peut produire suffisamment de radicaux pour oxyder la plupart des composés complexes présents dans les matrices environnementales [22]. Toutefois, les eaux usées contenant un COD plus élevé doivent être traitées avec d'autres produits chimiques coûteux en utilisant un AOP. Le processus de traitement de l'oxydation chimique est largement classé en deux catégories: l'approche conventionnelle d'oxydation et l'approche avancée d'oxydation.

4.3.1. Approches d'oxydation conventionnelles:

4.3.1.1. Photolyse:

La photolyse est le processus dans lequel la formation de radicaux libres d'hydroxyle se produit lorsque l'énergie est transférée du rayonnement électromagnétique aux molécules d'eau de décomposition. La photolyse est possible avec plusieurs sources de rayonnement comme le soleil et le rayonnement UV [23]. Toutefois, chaque rayonnement a une fonction différente dans le traitement des eaux usées. On a constaté que la photolyse UV était une méthode efficace pour éliminer les couleurs des eaux usées, bien qu'elle puisse à peine réduire le COD de l'eau. D'autre part, l'introduction du peroxyde d'hydrogène a entraîné la formation de radicaux hydroxylés qui ont accéléré l'élimination du COD en absorbant directement le rayonnement UV. [24] . La photolyse est connue pour être un processus avec un grand avantage car elle ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs ou d'autres agents oxydants, ce qui réduit les coûts associés à l'emploi de produits chimiques. Néanmoins, cette méthode d'oxydation conventionnelle comporte également certaines limites essentielles. Par exemple, les molécules organiques qui montrent le comportement des photosensibilisants peuvent entraîner une turbidité accrue des supports causant une obstruction de la pénétration des rayons UV à travers l'eau polluée. Cela rend finalement la photolyse un processus moins efficace [25].

4.3.1.2. Ozonation:

L'ozone est un puissant agent oxydant bien connu qui peut être utilisé dans des réactions chimiques avec une large gamme de molécules organiques et inorganiques [26]. L'application de ce composé a été extrêmement importante dans le traitement des eaux usées au cours des dix dernières années car aucun sous-produit nocif n'est formé dans les réactions impliquant l'ozone [25]. L'ozonisation est un processus d'oxydation complexe qui se produit par l'addition d'ozone et est responsable de l'augmentation significative de la biodégradabilité des eaux usées. De nombreuses études ont indiqué que l'élimination des soins personnels et des produits pharmaceutiques est très efficace en utilisant l'ozone car la plupart d'entre eux pourraient être éliminés. Toutefois, il n'y a aucun doute sur le fait que l'ozone a une demi-vie courte et que si sa concentration dépasse un certain niveau, qui est proche de 23 %, elle est considérée comme une menace [27]. Des études très récentes affirment que l'ozone a une faible efficacité d'utilisation et que sa puissance oxydative pour minéraliser les polluants organiques n'est pas aussi productive que responsable de la formation de sous-produits toxiques [28]. Ces derniers temps, le processus d'ozonation catalytique a été bien reconnu comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées si ce problème peut être minimisé à un certain niveau.

4.3.1.3. Processus d'oxydation du fenton:

Un autre traitement d'oxydation conventionnel est le processus d'oxydation de Fenton où les ions ferreux réagissent avec le peroxyde d'hydrogène en générant des radicaux hydroxyles. Ce processus est bien connu pour être efficace dans la destruction de la toxicité des composés organiques présents dans les eaux usées. Cependant, certaines des limites évidentes de ce processus sont la faible gamme de pH et le risque et le coût associés au transport, à la manipulation et au stockage des réactifs. Pour contrôler cette lacune, d'autres améliorations et modifications sont nécessaires. Une façon serait de concevoir un catalyseur comme Fenton pour remplacer le composite de fer centré non saturé pour améliorer la dégradation de composés comme la sulfaméthase [27]. Certains rapports affirment également qu'une amélioration de la méthode Fenton lors du traitement des eaux usées consiste à effectuer un traitement de pré-acidification pour la réduction du pH initial à 3 [28].

Le processus Fenton est également largement utilisé pour dégrader et éliminer les polluants organiques persistants des eaux usées. En outre, la méthode Fenton a également été considérée comme un processus respectueux de l'environnement en termes de filtration, de déshydratation et de conditionnement des eaux usées [29]. Un bon nombre de rapports ont également confirmé l'efficacité de l'approche Fenton dans la réduction de la teneur en métaux lourds tels que le cuivre, le chrome, l'aluminium, et quelques autres [28].

4.3.2. Approches d'oxydation avancées:

L'AOP est apparue comme une technologie optimiste pour le traitement des eaux usées contenant des composés organiques inflexibles [30]. Ceci est dû à la capacité de ce processus d'utiliser des radicaux réactifs d'espèces hydroxylées. La source des radicaux réactifs varie dans chaque type d'approche d'oxydation avancée. Le processus d'oxydation conventionnel ou simple ne sert pas toujours à décomposer les composés organiques présents dans les eaux usées. Par conséquent, l'approche d'oxydation avancée a été développée où des processus d'oxydation simultanés sont impliqués avec l'utilisation d'espèces extrêmement réactives de molécules d'hydroxyles en tant que radicaux libres. Les procédés photo-Fenton, photocatalyse et solaires sont quelques-unes des approches d'oxydation avancées utilisées dans le traitement des eaux usées [31].

4.3.2.1. Photocatalyse:

La photocatalyse est un processus d'AOP qui nécessite l'utilisation de catalyseurs pour faciliter le transfert d'énergie du photon à une molécule d'eau. Des études ont montré que, en termes d'énergie, la photocatalyse UV était trois fois plus intense pour la réduction de la teneur totale en carbone (TOC) que la réduction de la couleur. La photocatalyse à l'aide de TiO_2 comme catalyseur est la méthode d'oxydation avancée la plus étudiée à ce jour qui a démontré la

capacité d'éliminer les polluants et les micro-organismes des eaux usées. Les principaux avantages de ce traitement d'oxydation avancé sont le coût réduit, la flexibilité pour réutiliser le catalyseur, son fonctionnement à la température et à la pression ambiantes, et la possibilité que la lumière du soleil soit utilisée pour rayonner le photocatalyseur. De plus, de nombreux composés sont complètement minéralisés par ce photocatalyseur. Néanmoins, le processus de photocatalyse présente des inconvénients notables, notamment la difficulté d'obtenir une radiation uniforme sur l'ensemble de la surface du catalyseur à une plus grande échelle et le coût associé à un traitement de séparation pour le photocatalyseur après utilisation [25].

4.3.2.2. Processus Photo-Fenton:

Une combinaison du processus Fenton et du rayonnement ultraviolet constitue le processus photo-Fenton. Ici, la production de produits chlorés secondaires est limitée en raison de la génération de radicaux hydroxylés, c'est pourquoi il est considéré comme une méthode éminente pour purifier l'eau. Des études ont montré que cette méthode de traitement des eaux usées est technologiquement simple, respectueuse du budget et a une efficacité élevée dans l'élimination des polluants, en particulier des antibiotiques, de l'eau usée. En comparaison avec le processus conventionnel de Fenton, photo-Fenton a réduit la consommation de peroxyde d'hydrogène car la génération de radicaux hydroxyliques s'accélère avec l'application des rayonnements UV [32].

I.1. Introduction:

Ce premier chapitre présente les généralités sur les eaux usées, leurs principaux polluants, ainsi que les méthodes de traitement.

I.2. Les eaux usées:

Les eaux usées sont générées après l'utilisation d'eau douce, brute, potable ou salée dans divers processus ou applications. Une autre définition des eaux usées est : "Eaux usées provenant de toute combinaison d'activités domestiques, industrielles, commerciales ou agricoles, de ruissellement des eaux pluviales et de tout afflux ou infiltration d'égout". Ces eaux, également appelées égouts, eaux usées domestiques ou municipales, sont produites par une communauté de personnes [1].

I.3. Les polluants:

I.3.1. Le phénol et les composés phénoliques:

Le phénol présente des effets dangereux sur la santé, pouvant être aigus ou chroniques. Une exposition à long terme peut entraîner des troubles respiratoires, une faiblesse musculaire, des tremblements, un coma et, à des doses mortelles, un arrêt respiratoire chez l'homme. L'exposition au phénol provoque une irritation de la peau, des yeux et des muqueuses. Les effets chroniques incluent anorexie, perte de poids, diarrhée, vertiges, salivation et coloration foncée de l'urine. Les animaux exposés chroniquement au phénol souffrent d'irritations gastro-intestinales et nerveuses centrales, ainsi que de lésions hépatiques, rénales et cardiovasculaires [2].

Les composés phénoliques se retrouvent dans les effluents de diverses industries telles que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la production pharmaceutique, la cokéfaction, la fabrication de résines, plastiques, peintures, pâte à papier, papier et produits du bois [1-3]. Le déversement non traité de ces composés peut entraîner des risques sanitaires graves pour les humains, les animaux et les écosystèmes aquatiques [3].

I.3.2. Les colorants:

Les colorants, composés organiques hautement colorés, sont utilisés dans de nombreuses industries comme le textile, l'alimentation, le tannage du cuir et la fabrication de papier. Leur rejet dans les effluents contamine les sources d'eau potable et perturbe l'écosystème. Les eaux usées contenant des colorants présentent des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement [4].

I.3.3. Les métaux lourds:

L'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le mercure sont les métaux lourds les plus courants polluant l'environnement. Ces métaux peuvent infiltrer l'eau potable à

partir de la plomberie domestique, des opérations minières, des raffineries de pétrole, des fabricants d'électronique, des déchets municipaux, des cimenteries et des gisements minéraux naturels.

La contamination par les métaux lourds peut causer des maladies graves, notamment des troubles gastro-intestinaux et rénaux, des lésions cutanées, des troubles du système nerveux, des dysfonctionnements vasculaires et immunitaires, des malformations congénitales et le cancer [5].

I.3.4. Les produits pharmaceutiques:

La concentration de produits pharmaceutiques dans les cours d'eau atteint des niveaux dangereux, menaçant l'environnement et la santé humaine. Les rejets proviennent de la fabrication de médicaments, de l'excrétion des patients et des animaux, de l'aquaculture et de l'élimination des médicaments inutilisés ou périmés [6].

I.3.5. Les microorganismes:

Les eaux usées contaminées constituent une menace sérieuse pour les écosystèmes fragiles et les formes de vie qui y sont associées. La présence de microorganismes tels que des bactéries, des champignons, des levures et des virus dans l'eau est nocive pour l'homme. L'eau contaminée par des bactéries pathogènes est à l'origine de nombreuses maladies, dont la typhoïde, la paratyphoïde, la dysenterie bacillaire, la gastro-entérite et le choléra [7].

4. Techniques de traitement des eaux usées:

Les polluants peuvent être éliminés de l'eau en utilisant des stratégies physiques, chimiques, biologiques et hybrides. Ces stratégies sont principalement utilisées dans les usines de traitement des eaux destinées à produire de l'eau potable fraîche ou dans le traitement de l'eau à l'échelle industrielle avant d'être rejetées dans l'environnement. Compte tenu de la grande diversité des mécanismes de traitement des eaux usées, ces stratégies peuvent être classées en fonction des caractéristiques du processus impliqué, ce qui facilite une compréhension plus organisée des techniques de traitement de l'eau usée. Les sous-sections suivantes du document fournissent un aperçu plus détaillé des techniques de traitement des eaux usées existantes ainsi que de leurs principes de fonctionnalité correspondants [8].

4.1. Traitements physiques:

Le traitement physique des eaux usées se réfère à l'élimination des polluants sans modifier les propriétés biochimiques des contaminants, puisque de tels mécanismes de traitement ne tiennent pas compte de l'influence d'agents chimiques ou biologiques. Les traitements physiques précèdent généralement les traités biologiques ou chimiques. Certaines des stratégies de traitement physique généralement adoptées comprennent le dépistage, la sédimentation, le

skimming, l'aération, le traitement thermique, l'adsorption, la technologie à base de membrane, et ainsi de suite. La technique physique est basée sur la stratégie du transfert de masse. L'avantage principal de l'utilisation des techniques physiques est qu'elles sont technologiquement simples et flexibles car elles utilisent un équipement simple et peuvent être adaptées à plusieurs formats de traitement. En outre, la production de déchets solides est significativement faible par rapport aux autres techniques [9].

4.1.1. Procédures physiques de prétraitement:

Le dépistage, la sédimentation et le skimming sont considérés comme des mécanismes de prétraitement dans les systèmes communs de traitement des eaux usées. Le dépistage, l'un des plus anciens types de traitement physique, désigne l'élimination de gros matériaux solides flottants qui peuvent créer un blocage dans les processus de traitement à venir. Le dépistage est un must dans le traitement des eaux usées pour assurer le fonctionnement efficace des différentes technologies en interdisant les dommages potentiels, le blocage et l'interruption du processus. Selon les types de contaminants éliminés, le dépistage peut être de deux types: dépistages fins et dépistables grossiers. Le dépistage grossier supprime manuellement ou mécaniquement les gros solides, les débris et les carreaux de plus de 6 mm, tandis que le dépistage fin supprime les solides suspendus de 0,001 à 6 mm.

Lorsque le dépistage est impraticable ou ne convient pas à un certain réglage, un autre processus physique, la comminution est généralement adoptée. Dans ce processus, les matériaux solides sont écrasés en morceaux en utilisant différents types de coupeurs. Ces coupeurs sont généralement installés entre la chambre de grille et le réservoir de sédimentation. Les matières écrasées sont ensuite précipitées et isolées des eaux usées [10].

La chambre de grille et le réservoir de sédimentation aident à isoler les matières solides flottantes. Le but d'une chambre de grille est d'assurer la sédimentation des grandes particules solides restantes afin que ces matériaux ne bloquent pas le système. En fonction de la taille, des caractéristiques et de la matière d'intérêt, les chambres de grille peuvent être de différents types: chambres de grille de flux horizontal, des chambres de grille à flux de vortex et des chambres de grille d'aération. Ces différents types de chambres de grille initient la sédimentation de différentes manières. Des réservoirs de sédimentation sont également installés avec les chambres de grille pour assurer un meilleur nettoyage des eaux usées. Le réservoir de sédimentation permet à la boue de s'établir puis sépare les matières solides plus lourdes précipitées de la phase liquide. L'installation de ces réservoirs de sédimentation est souvent intégrée aux procédures de traitement biologique dans lesquelles des boues lourdes contaminées par des corps biologiques sont isolées de l'eau dans un réservoir de sédiments. Les réservoirs de

sédimentation utilisent la force gravitationnelle pour fixer les particules lourdes. Les réservoirs de sédimentation peuvent être de trois types en fonction de leur configuration – flux horizontal (vitesse uniforme et distribution de flux), contact solide (solide reste dans la couverture de boue, le liquide monte vers le haut), et surface inclinée (profondeur divisée en sections plus superficielles pour un assainissement rapide). Pour toutes ces différentes procédures de sédimentation, les facteurs qui affectent le taux de sédimentaire comprennent la vitesse des eaux usées et le temps de séjour. Ainsi, le processus de sédimentation dans la chambre de grille ou le réservoir de sédiments aide à initier un traitement ultérieur. En outre, le concept de bassin d'égalisation est important dans ce contexte car il contribue à accroître l'efficacité des niveaux secondaire et tertiaire du traitement des eaux usées en réduisant au minimum le débit et les niveaux de polluants et en contrôlant la température du système. Bien que ce ne soit pas un processus de sédimentation, il est utile d'assurer une meilleure qualité de traitement des eaux usées [10].

Un autre mécanisme important de prétraitement physique est le skimming. Le skimming désigne les processus impliqués dans l'élimination de l'huile, de la graisse et des matières grasses ou huileuses. Dans différents WWTP à grande échelle, il existe une chambre de skimmer qui élimine les composants pétroliers et huileux flottant au-dessus des eaux usées. Les skimmers peuvent être de différents types (câble, pinceau, disque, etc.) en fonction de la quantité et du type de contaminants potentiels semblables à l'huile. Le skimming n'est applicable qu'à l'élimination de particules plus légères que l'eau [11].

Un autre mécanisme de traitement physique commun, la flottation, peut être utilisé comme alternative à cela. La flottation est une opération utilisée pour isoler des contaminants solides ou liquides des eaux usées en introduisant des particules fines de gaz. Il existe différents types de méthodes de flottation en fonction du type de mécanisme impliqué: la flottation de l'air introduit les composés gazeux à travers l'impulsion rotative; la flottation sous vide introduit l'air dans un réservoir d'aération ou à travers le côté d'aspiration des pompes; et ainsi de suite. Dans ce processus, une plus grande variété de contaminants (par exemple, des solides suspendus, des liquides, des huiles, des contaminants gazeux) peuvent être isolés des eaux usées. Les bulles de gaz piègent les contaminants d'intérêt assurant leur élimination à un stade ultérieur du processus. Ces mécanismes sont principalement utilisés pour éliminer la matière suspendue ou la boue biologique. Bien que la flottation soit une technique ancienne de traitement physique des eaux, l'accent actuel dans ce domaine tourne principalement autour de l'intégration de stratégies écologiquement durables. Compte tenu de l'efficacité et des vastes possibilités offertes par ce processus, elle est également considérée comme une composante

potentielle de plusieurs mécanismes hybrides pour l'élimination des EC dans les eaux usées. Ainsi, la flottation augmente l'efficacité et l'efficacité du processus de traitement.

L'aération est une autre stratégie de traitement physique à base de substances gazeuses couramment incorporée dans de nombreux processus de traitement hybride. Dans cette méthode, l'air est inséré dans les supports liquides pour capturer les contaminants gazeux, les polluants dissous et les polluants organiques volatils [11].

C'est généralement l'un des premiers processus adoptés dans de nombreux WWTP à grande échelle. Bien que ce processus soit lui-même un traitement physique, il aide plusieurs traitements chimiques ou biologiques différents. Appliquée avant le traitement chimique, l'aération a été trouvée efficace pour l'élimination des nutriments de l'eau domestique ou en cas d'oxydation électrochimique. Même le traitement biologique des eaux usées dans un environnement aérobie nécessite l'aération d'oxygène pur. Ainsi, l'aération est devenue l'un des principaux traitements physiques souvent adoptés comme composant d'un traitement hybride. En plus de cela, le traitement thermique est également un autre prétraitement physique important qui offre l'élimination des polluants dans certaines conditions [11].

4.1.2. Processus d'adsorption:

L'adsorption se réfère au processus physique dans lequel les molécules solubles sont éliminées par l'attachement de substrats solides. L'adsorption est l'une des principales stratégies de traitement physique qui fonctionnent en raison de la surface très spécifique que les adsorbants ont. Cette zone de surface spécifique doit être activée avant utilisation en retirant les adsorbants des adsorbants. Par conséquent, le charbon actif est souvent utilisé pour une activation plus lisse et plus efficace des adsorbants. En utilisant un processus d'adsorption, une variété de contaminants organiques, inorganiques et toxiques peuvent également être éliminés. Les facteurs qui influencent la capacité d'adsorption comprennent la taille des contaminants, la concentration, la température, la masse moléculaire et d'autres propriétés chimiques. Par rapport à d'autres types d'adsorbants tels que les biochars et les nanotubes de carbone, les charbons actifs sont particulièrement efficaces pour l'élimination des polluants sélectifs.

Ce mécanisme de traitement à base d'adsorption peut être facilement intégré à d'autres mécanismes de traitement intense des eaux usées pour assurer une élimination plus efficace des polluants. Aujourd'hui, pour assurer la durabilité environnementale du processus d'adsorption, les microplastiques et les EC extraits d'un système différent sont utilisés comme adsorbants. Ainsi, le potentiel d'adsorption d'autres matériaux devrait également être exploré pour l'élimination efficace des polluants [12].

4.1.3. Technologie des membranes:

La technologie de la membrane se réfère à un mécanisme de traitement physique qui filtre les contaminants à travers une membrane basée sur la taille et les propriétés des contaminants. La principale force motrice de la filtration à travers la membrane est la pression hydrostatique autour de la membrane. Bien que la séparation à base de membrane des contaminants soit une stratégie conventionnelle pour l'élimination de contaminants, des améliorations fréquentes, des inclusions et des exclusions sont incorporées dans ce domaine afin d'assurer une élimination plus efficace des polluants. Cette technologie de membrane ou de filtration peut être de différents types en fonction de la taille des pores dans la membrane. Par exemple, la taille des pores de la microfiltration est comprise entre 0,001 et 0,1 m, ultrafiltration à une taille des pores inférieure à 0,001 m; la taille des Pores pour la nanofiltration est de 1-10 nm et ainsi de suite. En outre, dans le cas de l'osmose inverse), l'utilisation d'une membrane semi-perméable aide à l'élimination des particules de moins de 1 nm. Le type de membrane ou le type de contaminants peut également réguler l'efficacité de certaines technologies de filtration. En plus d'une telle filtration à base de membrane, un mécanisme de filtration granulaire conventionnel peut être utile en cas d'élimination des contaminants à une échelle plus petite. Dans ce système, l'eau passe à travers les couches de lits de filtre granulaires et les contaminants sont isolés dans les lits de filtration. Ainsi, la filtration à travers une membrane ou des granules aide à l'isolation des polluants des eaux usées [12].

4.2. Traitements biologiques:

Le traitement biologique élimine les contaminants en utilisant différents organismes biologiques ou processus biologique. Le but de ce traitement est d'établir un système d'élimination efficace des produits de décomposition. Le traitement biologique est largement utilisé car il est plus rentable que les traitements chimiques ou physiques. Ce traitement utilise un processus cellulaire normal et dépend des nématodes, des bactéries ou d'autres organismes dans la décomposition des déchets organiques. Ces traitements se produisent généralement au stade secondaire ou tertiaire du traitement et visent à l'élimination significative des contaminants par la biodégradation. Étant donné que les contaminants toxiques inhibent la croissance des micro-organismes, dans la plupart des cas, le mécanisme, le cométabolisme, aide les microorganismes à se développer et favorise la dégradation des polluants. Les produits de sortie du traitement physique sont souvent soumis à un traitement biologique en tant que traitement à grains fins. Ce document traite du traitement biologique dans deux grandes catégories : le traitement conventionnel et le traitement non conventionnel [13].

4.2.1. Traitement conventionnel:

Le traitement biologique conventionnel désigne les processus biologiques traditionnellement utilisés qui comprennent des traitements tels que les biofiltres, les réacteurs à biofilm, la nitrification biologique-dénitrification, le traitement à base de micro-organismes, la bioréparation et le traitement aérobic/anaérobic. La réparation biologique est l'une des formes les plus courantes de traitement biologique conventionnel qui utilise des organismes biologiques (par exemple, les plantes, les champignons, les microalgues) pour isoler les polluants.

Le remède a été trouvé très efficace en termes d'élimination des polluants en raison de son potentiel de dégradation rapide et d'adsorption. Les eaux usées industrielles contenant de grandes quantités des polluants peuvent être traitées en utilisant des techniques de bioréparation appropriées. La bioréparation était le moyen le plus approprié et économiquement viable de traiter les eaux usées produites par l'industrie pharmaceutique. Même dans le cas des eaux usées textiles, la bioréparation utilisant la biosorption de différentes bactéries, c'est-à-dire *Chlorella vulgaris*, a été considérée comme un moyen prometteur d'élimination des contaminants. Outre l'utilisation de micro-organismes, les plantes peuvent également être utilisées comme moyen efficace de bioréparation, plus spécifiquement connu sous le nom de phytoremédiation. Les propriétés phytoremédiatrices de *Typha latifolia* et *Thelypteris palustris* ont été identifiées comme efficaces car elles peuvent bioaccumuler les métaux lourds libérés par les animaux [14]. De nombreuses autres installations ont été trouvées pour faciliter l'élimination réussie des contaminants des eaux usées. La bioréparation se produit souvent dans les étangs d'oxydation, les lagunes et les biofiltres. Ce remède implique une variété de composants, par exemple, la biodégradation, la bioaccumulation, le biotransformation, et ainsi de suite. Dans de nombreux cas, ces stratégies de bioréparation peuvent offrir d'autres avantages, en encourageant leur adoption par plusieurs parties prenantes: par exemple, les propriétés phytoremédiatrices des plantes ornementales peuvent être bénéfiques pour l'amélioration de la qualité du sol, la croissance des plantes et la durabilité de l'environnement; la phytoremédiation aide à prévenir la pollution du sol; la micromédiation dans les terres agricoles augmente la fonctionnalité des pesticides. Par conséquent, compte tenu de toutes les différentes propriétés qui y sont associées, la bioréparation peut être considérée comme un moyen prometteur de traitement biologique des eaux usées. Les biofiltres sont un autre mécanisme de traitement biologique conventionnel bien connu. Lorsqu'un bioréacteur contenant des corps biologiques est capable de dégrader ou d'isoler des contaminants, l'installation est communément appelée biofiltres. Selon le type d'objet vivant (bactéries, champignons, levures, protozoaires, vers, larves d'insectes) utilisé dans le réacteur [15].

4.3. Traitements chimiques:

Le traitement chimique signifie généralement l'utilisation de produits chimiques dans une série de réactions pour faciliter le processus de désinfection des eaux usées [16]. Dans la technologie de traitement chimique des eaux usées, les contaminants dissolus présents dans l'eau usée sont forcés de se séparer en ajoutant des substances spécifiquement ciblées [17]. Dans certains cas, les techniques de traitement mécanique et biologique des eaux usées ne sont pas suffisantes pour permettre à l'eau traitée d'entrer dans les corps d'eau et c'est là que les méthodes de traitement chimique des eaux usées deviennent utiles. Le traitement chimique est une étape très requise dans le traitement de certains déchets agricoles et industriels car les contaminants doivent être traités plus loin [18]. Certaines des techniques de traitement des eaux usées chimiques comprennent l'échange d'ions, la désinfection par la chloration, la lumière ultraviolette (UV) et l'ozone, la neutralisation et la précipitation [19]. La méthode de précipitation implique la conversion d'une substance dissolue auparavant en une substance soluble qui peut ensuite être filtrée.

Parmi les techniques de traitement chimique, la méthode d'oxydation a émergé comme une nouvelle technologie par laquelle les oxydants chimiques sont utilisés pour convertir les polluants en une forme inoffensive et contrôlable. La demande d'oxygène chimique (COD) est connue comme un paramètre chimique dans le processus de traitement de l'oxydation et, généralement, les eaux usées avec une teneur relativement minime en COD sont traitées à l'aide de ce processus [20]. Par conséquent, l'oxydation chimique peut être utilisée pour la dégradation des contaminants afin de minimiser les concentrations de contaminants dans les eaux usées. Au cours du processus d'oxydation chimique, des oxydants sont utilisés pour éliminer les contaminants, et les polluants sont réduits à des sous-produits inoffensifs (par exemple, de l'eau, du dioxyde de carbone) [21]. L'AOP peut produire suffisamment de radicaux pour oxyder la plupart des composés complexes présents dans les matrices environnementales [22]. Toutefois, les eaux usées contenant un COD plus élevé doivent être traitées avec d'autres produits chimiques coûteux en utilisant un AOP. Le processus de traitement de l'oxydation chimique est largement classé en deux catégories: l'approche conventionnelle d'oxydation et l'approche avancée d'oxydation.

4.3.1. Approches d'oxydation conventionnelles:

4.3.1.1. Photolyse:

La photolyse est le processus dans lequel la formation de radicaux libres d'hydroxyle se produit lorsque l'énergie est transférée du rayonnement électromagnétique aux molécules d'eau de décomposition. La photolyse est possible avec plusieurs sources de rayonnement comme le soleil et le rayonnement UV [23]. Toutefois, chaque rayonnement a une fonction différente dans le traitement des eaux usées. On a constaté que la photolyse UV était une méthode efficace pour éliminer les couleurs des eaux usées, bien qu'elle puisse à peine réduire le COD de l'eau. D'autre part, l'introduction du peroxyde d'hydrogène a entraîné la formation de radicaux hydroxylés qui ont accéléré l'élimination du COD en absorbant directement le rayonnement UV. [24]. La photolyse est connue pour être un processus avec un grand avantage car elle ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs ou d'autres agents oxydants, ce qui réduit les coûts associés à l'emploi de produits chimiques. Néanmoins, cette méthode d'oxydation conventionnelle comporte également certaines limites essentielles. Par exemple, les molécules organiques qui montrent le comportement des photosensibilisants peuvent entraîner une turbidité accrue des supports causant une obstruction de la pénétration des rayons UV à travers l'eau polluée. Cela rend finalement la photolyse un processus moins efficace [25].

4.3.1.2. Ozonation:

L'ozone est un puissant agent oxydant bien connu qui peut être utilisé dans des réactions chimiques avec une large gamme de molécules organiques et inorganiques [26]. L'application de ce composé a été extrêmement importante dans le traitement des eaux usées au cours des dix dernières années car aucun sous-produit nocif n'est formé dans les réactions impliquant l'ozone [25]. L'ozonisation est un processus d'oxydation complexe qui se produit par l'addition d'ozone et est responsable de l'augmentation significative de la biodégradabilité des eaux usées. De nombreuses études ont indiqué que l'élimination des soins personnels et des produits pharmaceutiques est très efficace en utilisant l'ozone car la plupart d'entre eux pourraient être éliminés. Toutefois, il n'y a aucun doute sur le fait que l'ozone a une demi-vie courte et que si sa concentration dépasse un certain niveau, qui est proche de 23 %, elle est considérée comme une menace [27]. Des études très récentes affirment que l'ozone a une faible efficacité d'utilisation et que sa puissance oxydative pour minéraliser les polluants organiques n'est pas aussi productive que responsable de la formation de sous-produits toxiques [28]. Ces derniers temps, le processus d'ozonation catalytique a été bien reconnu comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées si ce problème peut être minimisé à un certain niveau.

4.3.1.3. Processus d'oxydation du fenton:

Un autre traitement d'oxydation conventionnel est le processus d'oxydation de Fenton où les ions ferreux réagissent avec le peroxyde d'hydrogène en générant des radicaux hydroxyles. Ce processus est bien connu pour être efficace dans la destruction de la toxicité des composés organiques présents dans les eaux usées. Cependant, certaines des limites évidentes de ce processus sont la faible gamme de pH et le risque et le coût associés au transport, à la manipulation et au stockage des réactifs. Pour contrôler cette lacune, d'autres améliorations et modifications sont nécessaires. Une façon serait de concevoir un catalyseur comme Fenton pour remplacer le composite de fer centré non saturé pour améliorer la dégradation de composés comme la sulfaméthase [27]. Certains rapports affirment également qu'une amélioration de la méthode Fenton lors du traitement des eaux usées consiste à effectuer un traitement de pré-acidification pour la réduction du pH initial à 3 [28].

Le processus Fenton est également largement utilisé pour dégrader et éliminer les polluants organiques persistants des eaux usées. En outre, la méthode Fenton a également été considérée comme un processus respectueux de l'environnement en termes de filtration, de déshydratation et de conditionnement des eaux usées [29]. Un bon nombre de rapports ont également confirmé l'efficacité de l'approche Fenton dans la réduction de la teneur en métaux lourds tels que le cuivre, le chrome, l'aluminium, et quelques autres [28].

4.3.2. Approches d'oxydation avancées:

L'AOP est apparue comme une technologie optimiste pour le traitement des eaux usées contenant des composés organiques inflexibles [30]. Ceci est dû à la capacité de ce processus d'utiliser des radicaux réactifs d'espèces hydroxylées. La source des radicaux réactifs varie dans chaque type d'approche d'oxydation avancée. Le processus d'oxydation conventionnel ou simple ne sert pas toujours à décomposer les composés organiques présents dans les eaux usées. Par conséquent, l'approche d'oxydation avancée a été développée où des processus d'oxydation simultanés sont impliqués avec l'utilisation d'espèces extrêmement réactives de molécules d'hydroxyles en tant que radicaux libres. Les procédés photo-Fenton, photocatalyse et solaires sont quelques-unes des approches d'oxydation avancées utilisées dans le traitement des eaux usées [31].

4.3.2.1. Photocatalyse:

La photocatalyse est un processus d'AOP qui nécessite l'utilisation de catalyseurs pour faciliter le transfert d'énergie du photon à une molécule d'eau. Des études ont montré que, en termes d'énergie, la photocatalyse UV était trois fois plus intense pour la réduction de la teneur totale en carbone (TOC) que la réduction de la couleur. La photocatalyse à l'aide de TiO_2 comme catalyseur est la méthode d'oxydation avancée la plus étudiée à ce jour qui a démontré la

capacité d'éliminer les polluants et les micro-organismes des eaux usées. Les principaux avantages de ce traitement d'oxydation avancé sont le coût réduit, la flexibilité pour réutiliser le catalyseur, son fonctionnement à la température et à la pression ambiantes, et la possibilité que la lumière du soleil soit utilisée pour rayonner le photocatalyseur. De plus, de nombreux composés sont complètement minéralisés par ce photocatalyseur. Néanmoins, le processus de photocatalyse présente des inconvénients notables, notamment la difficulté d'obtenir une radiation uniforme sur l'ensemble de la surface du catalyseur à une plus grande échelle et le coût associé à un traitement de séparation pour le photocatalyseur après utilisation [25].

4.3.2.2. Processus Photo-Fenton:

Une combinaison du processus Fenton et du rayonnement ultraviolet constitue le processus photo-Fenton. Ici, la production de produits chlorés secondaires est limitée en raison de la génération de radicaux hydroxylés, c'est pourquoi il est considéré comme une méthode éminente pour purifier l'eau. Des études ont montré que cette méthode de traitement des eaux usées est technologiquement simple, respectueuse du budget et a une efficacité élevée dans l'élimination des polluants, en particulier des antibiotiques, de l'eau usée. En comparaison avec le processus conventionnel de Fenton, photo-Fenton a réduit la consommation de peroxyde d'hydrogène car la génération de radicaux hydroxyliques s'accélère avec l'application des rayonnements UV [32].

- [1] Bedia, J., Penas-Garzon, M., Gomez-Aviles, A., Rodriguez, J.J., Belver, C., 2018. A review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. *CJ. Carbon Res.* 4, 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>.
- [2] Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., Iqbal, H.M., 2019. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation—a review. *Environ. Int.* 124, 336–353. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>.
- [3] Ejraei, A., Aroon, M.A., Ziarati Saravani, A., 2019. Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation and membrane filtration processes. *J. Water Process Eng.* 28, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.003>.
- [4] Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *J. Hazard. Mater.* 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.
- [5] Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., Hashib, M., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *J. Environ. Manag.* 92, 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>.
- [8] Ammar, S.H., Akbar, A.S., 2018. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique. *Chin. J. Chem. Eng.* 26, 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.020>.
- [9] Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [10] Chauhan, J.S., Kumar, S., 2020. Wastewater ferti-irrigation: an eco-technology for sustainable agriculture. *Sustain. Water Res. Manag.* 6, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s40899-020-00389-5>
- [11] Bhargava, A., 2016. Physico-chemical waste water treatment technologies: an overview. *Int. J. Sci. Res. Educ.* 4, 5308–5319. <https://doi.org/10.18535/ij sre/v4i05.05>.
- [12] Obotey Ezugbe, E., Rathilal, S., 2020. Membrane technologies in wastewater treatment: a review. *Membranes* 10, 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>.
- [13] Grandclement, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water Res* 111, 297–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>.

- [14] Hejna, M., Moscatelli, A., Stroppa, N., Onelli, E., Pilu, S., Baldi, A., Rossi, L., 2020. Bioaccumulation of heavy metals from wastewater through a *Typha latifolia* and *Thelypteris palustris* phytoremediation system. *Chemosphere* 241, 125018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125018>.
- [15] Chandanshive, V.V., Kadam, S.K., Khandare, R.V., Kurade, M.B., Jeon, B.-H., Jadhav, J. P., Govindwar, S.P., 2018. In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth.
- [16] Diamond, J., Altenburger, R., Coors, A., Dyer, S.D., Focazio, M., Kidd, K., Koelmans, A.A., Leung, K.M., Servos, M.R., Snape, J., 2018. Use of prospective and retrospective risk assessment methods that simplify chemical mixtures associated with treated domestic wastewater discharges. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 690–702. <https://doi.org/10.1002/etc.4013>.
- [17] Samer, M., 2015. Biological and chemical wastewater treatment processes. *Wastewater Treat. Eng.* 150. <https://doi.org/10.5772/61250>.
- [18] Moharir, R.V., Gautam, P., Kumar, S., 2019. Waste treatment processes/technologies for energy recovery. In: Kumar, S., et al. (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, pp. 53–77.
- [19] Collivignarelli, M.C., Abba, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta, V., 2018. Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability* 10, 86. <https://doi.org/10.3390/su10010086>.
- [20] Marcinowski, P., Bury, D., Krupa, M., Scieżyńska, D., Prabhu, P., Bogacki, J., 2020. Magnetite and hematite in advanced oxidation processes application for cosmetic wastewater treatment. *Processes* 8, 1343. <https://doi.org/10.3390/pr8111343>.
- [21] Kao, C.-M., Sheu, Y.-T., Ou, J.-H., Lin, W.-H., 2020. Chapter 7 – application of slow-release materials for in situ and passive remediation of contaminated groundwater. In: Hou, D. (Ed.), *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater*. Butterworth-Heinemann, pp. 169–199.
- [22] Jafarinejad, S., 2015. Recent advances in determination of herbicide paraquat in environmental waters and its removal from aqueous solutions: a review. *Int. Res. J. Appl. Basic Sci.* 9, 1758–1774.

- [23] Choi, S.W., Shahbaz, H.M., Kim, J.U., Kim, D.-H., Yoon, S., Jeong, S.H., Park, J., Lee, D.-U., 2020. Photolysis and TiO₂ photocatalytic treatment under UVC/VUV irradiation for simultaneous degradation of pesticides and microorganisms. *Appl. Sci.* 10, 4493. <https://doi.org/10.3390/app10134493>.
- [24] Johnson, I., Sithik Ali, M.A., Kumar, M., 2019. Cyanobacteria/microalgae for distillery wastewater treatment- past, present and the future. In: Shah, M.P., Rodriguez- Couto, S. (Eds.), *Microbial Wastewater Treatment*. Elsevier, pp. 195–236.
- [25] Cuerda-Correa, E.M., Alexandre-Franco, M.F., Fernandez-González, C., 2020. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water* 12, 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [26] Coca, M., Gonzalez-Benito, G., García-Cubero, M.T., 2016. Chapter 18 – chemical oxidation with ozone as an efficient pretreatment of lignocellulosic materials. In: Mussatto, S.I. (Ed.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier, Amsterdam, pp. 409–429.
- [27] Shen, J., Ding, T., Zhang, M., 2019. Analytical techniques and challenges for removal of pharmaceuticals and personal care products in water. In: Prasad, M.N.V., et al. (Eds.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. Butterworth-Heinemann, pp. 239–257.
- [28] Wang, J., Chen, H., 2020. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective. *Sci. Total Environ.* 704, 135249 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>.
- [29] Borah, P., Kumar, M., Devi, P., 2020. Recent trends in the detection and degradation of organic pollutants. In: Singh, P., et al. (Eds.), *Abatement of Environmental Pollutants*. Elsevier, pp. 67–79.
- [30] Ghime, D., Ghosh, P., 2020. Advanced oxidation processes: a powerful treatment option for the removal of recalcitrant organic compounds. In: Bustillo-Lecompte, C. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. IntechOpen, p. 3.
- [31] Gutierrez-Mata, A.G., Velazquez-Martínez, S., Alvarez-Gallegos, A., Ahmadi, M., Hernández-Pérez, J.A., Ghanbari, F., Silva-Martínez, S., 2017. Recent overview of solar photocatalysis and solar photo-Fenton processes for wastewater treatment. *Int. J. Photo* 2017, 8528063. <https://doi.org/10.1155/2017/8528063>.

- [32] Ahmed, Y., Lu, J., Yuan, Z., Bond, P.L., Guo, J., 2020. Efficient inactivation of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes by photo-Fenton process under visible LED light and neutral pH. *Water Res.* 179, 115878 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115878>.

II.1. Introduction :

Ce deuxième chapitre est consacré à une revue bibliographique des matériaux de structure spinelle, en examinant les diverses techniques de synthèse et de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés structurelles, morphologiques, thermiques et photocatalytiques.

II.2. Les matériaux de structure spinelle:

Les oxydes de spinelle, de formule générale AB_2O_4 , sont des matériaux chimiquement et thermiquement stables, adaptés à diverses applications, notamment la catalyse. La structure idéale des spinelles stœchiométriques est caractérisée par une charge cationique moyenne de 2,33, comme c'est le cas pour la magnétite Fe_3O_4 , qui contient un cation Fe divalent et deux cations Fe trivalents. La présence de cations de charges différentes sous-tend la majorité des propriétés catalytiques des spinelles, facilitant les réactions redox internes et les cycles de réduction-oxydation du catalyseur [1].

Dans la structure spinelle, les anions oxygène sont disposés en un empilement cubique approximatif, et les cations occupent les interstices entre les anions. Seule une fraction de ces interstices est occupée par les cations : huit interstices tétraédriques (sites A) et seize interstices octaédriques (sites B) dans une cellule contenant trente-deux anions oxygène. Les cations sont ainsi distribués en rangées d'octaèdres reliés par des tétraèdres (voir Figure 1) [2].

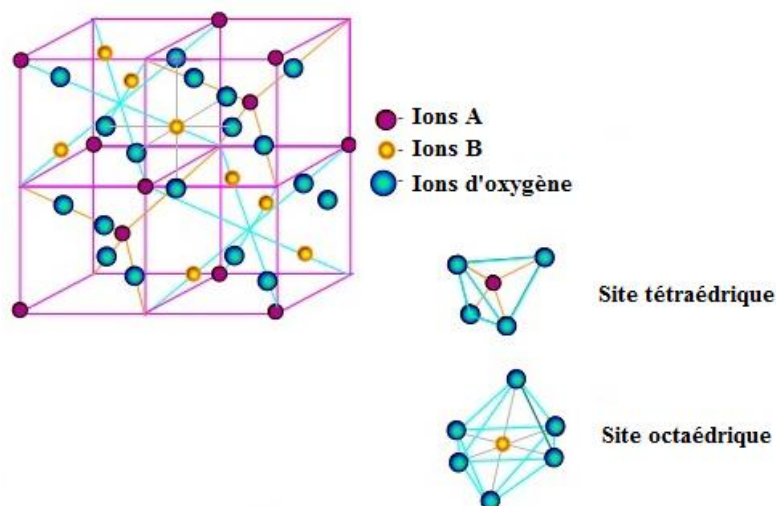


Figure III.1: Structure spinelle; les cations occupent les centres des tétraèdres (sites A) et des octaèdres (sites B). Les anions oxygène se trouvent aux coins entre deux octaèdres et un tétraèdre.

La répartition des cations entre les sites A et B dépend principalement de leur stabilisation dans un champ cristallin en coordination quatre ou six. Cette répartition influence fortement les propriétés catalytiques. Lorsqu'une structure spinelle est exposée à une surface, les sites octaédriques B sont plus accessibles que les sites tétraédriques A, et sont donc souvent considérés comme les sites catalytiques les plus actifs. Toutefois, cette hypothèse est nuancée par le fait que les transferts de charge nécessaires aux cycles catalytiques impliquent à la fois les sites B et A, ces derniers participants aussi à la mobilité de l'oxygène. La réduction de la surface peut entraîner une réorganisation importante, modifiant ainsi la distribution des sites [3].

La structure spinelle peut tolérer des écarts significatifs par rapport à la valence moyenne de 2,33 des cations, ce qui a des effets notables sur l'activité catalytique. L'incorporation de cations à charge plus élevée est possible si elle s'accompagne de la formation de lacunes cationiques pour maintenir l'équilibre des charges. Par exemple, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, un spinelle déficient en cations, est moins efficace comme catalyseur de Fenton que la magnétite non défectueuse Fe_3O_4 , en raison de l'absence de cations divalents Fe^{2+} . Cependant, l'oxydation partielle des spinelles peut créer des défauts d'oxygène, favorisant la formation de radicaux réactifs $\cdot\text{OH}$ [4].

Les propriétés catalytiques des spinelles dépendent de leur composition chimique, de la nature des ions substitués, de leurs charges et de leur répartition entre les sites octaédriques (Oh) et tétraédriques (Td), qui sont influencées par la méthode de synthèse. De nombreuses méthodes de synthèse ont été développées, telles que la synthèse à l'état solide (broyage/alliage mécanique) et des voies chimiques humides comme le sol-gel, la coprécipitation, les micelles inverses, la synthèse hydrothermale-solvothermale, la synthèse électrochimique, entre autres. Le choix de la méthode de préparation dépend de la stabilité de la composition ciblée et des propriétés texturales, chimiques ou magnétiques requises du produit final. La synthèse de particules inférieures à 10 nm est généralement possible avec la plupart des méthodes à basse température. La température de post-traitement est un facteur crucial influençant la taille des particules de spinelle. La formation de petites particules à haute température peut être obtenue en réduisant le temps passé à la température de synthèse, comme dans les méthodes de combustion en solution ou de pyrolyse par pulvérisation. Cependant, la stabilité de ces petites particules sous les conditions de température et de redox d'une application catalytique peut

être problématique. La morphologie des particules de spinelle peut être contrôlée par une combinaison de conditions de pH, de température et de flux selon plusieurs méthodes [1].

II.2. Méthodes de synthèse des matériaux de structure spinelle:

II.2.1. La méthode sol-gel:

La méthode sol-gel trouve une application étendue dans la préparation de matériaux céramiques tels que les oxydes métalliques, les nitrures et les carbures. Ses avantages incluent une réaction à basse température, un bon contrôle de la composition, une haute pureté et la possibilité de développer des procédés pour des applications à grande échelle. Cette technique repose sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur, conduisant à la formation d'un sol qui, après des réactions chimiques et/ou des traitements thermiques, se transforme en un gel. Ce dernier est calciné pour obtenir le matériau désiré. La méthode sol-gel se révèle particulièrement efficace pour modifier la surface des substrats, offrant une surface élevée et stable dont les propriétés dépendent des conditions expérimentales appliquées [5].

II.2.2. La synthèse hydrothermale:

La synthèse hydrothermale repose sur la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression. Elle se déroule dans un autoclave, où un gradient de température favorise la dissolution des solutés nutritifs à une extrémité et leur dépôt sur un germe cristallin à l'autre, permettant ainsi la croissance cristalline souhaitée [6].

II.2.3. La méthode céramique conventionnelle:

Cette méthode traditionnelle consiste à mélanger des produits de départ stœchiométriques dans un solvant, puis à sécher et broyer le mélange pour obtenir une poudre fine. Après calcination, le matériau céramique souhaité est obtenu. Bien que peu coûteuse et simple, elle peut présenter des inconvénients tels qu'un mauvais comportement au frittage, une non-uniformité des particules et une perte de stœchiométrie [7].

II.2.4. La synthèse par sel fondu:

Cette méthode utilise un sel fondu comme solvant pour préparer des matériaux semi-conducteurs à partir de leurs précurseurs. Elle permet une augmentation de la cinétique de

réaction, une diminution de la température de synthèse, un contrôle de la taille et de la morphologie cristalline, ainsi qu'une réduction de l'agglomération [8].

II.2.5. La synthèse par autocombustion:

Ce procédé implique la combustion d'un mélange précurseur à basse température en l'absence de source externe de chaleur. Il offre simplicité, faible coût et permet de produire des matériaux homogènes et purs. Cependant, il nécessite un contrôle rigoureux pour éviter une combustion incomplète et peut être limité dans la synthèse de certains matériaux [9].

II.3. Techniques de caractérisation :

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique à balayage (MEB) représente une méthode efficace pour explorer la morphologie des matériaux analysés. Ce type de microscope utilise un faisceau focalisé d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon. Les interactions entre les électrons et les atomes de l'échantillon génèrent différents signaux, fournissant des informations sur la topographie de surface et la composition. En détectant les électrons secondaires émis par les atomes excités, le MEB produit des images de haute résolution. Il peut fonctionner sous vide poussé ou dans des conditions de pression variable, offrant une grande flexibilité pour l'observation des échantillons à différentes températures et environnements [10].



Figure II.2: Microscopie électronique à balayage de marque JEOL.

II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est une technique couramment utilisée pour évaluer la cristallinité et identifier la structure des échantillons solides. Ce phénomène résulte de la diffusion des rayons X par les électrons des atomes de l'échantillon, sans modification de la longueur d'onde. En utilisant la loi de Bragg, les rayons X incident diffractent dans des directions spécifiques, fournissant des informations sur la structure cristalline. Les diffractogrammes obtenus permettent non seulement l'identification mais aussi la compréhension complète de la structure des matériaux [11].



Figure II.3: Diffractomètre de marque Advanced Bruker D8.

II.3.3. Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller):

L'analyse BET est une méthode analytique utilisée pour déterminer la surface spécifique et la distribution de taille des pores des matériaux solides. Basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte sur la surface de l'échantillon, cette technique fournit des mesures précises de la surface spécifique en m^2/g . Elle est largement utilisée dans divers domaines, notamment pour caractériser les matériaux photocatalyseurs, le ciment, le charbon actif et les nanomatériaux [12].



Figure II.4: Analyseur BET de marque HORIBA.

II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique est une méthode puissante pour mesurer la stabilité thermique et la formation de phases des matériaux semi-conducteurs. Elle consiste à mesurer les changements de masse d'un échantillon pendant son chauffage. L'appareillage comprend une balance sensible et un four programmable, permettant des mesures précises jusqu'à 0,1 μg et des températures allant jusqu'à 1500 °C. Cette analyse peut être effectuée sous différentes atmosphères et taux de chauffage, offrant une grande polyvalence pour l'étude des propriétés thermiques des matériaux [13].

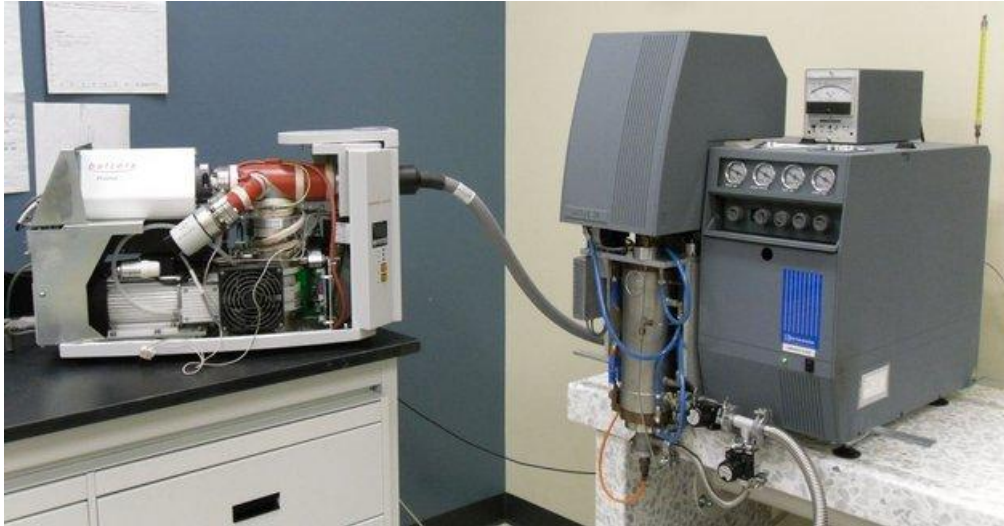


Figure II.5: Appareil ATG de marque Mettler Toledo.

II.3.5. Analyse enthalpique différentielle (DSC):

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer la chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lors de changements de température contrôlés. Elle est particulièrement utile pour caractériser les transitions thermiques des polymères, telles que la fusion, la cristallisation et les réactions chimiques. Cette méthode permet de déterminer précisément les propriétés thermiques des matériaux, fournissant ainsi des informations essentielles sur leur comportement dans différentes conditions [14].



Figure II.6: Machine DSC de marque DSC Q800.

II.3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse utilisée pour identifier les groupements fonctionnels et les modes de vibration des matériaux organiques, inorganiques et polymères. Elle est basée sur la détection des modifications du motif des bandes d'absorption infrarouge, permettant ainsi l'identification des composants et des contaminants, ainsi que la compréhension des processus de décomposition et d'oxydation [15].



Figure II.7: Appareil FTIR de marque TENSOR 27.

II.3.7. Spectrophotométrie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique fondamentale utilisée pour mesurer l'absorption ou la transmission de la lumière par un échantillon dans la région ultraviolette (UV) ou visible du spectre électromagnétique. Cette méthode trouve une large application dans divers domaines scientifiques tels que la chimie, la biochimie et la physique [16].

Le principe de base de la spectrophotométrie UV-Visible consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et à mesurer l'intensité de la lumière transmise ou absorbée. Cette mesure dépend de la concentration de l'échantillon et de son interaction avec des longueurs d'onde spécifiques de la lumière utilisée [16].



Figure II.8: Spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer LAMBDA 950.

En chimie analytique, la spectrophotométrie UV-Visible est couramment utilisée pour déterminer la concentration d'une substance dans un échantillon. Cette détermination se fait en mesurant l'absorbance de la substance à une concentration connue et en la comparant à l'absorbance de l'échantillon inconnu. La loi de Beer Lambert est alors appliquée pour calculer la concentration de l'échantillon inconnu.

Outre son utilisation quantitative, cette technique est également précieuse pour une analyse qualitative. Elle permet d'identifier la présence de groupes fonctionnels ou de chromophores spécifiques dans un échantillon en comparant les spectres d'absorption avec des spectres de référence [16].

Globalement, la spectrophotométrie UV-Visible offre une polyvalence remarquable dans de nombreux domaines scientifiques en fournissant des informations précieuses sur la concentration et la composition des échantillons.

La spectrophotométrie UV-Visible est également essentielle pour déterminer l'énergie de la bande interdite d'un matériau semi-conducteur, qui représente l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cette mesure est cruciale pour comprendre les propriétés électroniques du matériau [16].

- [1] Jacobs, J.-P.; Maltha, A.; Reintjes, J.G.H.; Drimal, J.; Ponec, V.; Brongersma, H.H. *J. Catal.* 1994, 147, 294–300.
- [2] Zasada, F.; Piskorz, W.; Janas, J.; Gryboś, J.; Indyka, P.; Sojka, Z. *ACS Catal.* 2015, 5, 6879–6892. [Google Scholar] [CrossRef]
- [3] Voinov, M.A.; Sosa Pagan, J.O.; Morrison, E.; Smirnova, T.U.; Smirnov, A.I. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 35–41
- [4] Zhao, W.; Zhong, Q.; Ding, J.; Deng, Z.; Guo, L.; Song, F. *RSC Adv.* 2016, 6, 115213–115221.
- [5] R. Mahdavi, S. Siamak, A. Talesh, *Advanced Powder Technology*, 28, 2017, 1418-1425.
- [6] D. H. Cui, Y. F. Zheng, X. C. Song, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11, 2016.
- [7] R. K. Mahadule, P. R. Arjunwadkar, M. P. Mahabole, *International Journal of Metals* 2013, 7.
- [8] B. Dai, M. Xuan, L. Yaohui, C. Jin, S. Ran *Articles, Mat. Res.*, 22, 2019.
- [9] Z. H. Jabbar, B. H. Graimed, A. A. Okab, M. A. Issa, S. H. Ammar, H. J. Khadim, Y. A. Shafiq, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 19, 2023, 100765.
- [10] B. C. B. Salgado, A. Valentini, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 2019, 1501- 1518.
- [11] K. S. Al-Namshah, M. Shkir, F.b A. Ibrahim, M. S. Hamdy, *Physica B: Condensed Matter*, 625, 2022, 413459.
- [12] K. M. Reza, A. S. W. Kurny, F. Gulshan, *Applied Water Science*, 7, 2017, 1569-1578.
- [13] V. Paramarta, A. Taufik, R. Saleh, *Journal of Physics: Conference Series*, 1442, 2020, 012005.
- [14] B. Charmas, V. Sydoruk, S. Khalameida, M. Kuśmierz, M. Zięzio, K. Kucio, *Applied Surface Science*, 568, 2021, 150865.
- [15] Z. Zhu, Q. Zhao, X. Li, H. Li, M. Taded, S. Liu, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 788-796.
- [16] N. A. Yusoff, S. A. Ong, L. N. Ho, Y. S. Wong, W. F. Khalik *Desalination and Water Treatment*, 54, 2015, 1621-1628.

III.1. Introduction:

Ce troisième chapitre traite l'élaboration du matériau oxyde de structure spinelle MnFe_2O_4 par la méthode sol-gel and la caractérisation par les différentes techniques de laboratoire pour étudier des propriétés structurales, spectroscopiques, optiques, surfaciques et photocatalytiques afin de comprendre la faisabilité d'utiliser le matériau comme photocatalyseur dans la dégradation de bleu de méthylène et rhodamine B sous l'irradiation solaire.

III.2. La synthèse du matériau spinel MnFe_2O_4 par la méthode sol-gel:

Nous avons utilisé des quantités stœchiométriques des nitrates de fer et sulfate de manganèse pour préparer la phase spinelle désirée en employant l'acide citrique comme agent complexant. 0,3664 g de sulfate de manganèse MnSO_4 et 1,7517 de nitrates de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sont dissouts séparément dans des buchers contenant l'eau distillée. Les solutions des réactifs précédents ont été mélangées dans un grand bucher sous agitation magnétique à température de 90 °C et titré par une solution de l'acide citrique jusqu'à l'apparition d'une solution rouge brique visqueuse. Le gel obtenu est séché dans l'étuve pendant 24 heures et puis calciné à 950 °C pendant 6 heures.

III.3. Caractérisations de la poudre obtenue:

La caractérisation de la poudre de ferrite manganèse MnFe_2O_4 préparée impliquait une gamme complète de techniques analytiques pour évaluer ses propriétés structurales, surfaciques, optiques et photocatalytiques. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Advanced Bruker, couvrant des angles de Bragg de 10° à 70° , pour identifier la phase et la pureté de l'échantillon préparé. Les modes de vibrations des liaisons dans les sites tétraédriques et les sites octaédriques de la maille de MnFe_2O_4 préparée ont été évaluées par analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), où des analyses ont été effectuées sur des nombres d'onde allant de 400 à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide du spectromètre Shimadzu modèle 8400. Les propriétés de surface, y compris la surface spécifique et le volume des pores ont été déterminées en utilisant la méthode BET avec le dispositif Nova 2200e fonctionnant sous atmosphère d'azote N_2 . Les caractéristiques optiques et photocatalytiques de la poudre spinelle MnFe_2O_4 ont été évaluées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NI Cary 5000. L'activité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation des colorants incluant le bleu de méthylène et la rhodamine B sous irradiation solaire.

III.4. Résultats et discussions:

III.4.1. Résultats de diffraction de rayons X (DRX):

Dans cette étude, l'analyse par diffraction de rayons X DRX a été utilisée pour confirmer la formation de la phase souhaitée et contrôler sa pureté. Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon préparé est présenté dans la Figure III.1.

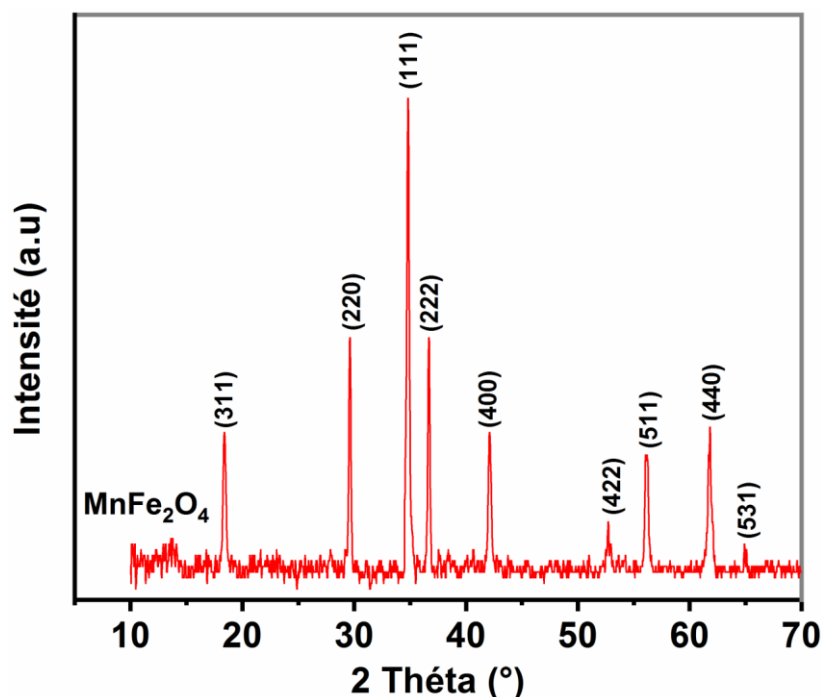


Figure III.1: Diffractogramme de la poudre synthétisée par voie sol-gel.

La comparaison des pics de diffractogramme précédent avec ceux de la base des données JCPDS révéla que les angles de Bragg $2\theta = 18,06^\circ, 29,54^\circ, 34,95^\circ, 36,54^\circ, 42,44^\circ, 52,91^\circ, 56,14^\circ, 61,71^\circ$ et $65,04^\circ$ associées aux plans (hkl) ; (311), (220), (111), (222), (400), (422), (511), (440) et (531) de la phase MnFe_2O_4 cristallisée en système cubique avec un groupe d'espace $Fd-3m$ (fiche JCPDS 00-010-0319). Cette comparaison aussi a démontré l'absence des phases parasites indésirables.

Tableau III.1: Les propriétés de la phase MnFe_2O_4 .

Paramètre	Valeur
a	8,4990
b	8,4990
c	8,4990
α	90,0000
β	90,0000
γ	90,0000
Densité	5,21
Volume	613,91

La taille de cristallites a été calculée par l'équation de Debye-Scherrer, exprimée comme suit

$$[1]: D=0,89\lambda/\beta\cos(\theta)$$

Où: D représente la taille des cristallites, λ désigne la longueur d'onde des rayons X, β signifie la pleine largeur à mi-hauteur (exprimée en radians) et θ représente l'angle de Bragg. Lors de l'application de cette équation, la taille calculée des cristallites s'est avérée être de 40,62 nm.

La structure cristalline de MnFe_2O_4 générée par le programme Vesta est illustrée dans la Figure III.2.

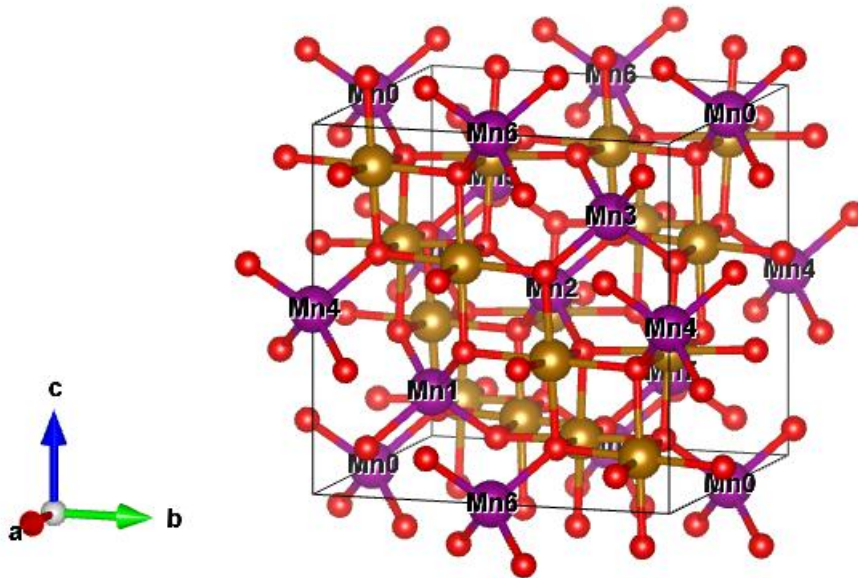


Figure III.2: La structure cristalline de MnFe_2O_4 générée par le programme Vesta.

III.4.2. Résultats de la spectroscopie Infrarouge de transformation fourrier (FTIR):

L'analyse spectroscopique FTIR a été employée dans cette contribution scientifique afin d'enquêter les différents modes de vibrations métal-oxygène M-O. Le spectre FTIR de l'échantillon examiné, présenté dans la Figure III.3, montre l'apparition de deux bandes typiques localisées à $407,48 \text{ cm}^{-1}$ et $557,23 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. La première bande est attribuée à la vibration de la liaison Mn-O dans les sites octaédriques. La deuxième bande est due à la vibration Fe-O dans les sites tétraédriques [2].

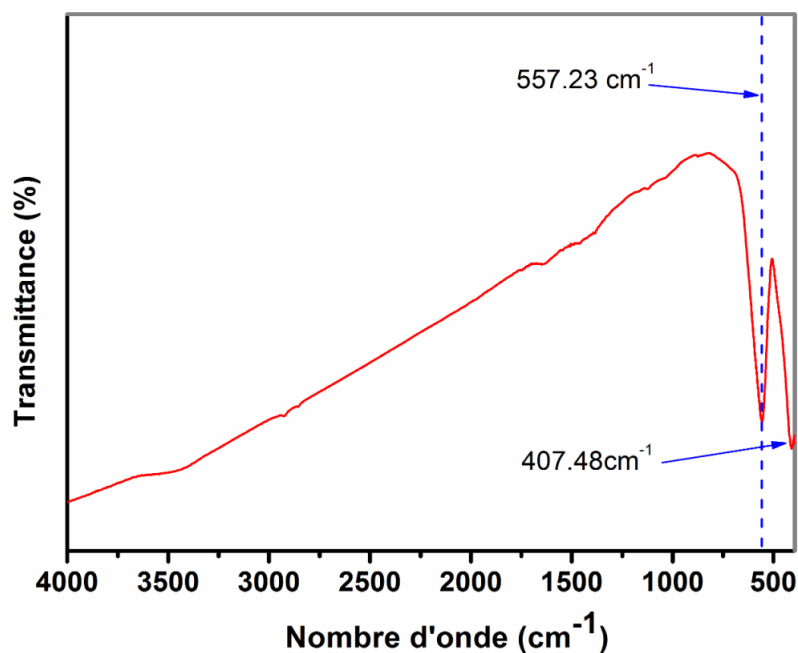


Figure III.3: Spectre FTIR de MnFe₂O₄ élaboré par la méthode sol-gel.

III.4.3. Résultats de la méthode BET:

La poudre de matériau spinel élaboré a été testée par la technique BET pour quantifier ses propriétés surfaciques y compris principalement la surface spécifique ainsi que le volume des pores. La Figure III.4 représente la courbe isotherme de l'échantillon préparé MnFe₂O₄ préparé. L'allure du graph obtenu montre que l'absorption pour la poudre étudiée présente une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3. La surface spécifique est de l'ordre de 15.633 m²/g. Ces résultats nous permettent de prédire une bonne activité photocatalytique pour dégrader les différents colorants ciblés.

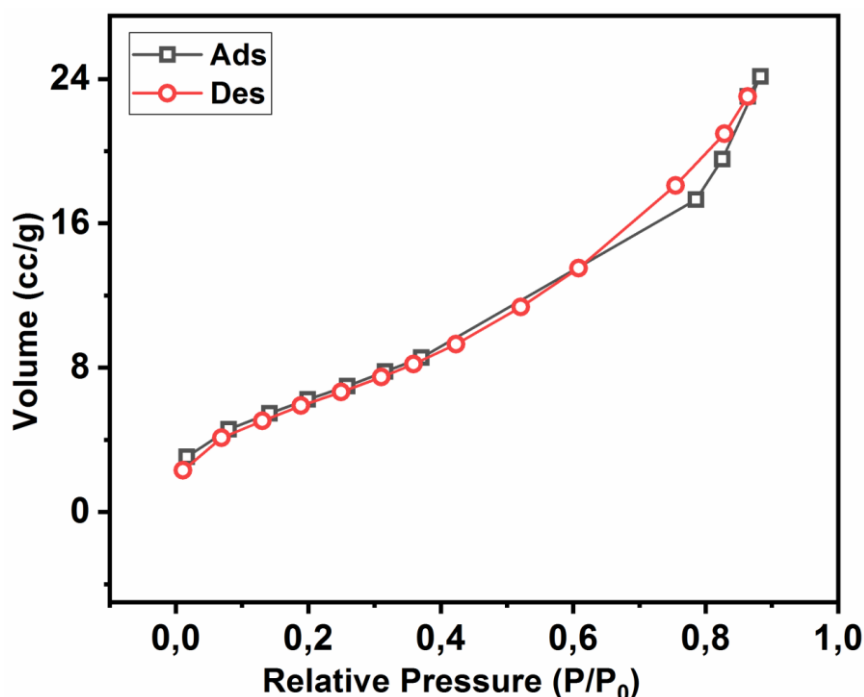


Figure III.4: L'isotherme de l'adsorption-désorption de la poudre MnFe_2O_4 préparée par voie sol-gel.

III.4.4. Résultats d'absorption optique:

Le spectre d'absorption optique a été obtenu en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR de marque Varian, Cary 5000 et la courbe de Tauc est présentée dans la Figure III.3. L'absorption fondamentale qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la valeur de la bande interdite optique du matériau préparé. La relation entre l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et le coefficient d'absorption (α) est donnée par la relation suivante [3]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où

A: est constant et

E_g: est l'énergie de la bande interdite du matériau à analyser

L'exposant n: dépend du type de transition; pour une transition permise directe $n = 1/2$, pour une transition permise indirecte $n = 2$, pour une transition interdite directe $n = 3/2$ et pour une transition interdite indirecte $n = 3$.

La bande interdite directe des échantillons est calculée en traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ puis en extrapolant la partie droite de la courbe sur l'axe $(h\nu)$ à $\alpha = 0$, comme illustré à la Figure III.5. La valeur de bande interdite optique E_g est de 2,64 eV. Cette valeur obtenue de la

bande interdite optique confirme que le matériau élaboré dans cette étude est un semiconducteur.

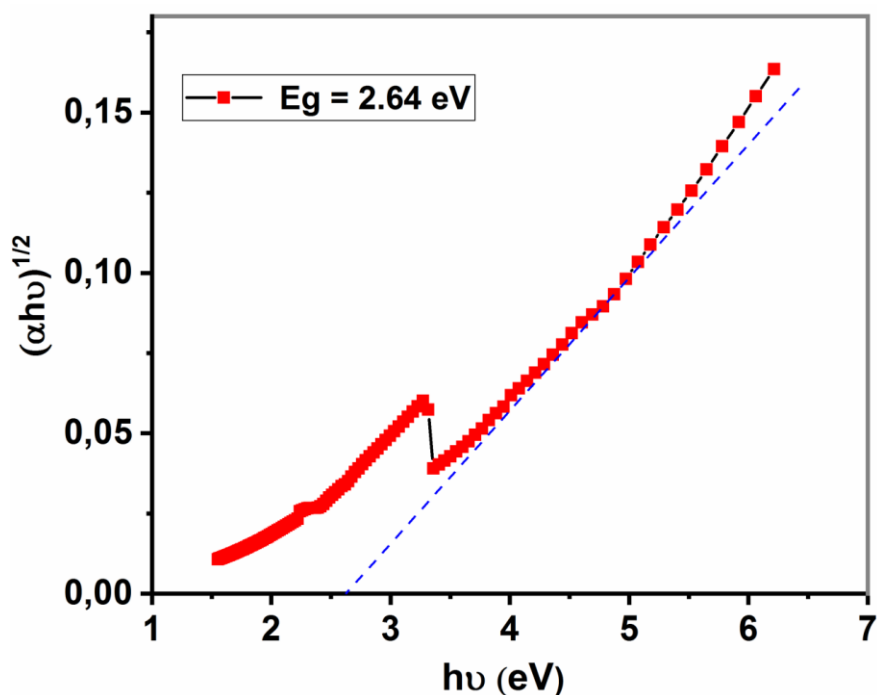


Figure III.5: Tracé de Tauc pour la poudre préparée.

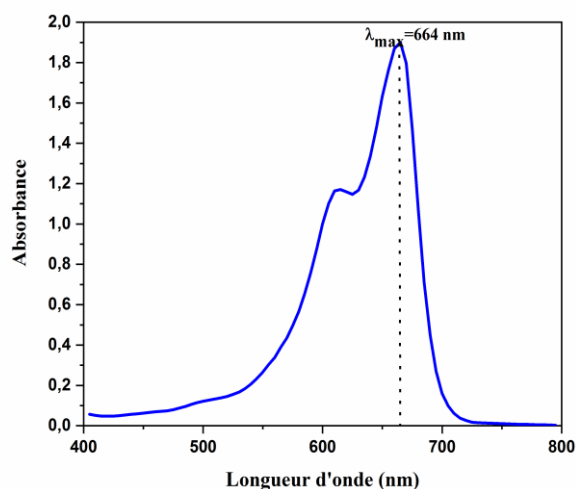
III.4.5. Etude des propriétés photocatalytiques:

III.4.5.1. Procédure de préparation des solutions de colorants étudiés:

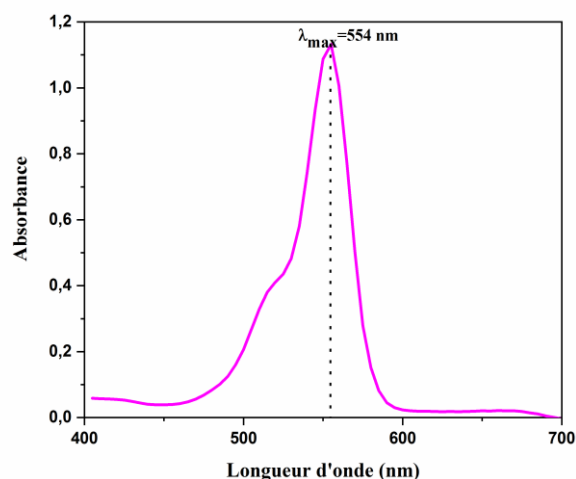
Les solutions mères des polluants testés y de bleu de méthylène BM et rhodamine B RHB ont été préparées par dissolution de leur sel dans l'eau distillée à une concentration de 1g/L pour le BM et 0.5 g/l pour RHB avec agitation continue afin d'assurer une bonne solubilité. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

III.4.5.2. Détermination de λ_{\max} des colorants étudiés:

L'analyse des colorants étudiés a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible. La Figure III.6 représente les spectres UV-Visible d'absorbance des solutions de BM et RHB enregistrés à température ambiante. Les longueurs d'absorbance maximales sont 664 et 554 nm, respectivement.



a



b

Figure III.6: Spectres UV-Visible de : a) Bleu de méthylène MB b) la rhodamine B RHB.

III.4.5.3. Test photocatalytique :

Afin de tester l'efficacité de MnFe_2O_4 vis-à-vis de la dégradation de colorants BM et RHB sous l'effet d'irradiation solaire, on a suivi le protocole expérimental suivant:

- Dispersion de 100 mg de photocatalyseur dans 100 ml de solution aqueuse de BM ou RHB.
- Agitation du mélange pendant 30 min dans l'obscurité pour obtenir l'équilibre adsorption-désorption.
- Réaction de dégradation sous lumière de soleil pendant 180 min pour RHB et 240 min pour BM.
- Prélèvement de 5 ml de la solution mélangée tous les 30 min.

- Analyse UV-Vis de la solution et détermination de spectre d'absorption de BM et RHB.

L'efficacité photocatalytique du composé $MnFe_2O_4$ est estimée par le pourcentage de dégradation qui est calculé par la relation:

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\%$$

Où :

A_0 : absorbance normalisée initiale du colorant,

A_t : absorbance normalisée finale du colorant avec photocatalyseur après irradiation UV.

III.4.5.3.1. Résultats d'activité photocatalytique:

L'activité photocatalytique de la poudre $MnFe_2O_4$ examinée a été évaluée en utilisant les colorants bleu de méthylène BM et rhodamine B RHB. Les solutions BM et RHB contenant la poudre préparée ont été exposées à l'irradiation solaire pendant des intervalles de temps périodiques de 30 minutes. Les Figures III.7 et III.8 montrent la dépendance temporelle de l'absorbance correspondant aux solutions BM et RHB irradiées, respectivement. Il est clair que l'intensité de pic d'absorbance principal des colorants ciblés s'est avéré diminuer de temps d'exposition à l'irradiation de lumière visible suggérant que BM et RHB sont photodégradés en présence de particules de spinelle $MnFe_2O_4$ comme photocatalyseur qui est confirmé par la disparition graduelle de couleur typique des colorants choisis.

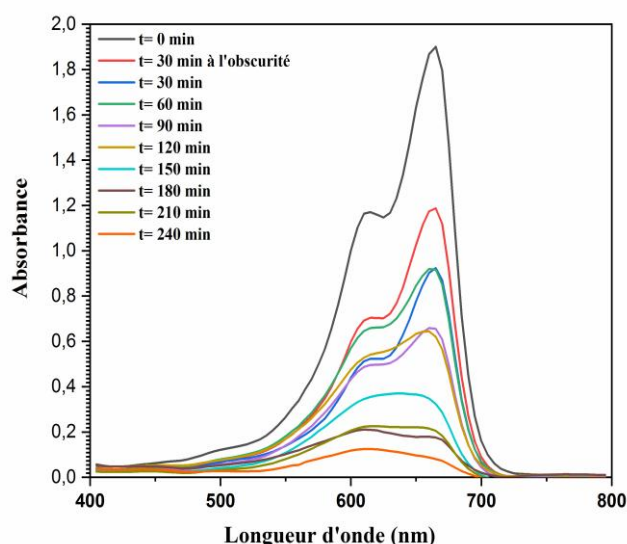


Figure III.7: Spectres UV-Visible du colorant BM photodégradé en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.

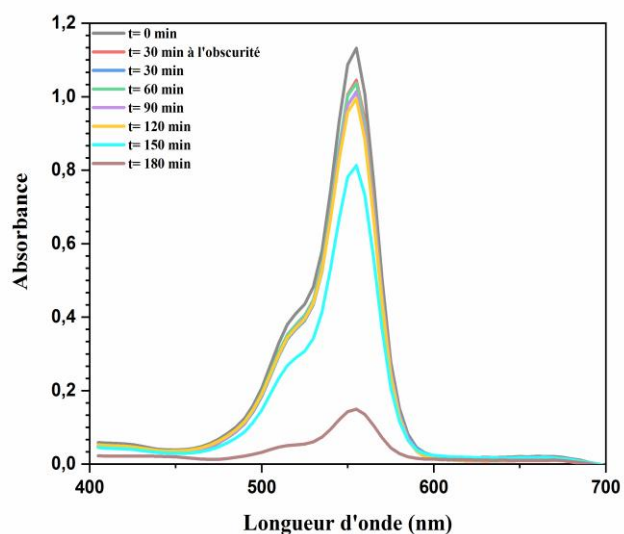


Figure III.8: Spectres UV-Visible du colorant RHB photodégradé en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.

Les Figures III.9 et III.10, montre l'évolution temporel de taux dégradation des colorants BM et RHB, respectivement. On peut voir que le rendement photodégradation des colorants étudiée augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation solaire jusqu'à atteindre 95,75% pour BM et 86.77% pour RHB.

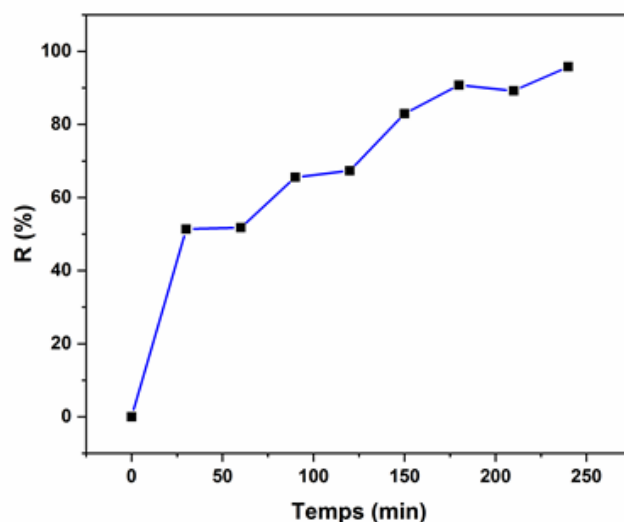


Figure III.9: Evolution temporelle du taux de photodégradation du colorant BM en présence de $MnFe_2O_4$ sous irradiation solaire.

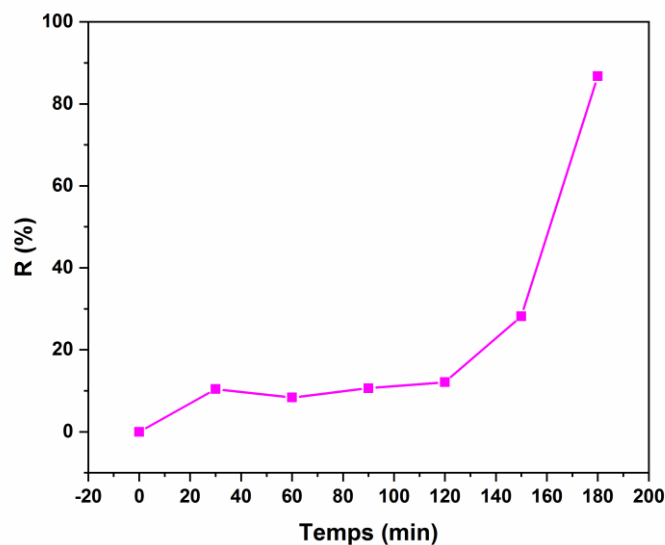


Figure III.10: Evolution temporelle du taux de photodégradation du colorant RHB en présence de MnFe_2O_4 sous irradiation solaire.

III.4.5.3.2. Mécanisme de photodégradation du BM et RHB en présence de MnFe_2O_4 :

Lorsque MnFe_2O_4 subit une énergie des photons supérieure à sa bande interdite, les électrons se déplacent de la bande de valence vers la bande de conduction BC du semiconducteur, tandis que les trous générés restent dans la bande de valence BV, formant des paires électron-trou dites paires photogénérées. L'électron e^- de BC se combine avec une molécule d'oxygène dissous pour former des anions de radicaux peroxyde $\cdot\text{O}_2^-$ tandis que le trou h^+ de BV réagit avec de et ion hydroxyle OH^- pour donner $\cdot\text{OH}$. MB et RHB se décomposent en présence des espèces $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$ en CO_2 et H_2O . Le mécanisme de photodégradation des colorants BM et RHB en présence de MnFe_2O_4 sous irradiation solaire est répertorié est montré dans la Figure III.11:

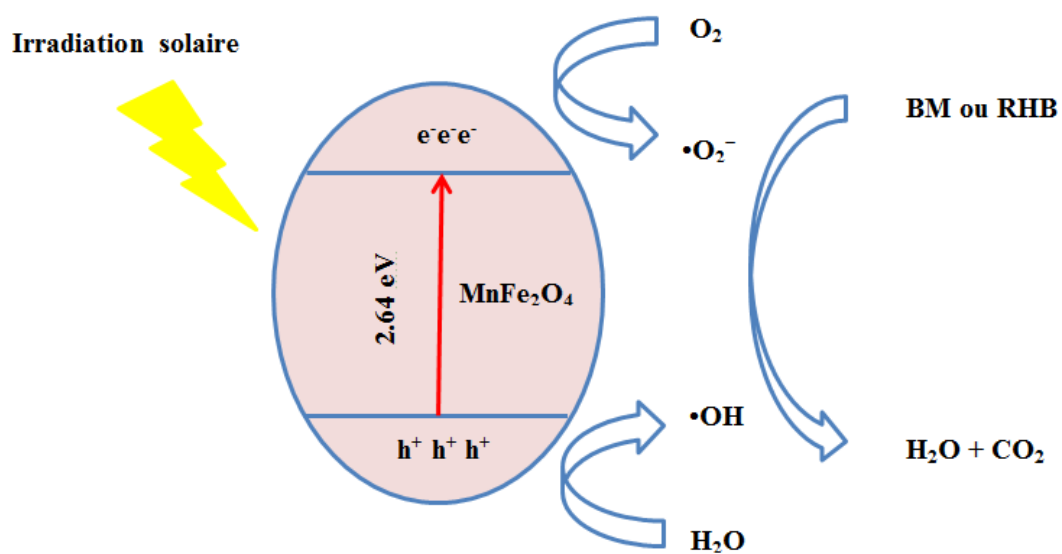


Figure III.11: Mécanisme de photodégradation des colorants BM et RHB en présence de MnFe_2O_4 sous irradiation solaire.

- [1] Bruno Lellis, Cíntia Zani Fávaro-Polonio, João Alencar Pamphile, Julio Cesar Polonio, *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 2019, Pages 275-290,
- [2] Kunal Singha, Pintu Pandit, Subhankar Maity, Sweta Rajan Sharma, In *The Textile Institute Book Series, Green Chemistry for Sustainable Textiles*, Woodhead Publishing, 2021,
- [3] Sylwia Smarzewska, Kamila Morawska, *Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control*, Elsevier, 2021, 3-32

Abstract:

In this study, manganese ferrite spinel MnFe_2O_4 was elaborated by the sol-gel method. The prepared oxide samples were examined by X-ray diffraction (XRD), BET, UV-Vis analysis to study structural, surface and photocatalytic properties. The XRD results showed that the crystal structure of manganese ferrite MnFe_2O_4 spinel was formed at a temperature of 950°C with no secondary phases. BET analysis reveals that the prepared material has interesting surface properties including a specific surface of $15.633 \text{ m}^2/\text{g}$. The Tauc plot shows that the elaborated powder is semiconductor with an optical gap $E_g = 2.64 \text{ eV}$. The results of the photocatalytic study proved that spinel MnFe_2O_4 can be used as an efficient photocatalyst to remove methylene blue BM and rhodamine B RHB dyes from water.

Keywords: MnFe_2O_4 , sol-gel, XRD, BET, UV-Vis, photocatalytic, MB, RHB.

Résumé:

Dans cette étude, le spinel de ferrite manganèse MnFe_2O_4 a été élaboré par la méthode sol-gel. Les échantillons d'oxyde préparé ont été examinés par des analyses de diffraction des rayons X (DRX), analyse BET, UV-Vis pour étudier les propriétés structurales, surfacique et photocatalytique. Les résultats XRD ont montré que la structure cristalline du spinelle de ferrite manganèse MnFe_2O_4 s'est formée à une température de 950°C avec l'absence des phases secondaires. L'analyse BET révèle que le matériau préparé possède des propriétés de surface intéressantes y compris une surface spécifique de $15.633 \text{ m}^2/\text{g}$. Le tracé de Tauc montre que la poudre élaborée est semiconducteur avec un gap optique $E_g = 2,64 \text{ eV}$. Les résultats de l'étude photocatalytique ont prouvé que le spinel MnFe_2O_4 peut être utilisé comme un photocatalyseur effectif pour éliminer les colorants bleu de méthylène BM et rhodamine B RHB de l'eau.

Mots clés: MnFe_2O_4 , sol-gel, DRX, BET, UV-Vis, photocatalytique, BM, RHB.