

N° d'ordre : 137/2024-C/G.P

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIÈNE**



## **Thèse de Doctorat**

FACULTÉ DE GÉNIE MÉCANIQUE ET DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Réalisée par

**DAIMALAH Meriem**

**APPLICATION D'UN PROCÉDÉ PHOTOCATALYTIQUE À  
L'ÉLIMINATION D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE ISSU DE  
L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE**

**Soutenu publiquement le 28/02/2024 devant le jury composé de :**

|                  |                                     |                     |
|------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Mme N. YEDDOU    | Professeure à l'USTHB               | Présidente          |
| Mme N. A. LAOUFI | Professeure à l'USTHB               | Directrice de thèse |
| Mme H. MOKADDEM  | Maître de conférences / A / USTHB   | Examinatrice        |
| Mme N. KHELIFA   | Maître de conférences / A / ENSSMAL | Examinatrice        |
| M. M. NEDJHIOUI  | Professeur à L'UYFM                 | Examinateur         |
| M. A.S. AOUANOUK | Maître de conférences/ A /USTHB     | Examinateur         |

## ***DEDICACES***

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents

A mes sœurs et mon frère

A mes neveux

A mes amis

Et à tous ceux qui ont été là pour moi.

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire des Phénomènes de Transfert, au sein de l'équipe : Transfert de Chaleur et Développement Durable, de la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés à l'USTHB, sous la direction du professeur **Nadia Aïcha LAOUFI**.

Je remercie tout d'abord, ma directrice de thèse madame, **Nadia Aïcha LAOUFI**, Professeure à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, pour avoir été toujours à mes côtés, prête à m'aider et à trouver des solutions pour surmonter les problèmes de ma recherche, elle a toujours eu du temps à me consacrer avec ses conseils judicieux, malgré ses lourdes charges et responsabilités. Je la remercie, pour son aide, ses encouragements et sa contribution majeure à l'orientation des travaux de recherche, je la remercie de m'avoir suivie avec patience et intérêt et pour la confiance qu'elle a placée en moi, et la liberté qu'elle m'a accordée tout au long de ce cursus. Ce travail n'aurait pas pu se faire sans son aide précieuse, sa patience bienveillante, ses compétences en génie des procédés et son professionnalisme.

Je remercie sincèrement, monsieur le professeur **Abdelkader MOUHEB** pour son aide, ses précieux conseils et ses encouragements.

Je remercie vivement madame **N. YEDDOU**, Professeure à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (FGMGP) pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

J'exprime ma vive reconnaissance à madame **N. KHELIFA** maître de conférences A à l'ENSSMAL, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie sincèrement madame **H. MOKADDEM**, maître de conférences A à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je suis très honorée de la participation de monsieur **A.S. AOUANOUK**, maître de conférences A à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (FGMGP), pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à monsieur **M. NEDJHIOUI** Professeur à l'université de Médéa, pour avoir accepté d'examiner et de juger cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire des phénomènes de transfert, pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie.

Je remercie particulièrement, S. BENTURKI, M. AKKAR, S. Rezzak, R. Lakhdari, R. melki, A. BOUCHEAR, C. BELABBES ainsi que G. BELLIL.

Je voudrais remercier également mes camarades et amies : **Lamia, Lina, Djenat, Nourhen** pour leur soutien moral et leur sympathie.

Un remerciement très particulier à toute ma famille, en particulier mes parents, qui ont su croire en moi et pour m'avoir donné les moyens de réussir. Je remercie également mes sœurs et mon frère.

Merci à toute personne que je n'ai pas citée et qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## ملخص

تتمثل أطروحتنا في تطبيق عملية تحفيز ضوئي للتخلص من ملوث عضوي (سيفيكسيم) تحت إشعاع الضوء المرئي. تم تنفيذ هذا النهج التجريبي من خلال صنع محفزين ضوئيين  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$   $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي. الاختبارات الأولية، الضرورية لتحديد شروط إزالة سيفيكسيم، pH للمحلول الملوث، كمية المحفز المستخدمة وتركيز سيفيكسيم، سمحت لنا بالحصول على أفضل أداء  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$   $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . معدلات الإزالة 60% و 50% من الملوث على التوالي بعد 180 دقيقة تحت إشعاع الضوء المرئي.

يُنسب أفضل نشاط تحفيزي ضوئي إلى  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . من أجل تجنب مشكلة استعادة مسحوق المحفز بعد المعالجة التحفيزية الضوئية، تم حمل  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  على سطح البوليسترين. تم تأكيد التحميل من خلال تقنيات التوصيف المختلفة مثل حيود الأشعة السينية (DRX)، تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، تحليل تشتت طاقة الأشعة السينية (EDX)، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (SRD)، (BET). سمحت هذه المادة بتحلل 94% من سيفيكسيم بتركيز أولي 10mg/L، جرعة 1g/L، درجة حموضة حرة. يؤدي استخدام مستقبلات الإلكترونات  $\text{H}_2\text{O}_2$  في التحفيز الضوئي إلى زيادة معدل تحلل الملوث. أدت عملية التحميل إلى تحسين الأداء التحفيزي الضوئي من خلال تسهيل التفاعل بين المحفز الضوئي وجزيئات سيفيكسيم. تم إزالة الكربون العضوي الكلي بنسبة 87% تقريباً بواسطة  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS بعد إشعاع 180 دقيقة بضوء مرئي.

**الكلمات المفتاحية:** التحفيز الضوئي، معالجة المياه، سيفيكسيم، التحميل، البوليسترين،  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.

## Abstract

The aim of this thesis is to apply a photocatalytic process to the removal of an organic pollutant (cefixime) under visible light, using a polymer as a catalyst support. This experimental approach involved the synthesis of two photocatalysts,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , by co-precipitation method. Preliminary tests, essential for determining the optimum conditions for cefixime elimination - the pH of the contaminated solution, the quantity of catalyst used and the cefixime concentration - enabled us to obtain the best performance for  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Pollutant removal rates of 60% and 50% respectively were achieved after 180 minutes of visible light. The best photocatalytic activity was attributed to  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . To avoid the problem of catalyst powder recovery after photocatalytic treatment,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  was immobilized on the surface of an inert support: polystyrene. Successful immobilization was confirmed by various characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), UV-Vis Spectroscopy (SRD), and the specific surface area was determined by the BET method. The supported catalyst was able to degrade 94% of cefixime at an initial concentration of 10mg/L, a dose of 1g/L and pH 3.5. The use of  $\text{H}_2\text{O}_2$  electron acceptors in photocatalysis can influence the degradation rate of the pollutant. For a concentration of 10 mM, the immobilization process improved photocatalytic performance by facilitating interaction between the photocatalyst and cefixime molecules. TOC removal of around 87% was achieved for  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS after 180 min with visible light.

**Keywords :** Photocatalysis, water treatment, cefixime, immobilization, polystyrene,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.

## Résumé

L'objet de cette thèse consiste en l'application d'un procédé photocatalytique à l'élimination d'un polluant organique (céfixime) sous rayonnement de la lumière visible et l'utilisation d'un polymère comme support de catalyseurs. Notre étude a porté en premier lieu sur la synthèse de deux photocatalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  par la méthode de coprécipitation. Des essais préliminaires, indispensables à la détermination des conditions optimales de l'élimination du céfixime, telles que le pH de la solution contaminée, la quantité

de catalyseur utilisée ainsi que la concentration en céfixime, nous ont permis d'obtenir la meilleure performance aussi bien pour le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  que pour  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Des taux d'élimination respectifs de 60% et 50% en polluant ont été obtenus après 180 minutes d'exposition à la lumière visible. La meilleure activité photocatalytique a été obtenue pour  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Dans le but d'éviter le problème de récupération des particules de catalyseur après tout traitement photocatalytique, le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a été immobilisé à la surface d'un support inerte : le polystyrène. L'immobilisation a été confirmée par différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la spectroscopie UV-Vis (SRD), de plus, la surface spécifique a été déterminée par la méthode BET. Le catalyseur supporté a permis de dégrader 94% du céfixime à une concentration initiale de 10mg/L, une dose 1g/L, un pH3,5. L'utilisation d'accepteurs d'électrons tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  en photocatalyse peut influencer sur le taux de dégradation du polluant. Le procédé l'immobilisation a permis d'améliorer, pour une concentration de 10 mM, la performance photocatalytique en facilitant l'interaction entre le photocatalyseur et les molécules de céfixime. Une élimination du COT d'environ 87 % a été obtenue pour le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS après un rayonnement de 180 min à la lumière visible.

**Mots clés :** Photocatalyse, traitement des eaux, céfixime, immobilisation, polystyrène,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.

# Sommaire

|   |      |
|---|------|
| Remerciements.....  | iii  |
| Résumé.....   | v    |
| Sommaire.....   | vii  |
| Nomenclature.....   | x    |
| Liste des Tableaux.....   | xiii |
| Liste des Figures.....  | xiv  |
| Introduction générale.....  | 1    |
| CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....  | 3    |
| I. 1. Introduction.....   | 3    |
| I. 2. Pollution de l'eau .....  | 3    |
| I. 2. 1. Définition d'un polluant .....   | 4    |
| I. 2. 2. Différents types de polluants .....                                    | 4    |
| I. 3. Effluents des industries .....  | 8    |
| I. 3. 1. Effluents de l'industrie pétrochimique .....                           | 9    |
| I. 3. 2. Effluents de l'industrie plastique.....                                | 9    |
| I. 3. 3. Effluents de l'industrie pharmaceutique.....                           | 10   |
| I. 4. Technologies de traitement de l'eau .....                                 | 11   |
| I. 4. 1. Technologies conventionnelles .....                                    | 11   |
| I. 4. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption en monocouche de type I.....  | 17   |
| I. 4. 3. Procédés d'oxydation avancés (POAs) .....                              | 18   |
| I. 5. Les matériaux semi-conducteurs .....                                      | 26   |
| I. 5. 1. Les semi-conducteurs utilisés dans les procédés photocatalytiques..... | 27   |
| I. 6. Travaux antérieurs .....  | 33   |
| I. 7. Conclusion.....   | 37   |
| CHAPITRE II METHODES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION.....                     | 39   |
| II. 1. Introduction.....  | 39   |
| II. 2. Réactifs et produits chimiques .....                                     | 39   |
| II. 2. 1. Polluant.....   | 39   |
| II. 2. 2. Réactifs .....  | 40   |
| II. 2. 3. Réacteur en batch sous rayonnement de lumière visible.....            | 41   |

|   |        |
|---|--------|
| II. 3. Méthodes de synthèse .....   | 41     |
| II. 4. Méthode de Coprécipitation.....  | 42     |
| II. 5. Préparation des nano-photocatalyseurs $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ par coprécipitation ..... | 43     |
| II. 6. Support en polystyrène .....   | 43     |
| II. 7. Synthèse des semi-conducteurs immobilisés $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS .....         | 44     |
| II. 7. 1. Dépôt ultrasonique à basse température .....  | 44     |
| II. 7. 2. Préparation de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS .....                                 | 45     |
| II. 8. Méthodes d'analyse .....   | 46     |
| II. 8. 1. Spectroscopie UV-visible .....  | 46     |
| II. 8. 2. Carbone Organique Total (COT).....  | 47     |
| II. 9. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption .....  | 47     |
| II. 10. Conclusion .....  | 48     |
| <br>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION.....   | <br>50 |
| III. 1. Caractérisation du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .....                                       | 50     |
| III. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX) .....   | 50     |
| III. 1. 2. Spectroscopie UV-Vis (SRD) .....   | 53     |
| III. 1. 3. Spectrophotométrie Infrarouge FTIR/ ATR.....   | 54     |
| III. 1. 4. Surface spécifique (BET).....  | 55     |
| III. 1. 5. Détermination du point de charge zéro du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et du $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .....           | 56     |
| III. 1. 6. Etude cinétique de l'élimination du céfixime sur $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et sur $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .....  | 57     |
| III. 1. 7. Etude paramétrique .....   | 58     |
| III. 1. 8. Influence de la quantité de catalyseur sur la photodégradation du céfixime .....                                   | 59     |
| III. 1. 9. Influence de la concentration initiale du céfixime sur le<br>procédé de photodégradation .....                     | 61     |
| III. 1. 10. Influence du pH sur la photodégradation du céfixime.....  | 63     |
| III. 1. 11. Comparaison de l'efficacité photocatalytique de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et du $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .....   | 66     |
| III. 2. Caractérisation des photocatalyseurs supportés.....   | 67     |
| III. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX) .....   | 67     |
| III. 2. 2. Microscopie (MEB-EDX).....   | 68     |
| III. 2. 3. Spectroscopie UV-Vis (SRD) .....   | 70     |
| III. 2. 4. Spectrophotométrie Infrarouge FTIR/ ATR.....   | 72     |
| III. 2. 5. Isothermes BET.....  | 73     |
| III. 2. 6. Détermination du point de charge zéro du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS .....                                       | 74     |
| III. 3. Etude de photodégradation sur le photocatalyseur supporté $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS .....                         | 75     |
| III. 3. 1. Etude de l'élimination du céfixime par différentes   |        |

|  |    |
|--|----|
| méthodes (Photolyse, Adsorption et Photocatalyse) sur le $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .....   | 75 |
| III. 4. Etude de l'adsorption du céfixime sur les billes de polystyrène.....   | 76 |
| III. 4. 1. Cinétique d'adsorption .....  | 76 |
| III. 4. 2. Application du modèle de Langmuir et Freundlich .....   | 78 |
| III. 4. 3. Influence du pH sur l'adsorption du céfixime par le polystyrène .....   | 79 |
| III. 4. 4. Influence de la dose de $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ sur la photodégradation du céfixime .....   | 82 |
| III. 4. 5. Influence de la concentration initiale du céfixime sur<br>le procédé de photodégradation.....   | 84 |
| III. 4. 6. Influence du pH sur la photodégradation du céfixime .....   | 85 |
| III. 4. 7. Influence du rapport massiques : catalyseur/ polystyrène.....   | 86 |
| III. 4. 8. Influence du procédé d'immobilisation sur l'efficacité photocatalytique des<br>catalyseurs $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ..... | 88 |
| III. 4. 9. Influence des accepteurs d'électrons sur la photodégradation du céfixime .....  | 89 |
| III. 4. 10. Mécanisme de photodégradation du céfixime sur les particules de $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . ..   | 91 |
| III. 4. 11. Efficacité de la réutilisation photocatalytique du $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$<br>dans le procédé photocatalytique .....                       | 92 |
| III. 4. 12. Conclusion .....   | 94 |
| Conclusion générale .....  | 96 |
| Références bibliographiques .....  | 96 |

ANNEXE

# Nomenclature

## Lettres latines

|                         |  |                   |
|-------------------------|--|-------------------|
| BC                      | Bande de conduction  |                   |
| BET                     | Brunauer Emmet et Teller   |                   |
| BV                      | Bande de valence   |                   |
| C                       | Concentration du polluant (céfixime) au cours du temps                                   | mg/L              |
| C <sub>0</sub>          | Concentration initiale en céfixime   | mg/L              |
| C <sub>CuCr2O4</sub>    | Concentration en catalyseur CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                             | g/L               |
| C <sub>CuCr2O4-PS</sub> | Concentration du catalyseur CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> supporté sur le Polystyrène | g/L               |
| C <sub>H2O2</sub>       | Concentration en peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                      | g/L               |
| C <sub>e</sub>          | Concentration de l'adsorbat à l'équilibre  | mg/L              |
| C <sub>PS</sub>         | Concentration du catalyseur  | g/L               |
| C <sub>ZnCr2O4</sub>    | Concentration du catalyseur ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                             | g/L               |
| C <sub>ZnCr2O4-PS</sub> | Concentration du catalyseur CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> supporté sur le Polystyrène | g/L               |
| DRX                     | Diffraction des rayons X   |                   |
| FTIR                    | Infrarouge à transformée de Fourier  |                   |
| hν                      | Energie photonique incidente   |                   |
| IUPAC                   | Union internationale de chimie pure et appliquée   |                   |
| EDX                     | Dispersion d'énergie des rayons X  |                   |
| E <sub>g</sub>          | Energie de la bande interdite  | ev                |
| K                       | Constante d'équilibre d'adsorption du réactant   | L/mM              |
| k <sub>app</sub>        | Constante apparente de vitesse de dégradation  | min <sup>-1</sup> |
| k <sub>r</sub>          | Constante de vitesse de réaction   | mM/L.min          |
| L-H                     | Langmuir-Hinshelwood   |                   |
| MEB                     | Microscopie électronique à balayage  |                   |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| $N_2$      | Gaz d'azote                                  |            |
| $\cdot OH$ | Radical hydroxyle                            |            |
| $pH_{pzc}$ | Point de charge zéro                         |            |
| $R^2$      | Coefficient de régression linéaire           |            |
| $r_0$      | Vitesse initiale de la réaction              | mol./L.min |
| rpm        | Vitesse d'agitation                          | tr/ min    |
| $t_{1/2}$  | Temps de demi-réaction                       | min        |
| X          | Taux d'abattement ou rendement d'élimination | %          |

### **Lettres grecques**

|          |                                  |
|----------|----------------------------------|
| $\alpha$ | Coefficient d'absorption optique |
|----------|----------------------------------|

# Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II- 1:</b> Propriétés physico-chimiques du Céfixime.....  | 40 |
| <b>Tableau III- 1:</b> Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de lumière visible t= 180 min, pour différentes concentrations en catalyseurs (a)CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, pH (3,5)), (b) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, pH (6)). .....  | 60 |
| <b>Tableau III- 2:</b> Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux d'abattement du céfixime à t = 180 min et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, pH (3,5)). .....   | 61 |
| <b>Tableau III- 3:</b> Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de la lumière visible à t= 180 min, pour différentes concentrations initiales en céfixime. (a)CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1 g/L, pH (3,5)),(b) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1,2 g/L, pH (6)). .....  | 63 |
| <b>Tableau III- 4:</b> Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et taux de dégradation après 180 minutes de rayonnement pour différentes concentrations initiales en céfixime en présence de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1,2 g/L, pH (6) .....   | 63 |
| <b>Tableau III- 5:</b> Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de la lumière visible à t= 180 min, pour différentes valeurs de pH de la solution en présence de (a)CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1 g/L, C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L)),(b)ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> =1,2g/L, C <sub>céfixime</sub> =10 mg/L). ..... | 65 |
| <b>Tableau III- 6:</b> Comparaison des spectres des différents échantillons CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS, polystyrène (PS), ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et du ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....  | 73 |
| <b>Tableau III- 7:</b> Surface spécifique et diamètre des pores du PS, des particules de CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS et de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS. ....   | 73 |
| <b>Tableau III- 8 :</b> Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène. ....   | 79 |
| <b>Tableau III- 9:</b> Valeurs des rendements d'élimination du céfixime à la surface du Polystyrène pour différentes valeurs de pH (C <sub>céfixime</sub> =10 mg/L, C <sub>PS</sub> = 0,5g/L). ....  | 80 |
| <b>Tableau III- 10:</b> Valeurs du rendement d'élimination du céfixime en présence de PS, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS à t = 180 min.....   | 81 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau III- 11:</b> Valeurs du rendement d'élimination du céfixime sous rayonnement de lumière visible à t= 180 min, pour différentes doses en catalyseur. $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , pH (3,5). .....  | 83 |
| <b>Tableau III- 12:</b> Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux d'abattement du céfixime à t = 180 min et temps de demi-réaction pour différentes doses en catalyseur $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}}$ . $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , pH (3,5). ..... | 83 |
| <b>Tableau III- 13:</b> Valeurs du rendement d'élimination du céfixime sous rayonnements de la lumière visible t= 180 min, pour différentes concentrations initiales en céfixime. $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , pH (3,5). .....                                   | 85 |
| <b>Tableau III- 14:</b> Valeurs du taux d'abattement du céfixime sous rayonnement à la lumière visible t= 180 min, pour différentes valeurs de pH ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ ). .....                                | 86 |
| <b>Tableau III- 15:</b> Valeurs du taux d'abattement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible t= 180 min, pour différents rapports massiques $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ . Valeurs de pH= 3,5, $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ . .....                             | 87 |
| <b>Tableau III- 16 :</b> Valeurs du taux d'abattement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible à t= 180 min, en présence du $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . .....             | 89 |
| <b>Tableau III- 17:</b> Valeurs des taux d'abattement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible à t= 180 min, pour différentes concentrations en $\text{H}_2\text{O}_2$ . $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , pH (3,5). .....       | 91 |
| <b>Tableau III- 18:</b> Valeurs des rendements d'élimination du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible, lors des différents cycles. $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , pH (3,5). .....                             | 93 |

# Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I- 1:</b> Présence des antibiotiques dans l'environnement et leur transformation (Yu et al., 2016). .....  | 6  |
| <b>Figure I- 2:</b> Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption (Guo et al., 2019). .....   | 15 |
| <b>Figure I- 3:</b> Procédés d'oxydation avancés. ....   | 19 |
| <b>Figure I- 4:</b> Nombre de publication d'articles lié à la photocatalyse au cours de la dernière décennie et le pourcentage d'articles sur la photocatalyse à la lumière visible (Zhang et al., 2019 b). .... | 22 |
| <b>Figure I- 5:</b> Mécanisme fondamental de la photocatalyse (Irfan et al., 2019). ....   | 24 |
| <b>Figure I- 6:</b> Structure spinelle (Vozniuk et al., 2018). ....  | 29 |
| <b>Figure I- 7:</b> Représentation schématique de la structure spinelle de $ZnCr_2O_4$ (Marinković Stanojević et al., 2007). ....  | 30 |
| <b>Figure I- 8:</b> Représentation schématique de la structure de la $CuCr_2O_4$ (Benrighi et al., 2022): .....  | 31 |
| <br>   |    |
| <b>Figure II- 1:</b> Structure chimique du céfixime. ....  | 40 |
| <b>Figure II- 2:</b> Réacteur photocatalytique. ....   | 41 |
| <b>Figure II- 3:</b> Schéma de la technique de coprécipitation. ....   | 43 |
| <b>Figure II- 4:</b> Particules de polystyrène. ....   | 44 |
| <b>Figure II- 5:</b> Bain ultrasonique WiseClean. ....   | 45 |
| <b>Figure II- 6:</b> Spectre UV-visible d'une solution de concentration 10m/L en céfixime. ....  | 46 |
| <br>   |    |
| <b>Figure III- 1:</b> (a) Diffraction des rayons X de la chromite de cuivre $CuCr_2O_4$ , (b) diffraction des rayons X de la chromite de Zinc $ZnCr_2O_4$ . ....   | 51 |
| <b>Figure III- 2:</b> (a) micrographie MEB du $CuCr_2O_4$ , (b) Spectre d'Energie Dispersive de rayons-X EDX des nanoparticules de $CuCr_2O_4$ . ....  | 52 |
| <b>Figure III- 3:</b> (a) micrographie MEB du $ZnCr_2O_4$ , (b) Spectre d'Energie Dispersive de rayons-X (EDX) des nanoparticules de $ZnCr_2O_4$ . ....  | 52 |
| <b>Figure III- 4:</b> (a) Spectre d'absorption UV/Vis de la $CuCr_2O_4$ , (b) Spectre d'absorption UV/Vis de la $ZnCr_2O_4$ . ....   | 53 |
| <b>Figure III- 5:</b> Représentation de la fonction de "Tauc plot" pour les particules de (a) chromite de cuivre $CuCr_2O_4$ , (b) chromite de zinc $ZnCr_2O_4$ . ....   | 54 |
| <b>Figure III- 6:</b> Spectre IR du (a) $CuCr_2O_4$ , (b) $ZnCr_2O_4$ . ....   | 55 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III- 7:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub><br>pour les nanoparticules de (a)CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....  | 56 |
| <b>Figure III- 8:</b> Point de charge zéro de (a) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (b) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....  | 57 |
| <b>Figure III- 9:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite<br>en céfixime, pour différents procédés.<br>(a) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1g/L,pH (3,5)),<br>(b)ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1,2 g/L, (6,25)).....  | 58 |
| <b>Figure III- 10:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite<br>en céfixime, sous rayonnement de lumière,<br>pour différentes concentrations en catalyseur<br>(a) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, pH (3,5)),<br>(b) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, pH (6)). .....  | 59 |
| <b>Figure III- 11:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en<br>céfixime, sous rayonnement de la lumière visible,<br>pour différentes concentrations<br>initiales en céfixime. (a)CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> =1g/L, pH(3,5)) ,<br>(b)ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> =1,2g/L pH(6)).....  | 62 |
| <b>Figure III- 12:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite<br>en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible,<br>pour différentes valeurs de pH de la solution<br>en présence de (a) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1 g/L, C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L)),<br>(b)ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> =1,2g/L, C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L). ..... | 65 |
| <b>Figure III- 13:</b> Comparaison de l'efficacité photocatalytique des<br>catalyseurs CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sous rayonnement de<br>la lumière visible, pour l'élimination du céfixime,<br>(C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1g/L, C <sub>céfixime</sub> =10mg/L à pH et<br>(C <sub>céfixime</sub> =10mg/L à pH6, C <sub>ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 1,2g/L).....                                 | 66 |
| <b>Figure III- 14:</b> Spectres DRX du PS, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(a) et PS, ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS, ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (b) dans la gamme 10-70° .....  | 68 |
| <b>Figure III- 15 :</b> Images MEB du (a) PS vierge, (b)<br>CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (c) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS, (d) ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (e)ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....   | 69 |
| <b>Figure III- 16:</b> Spectres EDX (a) de CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS et (b)de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS. ....  | 69 |
| <b>Figure III- 17:</b> Spectre d'absorption UV/Vis du CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS et ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS. ....   | 70 |
| <b>Figure III- 18:</b> Représentation de la fonction de "Tauc plot"<br>pour les particules de CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS et ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....  | 71 |
| <b>Figure III- 19 :</b> Spectre FTIR du polystyrène (PS), CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,<br>du CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS, ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....   | 72 |
| <b>Figure III- 20:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> pour<br>les particules de PS, de CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS et de ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....  | 74 |
| <b>Figure III- 21:</b> Point de charge zéro du CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -PS.....   | 75 |
| <b>Figure III- 22:</b> Evolution temporelle de la concentration<br>réduite en céfixime, pour les différents procédés.<br>C <sub>céfixime</sub> = 10 mg/L, C <sub>CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS</sub> = 1g/L, pH 3,5.....  | 76 |
| <b>Figure III- 23:</b> Evolution temporelle du rendement d'élimination<br>du céfixime (C <sub>céfixime</sub> =10mg/L, C <sub>ps</sub> =0,5g/L, pH).....  | 77 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III- 24 :</b> Isotherme d'adsorption du Céfixime sur le polystyrène ( $C_0=10\text{mg/L}$ , $C_{PS}=0,5\text{g/L}$ , $\text{pH}$ , $T=25^\circ\text{C}$ ).....   | 77 |
| <b>Figure III- 25:</b> (a) Modèle de Langmuir pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène,(b) Modèle de Freundlich pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène. ....   | 78 |
| <b>Figure III- 26:</b> Evolution temporelle de la concentration relative résiduelle en céfixime lors de son adsorption à la surface de polystyrène pour différentes valeurs de pH ( $C_{\text{céfixime}} =10 \text{ mg/L}$ , $C_{PS}=0,5\text{g/L}$ ). ....  | 79 |
| <b>Figure III- 27:</b> Évolution temporelle de la concentration réduite résiduelle en céfixime lors de son adsorption à la surface du PS, $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . ....   | 81 |
| <b>Figure III- 28:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de lumière visible, pour différentes concentrations en catalyseur $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . $C_{\text{céfixime}}= 10 \text{ mg/L}$ , $\text{pH} (3,5)$ .....   | 82 |
| <b>Figure III- 29:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible $t= 180 \text{ min}$ , pour différentes concentrations initiales en céfixime. $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , $\text{pH}=3,5$ . ....   | 84 |
| <b>Figure III- 30:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible $t= 180 \text{ min}$ , pour différentes valeurs de pH de la solution ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , $C_{\text{céfixime}}= 10 \text{ mg/L}$ ). ....                                | 85 |
| <b>Figure III- 31:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime sous rayonnement de la lumière visible $t= 180 \text{ min}$ , pour différents rapports massiques $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ . $\text{pH}= 3,5$ , $C_{\text{céfixime}}= 10 \text{ mg/L}$ . ....  | 87 |
| <b>Figure III- 32 :</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous lumière visible en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .....   | 88 |
| <b>Figure III- 33:</b> Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible $t= 180 \text{ min}$ , pour différentes concentrations en $\text{H}_2\text{O}_2$ . $C_{\text{céfixime}}= 10 \text{ mg/L}$ , $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , $\text{pH} (3,5)$ . .... | 90 |
| <b>Figure III- 34:</b> Schéma du mécanisme d'élimination du céfixime par le photocatalyseur .....  | 92 |
| <b>Figure III- 35:</b> Histogramme représentant l'élimination photocatalytique du céfixime en présence de $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ pour différents cycles, sous lumière visible, $t = 180 \text{ min}$ . $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , $\text{pH} (3,5)$ . ....           | 93 |
| <b>Figure III- 36:</b> Elimination du carbone organique total en présence du catalyseur .....  | 94 |



---

# *Introduction Générale*

---

## **Introduction générale**

Notre survie sur terre dépend de trois ressources fondamentales : l'eau, l'air et le sol, trois dons précieux de la nature à l'humanité. Parmi celles-ci, l'eau est la composante la plus importante car elle constitue le milieu de base pour l'origine de la vie. De nos jours, la demande en eau potable est énorme en raison de la croissance exponentielle de la population et de l'industrialisation mondiale. La contamination des eaux souterraines et des eaux de surface est provoquée par les effluents industriels, les médicaments, les engrais, les pesticides (insecticides, herbicides, ...), ainsi que les déchets provenant de divers types d'industries, comme les produits pétrochimiques, pharmaceutiques, etc., et des activités domestiques. Le développement industriel rapide conduit à l'intrusion des eaux usées industrielles, des polluants organiques et inorganiques spécifiques dans les masses d'eau naturelle. En l'absence d'un traitement approprié, ces polluants transportés par les eaux usées présentent une très haute toxicité pour les eaux, les êtres humains et les écosystèmes. Ces effluents industriels constituent donc une menace sérieuse pour l'environnement aquatique en entrant dans la chaîne alimentaire. Des nanoplastiques et microplastiques ont été détectés, récemment, dans diverses espèces telles que les bivalves, les crustacés et les poissons, en outre, des chercheurs ont trouvé des quantités conséquentes de microplastiques dans le lait maternel, ce qui est alarmant pour la santé humaine. Ces dernières années, divers composés pharmaceutiques ont contaminé l'environnement aqueux, y compris les antibiotiques qui ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur utilisation soutenue en médecine humaine et vétérinaire. Ces médicaments ne sont pas biodégradables et leur présence à de faibles concentrations dans l'environnement entraîne le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques, ce qui suscite des préoccupations croissantes. Il est nécessaire de traiter les eaux usées industrielles de manière adéquate et efficace afin de respecter les normes de qualité des rejets avant qu'elles ne soient autorisées à pénétrer dans l'environnement. Des antibiotiques de la famille des bêta-lactamine sont couramment trouvés avec des concentrations de 1 µg/L dans les eaux usées des hôpitaux et dans les stations d'épuration. Pour les éliminer des eaux usées, un certain nombre de procédés est actuellement utilisé, notamment : l'échange d'ions, l'ozonation, les systèmes Fenton ou photo-Fenton, l'adsorption sur charbon actif et l'osmose inverse. Les procédés d'oxydation avancés utilisés dans le traitement des eaux usées pharmaceutiques sont les plus usités, car ils permettent d'obtenir une dégradation oxydative presque complète des polluants, alors que les autres méthodes ne font que les transférer. De nombreux photocatalyseurs semi-

conducteurs de différentes formes et structures ont été étudiés et utilisés en milieu aqueux de manière approfondie. Les photocatalyseurs en suspension présentent une meilleure performance photocatalytique, cependant, la post-séparation de ces derniers est difficile, longue et coûteuse. Pour surmonter ces contraintes, les photocatalyseurs peuvent être utilisés sous forme immobilisée sur différents matériaux de substrats.

Cette thèse a été menée au niveau du Laboratoire des Phénomènes de Transfert de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, USTHB.

Dans ce travail, deux photocatalyseurs de type  $AB_2O_4$  ( $CuCr_2O_4$  et  $ZnCr_2O_4$ ) ont été synthétisés selon un procédé chimique (coprécipitation). Des expériences d'évaluation photocatalytique ont également été menées en vue de dégrader un produit pharmaceutique : le céfixime. Dans le but d'éviter les problèmes d'agglomération et difficultés de récupération des nanoparticules de catalyseurs, ces derniers ont été immobilisés en utilisant le polystyrène comme substrat. La capacité photocatalytique de ces matériaux ( $CuCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ -PS,  $ZnCr_2O_4$ -PS) a été évaluée en étudiant la cinétique de dégradation du céfixime sous rayonnement de lumière visible.

La caractérisation des catalyseurs synthétisés a été effectuée par différentes méthodes physiques (DRX, BET, UV-VIS, MEB) et des mesures chimiques (EDX, FTIR).

La thèse est structurée comme suit :

- le premier chapitre présente un aperçu sur les différents types de pollution de l'eau, les sources de pollution, ainsi que les différentes technologies utilisées pour le traitement de l'eau ;
- le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux de synthèse et de dégradation;
- le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de l'étude paramétrique visant à optimiser les différents paramètres de l'étude de la dégradation photocatalytique du céfixime ainsi que la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs utilisés.

Cette thèse se termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

---

*Chapitre I*  
*Etude Bibliographique*

---

## **CHAPITRE I      ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I. 1. Introduction**

Actuellement, l'humanité vit une crise environnementale qui, au cours des dernières décennies, est devenue un problème important pour son développement futur. Il est bien connu que la demande mondiale d'eau de qualité, que ce soit pour la boisson, l'assainissement, l'irrigation ou l'utilisation industrielle, est en constante augmentation ces dernières années. Le traitement et la réutilisation de l'eau ont suscité de vives inquiétudes. L'un des principaux défis actuels est la gestion des eaux usées industrielles. Cela est dû à l'industrialisation, aux sociétés fortement urbanisées et à l'augmentation de la densité de population. L'urbanisation rapide et l'industrialisation ont accéléré la pollution de l'eau par le rejet de contaminants dans l'environnement. En effet, les industries fabriquent des produits utiles et produisent en même temps des déchets sous forme solide, liquide et gazeux. Les caractéristiques et les quantités des effluents d'eaux usées industrielles rejetés dépendent de l'utilisation quotidienne moyenne de produits et d'eau et varient d'une industrie à l'autre. Les effluents rejetés par les industries contiennent généralement des substances dangereuses et toxiques. Ils se déposent sous forme de sédiments de fond dans l'eau des rivières. Le traitement des eaux usées industrielles est essentiel afin de prévenir la pollution des sources d'eau, de protéger la santé publique contre la propagation des maladies et de garantir que le rejet des effluents d'eaux usées industrielles n'a pas d'effet négatif sur l'environnement.

### **I. 2. Pollution de l'eau**

Il existe de nombreux types de pollution, notamment la pollution de l'eau, la pollution des sols, la pollution sonore et la pollution de l'air (Kumar Reddy et al., 2012). Parmi tous ces types de pollution, la pollution de l'eau est un grave problème qui touche le monde entier, car l'eau est un élément essentiel de la vie humaine (Devarajan et al., 2015). La pollution de l'eau et la dégradation du milieu aquatique par la présence de substances ont des effets indésirables ou altèrent les ressources et causent des dommages à court ou à long terme (FN et al., 2017). Ces substances appelées polluants, peuvent être biodégradables ou biorésistants et provoquer des effets irréversibles sur la santé humaine. De même, les polluants non biodégradables, tels que les plastiques, s'accumulent dans l'environnement au fil du temps, sous forme de micro ou nanoparticules. Ils transportent également les polluants d'un endroit à un autre, causant ainsi des dommages à long terme (Liu et al., 2018).

La pollution de l'eau est causée par les eaux usées industrielles et produits chimiques. Les eaux usées des ménages polluent également gravement l'eau et ont de nombreux effets néfastes sur la vie marine, car celle-ci dépend de la nature de l'eau (Nasir et al., 2020). La pollution de l'eau peut détruire les poissons des lacs, des mers et des cours d'eau, elle peut également provoquer d'autres effets secondaires (Darkhosh et al., 2019).

### **I. 2. 1. Définition d'un polluant**

Le mot polluant désigne une substance qui modifie la qualité de l'environnement par des moyens physiques, chimiques ou biologiques (Kumar Reddy et al., 2012), des dommages à court ou à long terme peuvent être causés par des polluants de différentes natures. Notons que les polluants biodégradables ne causent que de dommages à court terme, tandis que les polluants non biodégradables, qui représentent une majorité, produisent de nouveaux polluants lors de leur dégradation (Seibert et al., 2020) plus nocifs que la molécule mère.

### **I. 2. 2. Différents types de polluants**

Les eaux usées contiennent généralement de nombreuses substances toxiques classées comme polluants organiques et inorganiques.

#### **I. 2. 2. 1. Polluants organiques**

Ce sont des composés carbonés, responsables de la pollution chimique. Leur présence dans l'eau est très préoccupante, car ils ont une longue demi-vie. Ces composés englobent les pesticides, les déchets pharmaceutiques, les teintures, les phénols et de nombreuses autres formes de déchets industriels qui proviennent des eaux usées, des eaux de ruissellement, des activités agricoles et des rejets industriels ;ils posent d'importants problèmes environnementaux en raison de leur persistance et de leur bioaccumulation (Jabbar et al., 2023). Leur voie de transport et leur distribution dans l'environnement sont fortement liées à leurs propriétés physiques et chimiques telles que la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante d'Henry, le coefficient de partage carbone organique-eau. Parmi ces polluants, figurent les polluants organiques persistants qui ont la particularité d'être plus durables, plus mobiles et plus biodisponibles que les autres substances (Seibert et al., 2020). Ils sont également semi-volatils, ce qui leur permet de se déplacer sur de longues distances dans l'atmosphère avant de se déposer (Keawboonchu et al., 2023). Dans cette catégorie de polluants, on retrouve des anciens pesticides et sous-produits chimiques industriels chlorés comme les polychlorobiphényles, les chlordanes, les biphényles polychlorés, polychlorésfuranes et les

dioxines polychlorées interdits d'utilisation ces dernières décennies. (Shen et al., 2018) ont découvert que les polluants organiques persistants pouvaient détruire les cellules en développement chez les enfants.

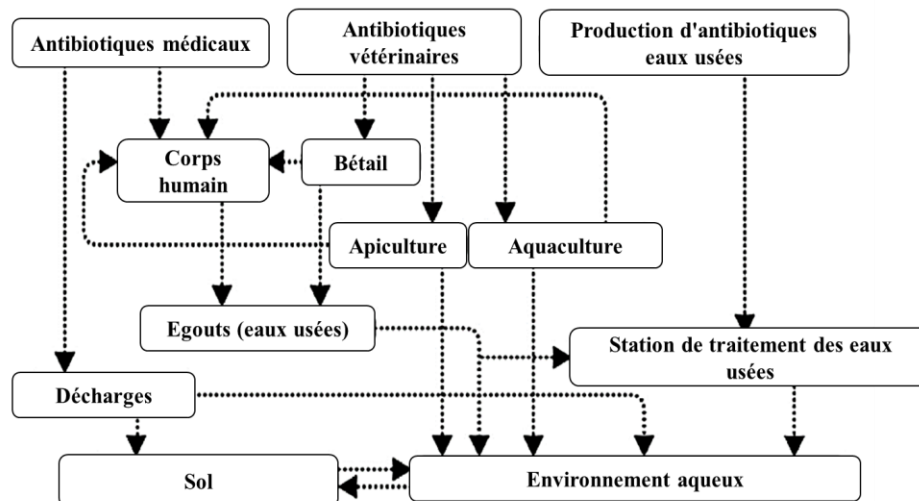
Récemment, des polluants organiques persistants (POPs) tels que les herbicides et les pesticides ont été trouvés à des concentrations relativement élevées dans l'environnement aquatique, avec une augmentation conséquente des niveaux de toxicité (Malakootian et al., 2020), en raison de leurs caractéristiques liposolubles, ils peuvent être bioaccumulés dans le corps humain (Wang et al., 2020). D'autres molécules organiques peuvent être présentes dans l'eau, telles que les produits pharmaceutiques, et les produits cosmétiques, même à de faibles concentrations, ces composés peuvent provoquer des effets indésirables et avoir un impact négatif sur les réserves d'eau potable (Barişçi et al., 2018).

### **I. 2. 2. 1. a. Antibiotiques**

Les antibiotiques sont des composés chimiques qui éradiquent ou inhibent la croissance d'autres micro-organismes. Le premier antibiotique (pénicilline) a été découvert en 1929 par le biologiste britannique "Fleming". La plupart de ces substances ont une origine bactérienne, mais elles peuvent aussi être semi-synthétiques ou totalement synthétiques (Lu et al., 2020). La découverte des antibiotiques a eu des effets révolutionnaires sur la médecine humaine et vétérinaire (Guo et al., 2019).

Cependant, avec leur utilisation intensive chez les êtres humains et les animaux, certaines eaux usées pharmaceutiques contenant des antibiotiques affectent le milieu de vie des gens et persistent (Guo et al., 2019), en s'accumulant dans l'environnement par un cycle vicieux complexe de transformation et de bioaccumulation, ce qui représente un problème sérieux dans le traitement des eaux usées, car ils ne sont pas facilement dégradables (Shen et al., 2018).

La présence de ces composés dans l'eau, tels que le céfixime (CFX), peut causer de nombreux problèmes dans les ressources en eau, ce qui est très préoccupant pour l'humanité (Shen et al., 2018). La **Figure I-1** montre la présence d'antibiotiques dans l'environnement et leur transformation.



**Figure I- 1:** Présence des antibiotiques dans l'environnement et leur transformation (Yu et al., 2016).

### I. 2. 2. 1. b. Pesticides

Les pesticides sont la principale source non ponctuelle de produits chimiques introduits dans l'environnement. De nombreux travaux ont été publiés sur l'élimination de différentes formes de pesticides, notamment les herbicides, les insecticides, les fongicides, les rodenticides et les nématicides (Mora et al., 2018; El-Shafai et al., 2019; Veerakumar et al., 2021; Hazaraimi et al., 2022). La majorité des pesticides organiques actuellement utilisés est une pollution de l'environnement (Veerakumar et al., 2021), les pesticides synthétiques présentent une variété de structures chimiques complexes, mais la plupart d'entre elles peuvent être ramenées à des structures aliphatiques, alicycliques et aromatiques relativement simples (Hazaraimi et al., 2022). Ces structures de base portent une variété d'halogènes, amino, nitro, d'hydroxyles de carboxyles et de phosphore. Les pesticides peuvent être classés sous forme de familles, en organochlorés (OC), organophosphorés, carbamates et urées substituées.

### I. 2. 2. 1. c. Colorants

Les colorants sont des matériaux importants, largement utilisés à des fins domestiques et industrielles. Depuis l'invention des colorants synthétiques en 1856, de nombreuses formes de colorants sont disponibles (Tayebee et al., 2020). Les principaux consommateurs de colorants sont le textile, les teintures, le papier, la pâte à papier, les tanneries et les industries de la peinture (Prabakar et al., 2018). Par conséquent, les effluents de ces industries ainsi que ceux des usines qui fabriquent ces colorants représentent une grande source de pollution de l'eau et de l'environnement (Prabakar et al., 2018). Ainsi, l'élimination de ces polluants organiques est

devenue importante pour l'environnement car une petite quantité de colorant peut être cancérigène et affecter les plantes aquatiques en empêchant la transmission de la lumière du soleil à travers l'eau. En outre, il est assez difficile de dégrader la plupart des colorants synthétiques (ioniques ou anioniques), en raison de leur structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus stables (Bilal et al., 2022).

### **I. 2. 2. 2. Polluants inorganiques**

La plupart des polluants inorganiques existent naturellement dans l'environnement, mais en raison de l'augmentation des activités anthropogéniques telles que les activités minières, industrielles et agricoles, leur concentration dans l'environnement a augmenté considérablement (Tripathi et al., 2007 a). Ils comprennent les nutriments, les sédiments, les métaux lourds et les déchets industriels. La majeure partie des polluants inorganiques sont non dégradables et ont tendance à se bioaccumuler, représentant une menace sérieuse même à de très faibles concentrations (Jun et al., 2022).

#### **I. 2. 2. 2. a. Métaux lourds**

Les métaux lourds sont des éléments dont le poids atomique est compris entre 63,5 et 200,6 (Arora, 2019). Ce sont des polluants très dangereux (Zhang et al., 2019 a), les plus courants présents dans les eaux usées industrielles sont le plomb, le chrome, le mercure, l'uranium, le sélénium, le zinc, l'arsenic, le cadmium, l'argent, l'or et le nickel. Ils peuvent affecter directement ou indirectement les rivières, les lacs et les océans, en fonction de leur source (Prabakar et al., 2018). Notons que les métaux lourds peuvent provenir de diverses sources, notamment la tannerie, la galvanoplastie, le textile, les engrais, les pesticides, la transformation des métaux et le secteur minier. La plupart d'entre eux sont non biodégradables, hautement toxiques et cancérigènes par nature (Prabakar et al., 2018). Les ions des métaux lourds sont un problème très grave dans le monde, car ils sont non dégradables, très toxiques et peuvent causer des problèmes et des maladies graves (Zhang et al., 2019 a). Les principales menaces pour la santé humaine liées aux métaux lourds sont l'exposition au plomb, au cadmium, au mercure, au chrome IV et à l'arsenic. Ces métaux ont été largement étudiés et leurs effets sur la santé humaine sont régulièrement examinés par des organismes internationaux tels que l'OMS (Tripathi et al., 2007 b; Zhang et al., 2015; Vasseghian et al., 2022). L'exposition chronique aux métaux lourds peut entraîner plusieurs maladies dégénératives et augmenter le risque de certains cancers (Sarker et al., 2022). Il existe de nombreux autres métaux lourds qui peuvent causer de nombreuses maladies chez les êtres humains, comme le mercure qui peut

provoquer des douleurs thoraciques et des problèmes rénaux et pulmonaires ainsi que (Arora, 2019). Le chrome peut causer des problèmes de peau et des cancers. De même, le nickel peut causer des problèmes rénaux et pulmonaires, ainsi que de nombreux problèmes de peau. Le cobalt peut provoquer des problèmes rénaux, des diarrhées, des vomissements, des nausées et de l'asthme (Vasseghian et al., 2022). L'hypertension artérielle, la destruction des globules rouges et les problèmes de tissus testiculaires peuvent être causées par des ions de métaux lourds comme le cadmium (Sarker et al., 2022) .

#### **I. 2. 2. 2. b. Nitrates et les phosphates (les nutriments)**

Le phosphate et l'azote sont des éléments nutritifs essentiels à la croissance des plantes. Ils sont utilisés comme engrais dans l'agriculture moderne (Wang et al., 2023 b). Cependant, la présence en excès des anions  $\text{NO}_3^-$  (nitrate),  $\text{NO}_2^-$  (nitrite) et  $\text{PO}_4^{3-}$  (phosphate) dans les eaux naturelles, telles que les rivières, les lacs et les océans, peut entraîner une grave dégradation de la qualité de l'eau. Ces nutriments sont principalement rejetés par les eaux usées domestiques, l'industrie agroalimentaire et les rejets industriels (Meng et al., 2023). Bien que les valeurs extrêmes de présence des nitrates dans les sources d'eaux souterraines dépassent la limite de l'OMS de 10 mg/L, les eaux de surface ont tendance à avoir de faibles concentrations de nutriments, malgré les taux élevés d'utilisation de nitrates sous forme d'engrais (Wang et al., 2023 b). Cela peut s'expliquer par la forte solubilité de ces éléments dans l'eau, qui entraîne le développement excessif de plantes aquatiques, ce qui réduit l'oxygène dissous et rend l'environnement toxique pour les espèces marines, perturbant ainsi l'équilibre écologique. Il a été constaté que le nitrate supplémentaire dans l'eau potable peut causer des maladies infectieuses, divers cancers, y compris le diabète et le syndrome du bébé bleu (méthémoglobinémie) (Meng et al., 2023). Il est donc essentiel d'éliminer les nitrates et les phosphates des eaux contaminées ou des eaux usées et de réduire leur concentration à un niveau acceptable de 2,6 mg/L pour le  $\text{PO}_4^{3-}$ , à une concentration inférieure à 11 mg/L pour le  $\text{NO}_3^-$  et à une valeur égale à 0,03 mg/L pour le  $\text{NO}_2^-$  (Li et al., 2016 b).

#### **I. 3. Effluents des industries**

Les effluents industriels représentent la grande majorité des rejets d'eau (Shubha et al., 2023) d'où la nécessité d'y porter une attention particulière afin d'éviter la pollution des eaux souterraines et de l'environnement.

### **I. 3. 1. Effluents de l'industrie pétrochimique**

Aujourd'hui, les complexes pétrochimiques sont identifiés comme d'importantes sources d'émission de polluants inorganiques et organiques (Sharma, 2017). Des contaminants organiques tels que les composés organiques volatils (COV), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les biphényles polychlorés (PCB), ont été détectés dans l'environnement entourant les complexes pétrochimiques et les raffineries de pétrole (Thakur et al., 2019; Zhu et al., 2020). Des éléments traces, comme l'arsenic (As), le chrome (Cr) et le nickel (Ni), peuvent être libérés dans l'air par ces installations, la plupart de ces polluants étant potentiellement toxiques (Thakur et al., 2019). Le secteur de la pétrochimie est un segment majeur de l'industrie manufacturière car il a de nombreux liens avec d'autres secteurs économiques (Sharma, 2017). Les produits pétrochimiques sont utilisés dans de nombreuses industries, notamment l'alimentation, la pharmacie, l'agriculture et technologie (Sharma, 2017). Les produits pétroliers sont principalement classés en trois groupes: les aromatiques, les oléfines et le gaz synthétique (Sharma, 2017). Les aromatiques sont principalement utilisées pour la production de plastiques et de fibres synthétiques, de détergents synthétiques, etc. Les oléfines sont considérées comme la principale source de préparation des produits chimiques industriels. Les gaz synthétiques sont généralement destinés à la production de méthanol et d'ammoniac. Ces produits chimiques peuvent être aussi utilisés pour fabriquer des engrais, des polymères, des solvants, des colorants, des pesticides, des détergents, des cosmétiques, des médicaments etc. Bien que les produits pétrochimiques fournissent d'innombrables produits utiles, ils peuvent également nuire à la santé des êtres vivants (Keawboonchu et al., 2023).

Il est important de noter que l'industrie pétrochimique est responsable de la fabrication de nombreux objets que nous utilisons tous les jours (Sharma, 2017). L'eau est la principale ressource utilisée dans l'industrie pétrochimique dans le cadre de ses différentes activités. Les eaux usées rejetées sont susceptibles de contenir, du benzène, du toluène, des phénols, de l'ammoniac, des plastiques, des substances tensioactives et d'autres produits chimiques (Keawboonchu et al., 2023), la plupart d'entre eux, présents dans les effluents, s'accumulent dans les masses d'eau, entraînant une pollution qui peut être fatale pour la vie aquatique et humaine (Jafarinejad et al., 2019).

### **I. 3. 2. Effluents de l'industrie plastique**

L'industrie plastique est essentielle pour la vie de l'être humain, mais les rejets d'effluents d'eaux usées représentent un problème majeur. Ces effluents entraînent des émissions d'odeurs

désagréables, une détérioration de la qualité des eaux de surface et souterraines, l'empoisonnement des sols, ce qui affecte indirectement ou directement la vie aquatique et la santé humaine (Wang et al., 2023 a). Les matières plastiques sont très préoccupantes pour l'environnement en raison de leur accumulation et de leur résistance à la dégradation (Liu et al., 2018), plusieurs effets dangereux et nuisibles sur l'environnement marin sont causés par ce type de pollution. Le plastique est l'élément le plus communément trouvé dans l'océan (Liu et al., 2018; Wan et al., 2019). Il est nocif pour l'environnement car il ne se décompose pas facilement et est souvent considéré comme une nourriture pour les animaux marins. Les méthodes actuellement utilisées pour traiter les déchets plastiques comprennent le recyclage, la mise en décharge, l'incinération, la dégradation microbienne et la conversion en matériaux utiles (Wang et al., 2023 a). Chaque stratégie a ses propres limites, il est donc nécessaire d'explorer la meilleure option possible pour la gestion des déchets plastiques. Dans l'océan, les polluants organiques sont présents en concentrations élevées dans les particules de plastique (Liu et al., 2018). Les produits chimiques toxiques que l'on retrouve dans les débris de plastique des océans comprennent le nonylphénol (NP), les biphényles polychlorés (PCB), les pesticides organiques tels que le bisphénol A, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les diphényles polybromés souvent adsorbés à la surface des plastiques rejetés (Fang et al., 2019).

### **I. 3. 3. Effluents de l'industrie pharmaceutique**

Les eaux usées de l'industrie pharmaceutique proviennent généralement de la production ou de la formulation des médicaments. Les produits pharmaceutiques sont des composés naturels ou synthétiques qui sont largement utilisés de nos jours pour traiter les effets indésirables sur la santé humaine et animale (Melki et al., 2021). L'utilisation vétérinaire des produits pharmaceutiques présente des moyennes de consommation identiques ou plus élevées que celles de l'homme, principalement pour maintenir les animaux en bonne santé et assurer la sécurité des ventes sur le marché (Shen et al., 2018). Les divers groupes de composés pharmaceutiques peuvent être classés selon leurs propriétés physiques et chimiques, la nature polaire (Kıdak et al., 2018) des produits pharmaceutiques entraîne des propriétés de sorption très limitées (Devarajan et al., 2015; Kıdak et al., 2018), par conséquent, du fait de leur faible capacité à être absorbés, ils ont une forte persistance biologique et chimique et peuvent passer sans traitement dans les stations d'épuration classiques (Chowdhury et al., 2020). Le niveau de pollution des eaux usées varie en fonction de la taille de l'industrie et du procédé de fabrication. La synthèse des médicaments est généralement un processus à forte intensité chimique, qui

conduit à la génération de grandes quantités d'eaux usées contenant des polluants toxiques et difficiles à éliminer (Shen et al., 2018). Ces polluants comprennent généralement des solvants organiques, des catalyseurs, des additifs, des réactifs, des produits de soins personnels, des produits intermédiaires et des résidus pharmaceutiques actifs, ce qui fait que les eaux usées issues de la production de médicaments sont complexes et difficiles à épurer (Devarajan et al., 2015).

#### **I. 4. Technologies de traitement de l'eau**

##### **I. 4. 1. Technologies conventionnelles**

De nos jours, les rejets industriels sont en constante augmentation, ce qui entraîne la présence de grandes quantités de polluants dans l'eau (Das et al., 2020), d'où la nécessité de développer les technologies conventionnelles. Ces technologies regroupent la sédimentation, l'adsorption, la filtration, l'oxydation par UV, etc.

##### **I. 4. 1. 1. Coagulation/ floculation**

C'est l'un des procédés les plus matures et les plus efficaces pour éliminer la plupart des colloïdes dans les eaux usées huileuses. Il consiste à former des floccs à partir de matières colloïdales en ajoutant des coagulants. Généralement, la coagulation et la floculation sont utilisées dans la plupart des usines de traitement de l'eau, des eaux usées et des stations d'épuration. L'objectif de ces procédés est d'améliorer la séparation des espèces particulières (Shammas, 2005).

##### **I. 4. 1. 1. a. Coagulation**

La coagulation est généralement réalisée par l'ajout de coagulants inorganiques, tels que l'aluminium ou le fer, et/ou de polymères organiques synthétiques communément appelés poly-électrolytes. Le coagulant permet aux matières colloïdales dans l'eau de se rassembler en petits agrégats appelés "floccs". Ces floccs agglomèrent ensuite les matières en suspension. La coagulation est un procédé efficace pour éliminer la turbidité de l'eau potable (Shammas, 2005).

##### **I. 4. 1. 1. b. Floculation**

La floculation est le processus par lequel les particules déstabilisées ou des particules formées à la suite d'une déstabilisation, sont amenées à s'assembler, à entrer en contact et à former ainsi de gros agglomérats. Cependant, certains flocculants à faible solubilité peuvent également former des floccs de grande taille. Il faut noter que l'efficacité du traitement par la

coagulation/floculation dépend dans une large mesure des paramètres opératoires, notamment le dosage de coagulant/floculant, le pH, la concentration initiale, la température et le type de coagulants/floculants (Shammas, 2005).

#### **I. 4. 1. 2. Sédimentation**

C'est un procédé de séparation solide-liquide, dans lequel les particules se déposent sous l'action de la gravité. Les particules dont la densité est supérieure à celle de l'eau se déposent au fond du réservoir de sédimentation, ce qui facilite la récupération de l'eau décantée (Li et al., 2023).

La sédimentation a été largement utilisée pour le traitement des eaux dans de petites cuves de stockage d'eau ou des bassins de sédimentation. L'efficacité de ce procédé, et plus précisément les bassins de sédimentation, est fortement influencée par des paramètres tels que l'écoulement induit par la densité, la sédimentation par gravité, la floculation et l'épaississement. Cependant, ce processus présente l'inconvénient de ne pouvoir décanter les particules possédant une grande densité.

#### **I. 4. 1. 3. Filtration**

Ce procédé consiste à éliminer les contaminants contenus dans l'eau principalement par l'action physique. Lorsque l'eau contaminée traverse le filtre composé d'un lit garni d'un milieu granulaire tel que le sable, les solides en suspension, les éléments chimiques, les agents pathogènes ou d'autres matières contenues dans cette eau peuvent être retenus sur le filtre. Il faut noter que les particules retenues sont considérablement plus petites que la taille des grains composant le filtre. Cependant, ce processus basé sur l'utilisation de filtre ne peut pas éliminer toute la charge de contaminant contenue dans l'eau, il permet seulement sa réduction (Cescon et al., 2020).

#### **I. 4. 1. 4. Adsorption**

Le terme d'adsorption désigne la tendance des molécules en phase fluide (adsorbat) à adhérer à la surface du solide connu sous le nom d'adsorbant, elle a été utilisée dans la majorité des systèmes physiques, biologiques et chimiques (Naghypour et al., 2020). Elle est considérée comme étant un procédé adapté au traitement des eaux usées en raison de ses caractéristiques de rentabilité, souplesse d'utilisation, faible consommation d'énergie ainsi que sa simplicité. Cependant, la rentabilité de cette technologie est souvent affectée par les polluants traités, l'adsorbant utilisé, les conditions atmosphériques et expérimentales (pH, concentration en

polluants, etc.) (Naghypour et al., 2020). Les procédés d'adsorption sont largement utilisés dans l'industrie pour éliminer les contaminants organiques (Cheng et al., 2020).

L'étude de cette technologie a été appliquée à l'élimination des antibiotiques de façon approfondie ces dernières décennies (Li et al., 2018; Hasanzadeh et al., 2020; Nguyen et al., 2020). Guo et al., 2019 ont étudié la sorption de la tétracycline, un antibiotique polaire et ionisable, sur trois types de microplastiques : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS) en mode batch. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption de la tétracycline sur les microplastiques a été significativement influencée par le pH et la matière organique dissoute. De même Li et al., 2018 ont examiné l'adsorption de 5 antibiotiques (sulfadiazine (SDZ), amoxicilline (AMX), tétracycline (TC), ciprofloxacine (CIP) et triméthoprim (TMP)). Le triméthoprim (TMP) a été adsorbé sur 5 types de microplastiques : (le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le polypropylène (PP), le polyamide (PA) et le chlorure de polyvinyle (PVC) dans les systèmes d'eau douce et d'eau de mer. Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption de l'antibiotique diffère d'un microplastique à un autre, dans l'eau douce, la capacité d'adsorption dans l'eau de mer a diminué de manière significative et aucune adsorption n'a été observée pour le CIP et l'AMX. Naghypoour et al., 2020 ont utilisés un charbon actif préparé à partir des pommes de pin, ce procédé a été utilisé pour éliminer le céfixime (CFX) en solution aqueuse. L'influence de certains paramètres opératoires a été évaluée. Après un temps de contact de 90 minutes, un rendement d'élimination de 92% a été obtenu. Au vu des résultats obtenus, ils ont conclu que les particules de polyamide pouvaient servir de vecteurs d'antibiotiques dans l'environnement aquatique. Ces études ont révélé que l'adsorption continue à être une méthode efficace pour éliminer les antibiotiques des effluents aqueux. Contrairement à certains procédés mentionnés précédemment, l'adsorption peut être appliquée aux eaux contenant des niveaux élevés de matière organique ou des concentrations élevées d'antibiotiques. En outre, comparée aux méthodes conventionnelles de séparation, les avantages de ce procédé comprennent, la réduction des boues chimiques et/ou biologiques, le potentiel de régénération des adsorbants, l'absence de nécessité d'ajouter d'éléments nutritifs et la possibilité de récupérer la matière adsorbée à la fin du processus.

Cependant, dans ce procédé, seul le transfert du contaminant de la phase liquide à la phase solide se produit, créant un nouveau résidu solide dans lequel le contaminant est concentré, d'où l'utilité de traiter ce résidu solide ultérieurement. A cet égard, les chercheurs se sont retournés vers les procédés d'oxydation avancés.

#### **I. 4. 1. 4. a. Modes d'adsorption**

##### *i) Adsorption physique*

L'adsorption physique est produite principalement par les forces de van der Waals et les forces électrostatiques entre les molécules d'adsorbat et les atomes qui composent la surface de l'adsorbant. Il s'agit d'un processus réversible qui se produit sans modification de la structure moléculaire, par conséquent, la molécule adsorbée physiquement est libre de se déplacer à l'intérieur de l'interface. L'adsorption physique se caractérise par une énergie d'adsorption relativement faible, allant de 10 à 40 kJ/mole (Crini et al., 2008).

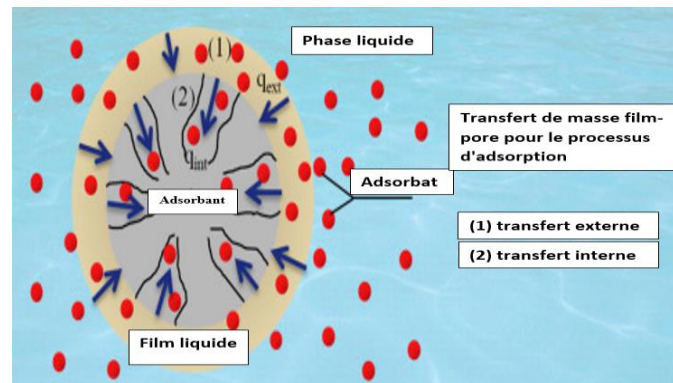
##### *ii) Adsorption chimique*

L'adsorption chimique est caractérisée par une interaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant, impliquant un échange d'électrons entre les sites de surface et les molécules de soluté. Par conséquent, Les composés chimiquement adsorbés ne sont pas libres de se déplacer sur la surface ou à l'intérieur de l'interface. L'adsorption chimique se caractérise par une forte énergie d'adsorption, entre 20 et 400 kJ/mole (Crini et al., 2008).

#### **I. 4. 1. 4. b. Différentes étapes de l'adsorption**

Le mécanisme d'adsorption peut s'expliquer par les forces physiques et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les polluants s'accumulent sur la surface de l'adsorbant (**Figure I-2**) en raison des forces physiques telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes, la polarité et l'interaction  $\pi$ - $\pi$ . Par conséquent, l'adsorption est principalement contrôlée par des forces physiques, tandis que dans certains cas elle est contrôlée par la chimisorption, où le phénomène est basé sur le partage d'électrons entre la surface de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat, ce qui entraîne des liaisons chimiques fortes. De façon générale le procédé d'adsorption en tant que technologie de dépollution de l'eau peut se résumer aux étapes suivantes (Guo et al., 2019):

1. déplacement de l'adsorbat du fluide vers la couche limite ;
2. diffusion à travers la couche limite (transfert externe) ;
3. diffusion de l'adsorbat vers les sites actifs (transfert interne) ;
4. Adsorption et interaction entre l'adsorbat et la structure poreuse selon la nature des forces en jeu.



**Figure I- 2:** Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption (Guo et al., 2019).

#### I. 4. 1. 4. c. Caractéristiques des matériaux adsorbants

Différents types de solides sont utilisés comme adsorbants dans le procédé d'adsorption pour éliminer les composés polluants de l'eau. Le choix de l'adsorbant est souvent basé sur ses propriétés suivantes :

- **Porosité de l'adsorbant**

La porosité d'un adsorbant est une propriété importante qui influe directement sur l'efficacité de l'adsorption. En effet, elle permet de décrire de la structure interne du matériau poreux, qui est un facteur clé de l'adsorption. La plupart des adsorbants sont constitués d'un ensemble de pores de différentes tailles (Wankat, 1991).

- **Surface spécifique**

La surface spécifique de l'adsorbant est le rapport entre la surface disponible et sa masse. L'adsorption étant un phénomène qui se déroule à la surface de l'adsorbant, une grande surface spécifique est préférable pour fournir une grande capacité d'adsorption (Wankat, 1991).

- **La polarité**

La polarité de l'adsorbant est une propriété basée sur l'affinité de l'adsorbant avec les substances polaires telles que l'eau. Les adsorbants polaires sont dits "hydrophiles" et ont une affinité pour l'eau. Les adsorbants non polaires sont dits "hydrophobes" et ont une affinité pour les substances non polaires (Miller et al., 2007; Liu et al., 2018).

#### I. 4. 1. 4. d. Les différents adsorbants utilisés dans le procédé d'adsorption

L'adsorption est un procédé qui repose sur l'utilisation d'adsorbants. L'efficacité de ce phénomène ne dépend non seulement des composés contaminants, mais aussi des propriétés

des adsorbants. Un certain nombre de matériaux poreux ont été développés pour l'adsorption de contaminants organiques et inorganiques, notamment les matériaux à base de carbone, les matériaux contenant l'oxygène, les polymères organiques et les composites (Suhass et al., 2016).

Les propriétés des adsorbants les plus importantes pour l'efficacité de l'adsorption sont la surface, la porosité et le diamètre des pores.

Les adsorbants les plus couramment utilisés sont :

- **le charbon actif**

Le charbon actif est un adsorbant ancien et polyvalent, il peut être produit partir de divers matériaux, tels que le bois, le charbon, le lignite, les coquilles de noix de coco, etc., par carbonisation suivie d'une activation, a surface spécifique peut atteindre 1500 m<sup>2</sup>/g. Le charbon actif a une grande capacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau idéal pour l'élimination des contaminants. Il est notamment utilisé pour éliminer les antibiotiques, les vapeurs organiques, les colorants et les contaminants des eaux usées (Yu et al., 2016; Hasanzadeh et al., 2020). Les avantages du charbon actif comprennent son faible coût, son temps de contact court, sa porosité élevée et sa grande surface spécifique.

- **l'alumine activée**

L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles. Sa surface spécifique est comprise entre 200 et 300 m<sup>2</sup>/g. Elle a une capacité d'adsorption élevée pour la vapeur d'eau, ce qui en fait un matériau idéal pour la déshydratation des gaz et des liquides. Elle est également utilisée pour l'élimination des espèces polluantes de l'eau, notamment des antibiotiques (Nguyen et al., 2020). L'alumine activée peut être réactivée pour être réutilisée. Nguyen et al., 2020 ont étudié l'élimination de l'antibiotique Ciprofloxacine (CFX) sur des nanoparticules d'alumine synthétisées et modifiées en surface par un polyanion (PMNA). Ils ont obtenu un taux d'élimination de CFX de 97,8% dans les conditions optimisées de pH, de temps de contact et de dose en l'adsorbant. La cinétique d'adsorption du CFX était de pseudo-second ordre. L'efficacité de l'élimination du CFX dans un échantillon d'eau usée d'un hôpital en utilisant les nanoparticules de PMNA a atteint plus de 75%.

- **la silice activée**

La silice activée est un matériau poreux et non cristallin, préparé à partir d'un gel précipité par traitement acide d'une solution de silicate de sodium (Zhang et al., 2022). Elle est considérée comme un bon adsorbant, et est principalement utilisée pour la déshydratation de l'air et des liquides et la purification des hydrocarbures et l'élimination des antibiotiques (Kakavandi et al., 2021).

- **adsorbants polymériques**

Les adsorbants polymériques sont des matériaux qui ont été développés pour la première fois dans les années 1960. Ils sont fabriqués à partir de molécules de polymère, qui peuvent être synthétisées de différentes manières. Les adsorbants polymériques présentent de nombreuses propriétés intéressantes pour l'élimination des polluants, notamment une grande capacité d'adsorption, une grande stabilité et une bonne rentabilité. Ils sont également facilement régénérables (Li et al., 2018; Pang et al., 2021). Les adsorbants polymériques ont été utilisés pour l'élimination de divers polluants, organiques et inorganiques, à partir d'eaux usées industrielles ou naturelles. Ils sont particulièrement efficaces pour l'élimination des antibiotiques, qui sont des polluants de plus en plus préoccupants (Li et al., 2018; Fang et al., 2019; Guo et al., 2020). Guo et al., 2019 ont étudié la sorption du sulfaméthoxazole (SMX), un antibiotique, sur six types de microplastiques : polyamide (PA), polyéthylène (PE), polyéthylène téréphtalate (PET), polystyrène (PS), chlorure de polyvinyle (PVC) et polypropylène (PP). Les résultats obtenus ont montré que les capacités d'adsorption du SMX par les microplastiques étaient de 0,27mg/g ; 0,32mg/g ; 0,34mg/g ; 0,36mg/g ; 0,44mg/g ; 2,36mg/g, pour le PET, PS, PE, PVC, PP et PA respectivement.

#### **I. 4. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption en monocouche de type I**

Les modèles d'isotherme d'adsorption permettent d'évaluer la capacité d'adsorption maximale en adsorbat à l'équilibre à la surface de l'adsorbant, (Mourid et al., 2021), les modèles de Langmuir et Freundlich peuvent être appliqués en tenant compte de certaines hypothèses.

Le modèle de Langmuir s'exprime selon l'expression suivante :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_L C}{1+k_L C} \quad (\text{I-1})$$

Où:

$q_m$  (moles/g) représente la capacité d'adsorption maximale par gramme d'adsorbant et  $K_L$  (L/ mole) est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.

La constante adimensionnelle ( $R_L$ ), correspondant au facteur de séparation est déterminée par l'équation. **(I-2)** :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(I-2)}$$

La valeur  $R_L$  indique si l'adsorption est favorable ( $0 < R_L < 1$ ) ou défavorable ( $R_L > 1$ ), irréversible ( $R_L = 0$ ) ou linéaire ( $R_L = 1$ ) en utilisant  $K_L$  et la concentration initiale ( $C_0$ ) en mg/L d'adsorbat en solution.

Le modèle de Freundlich s'exprime à travers l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(I-3)}$$

Où:

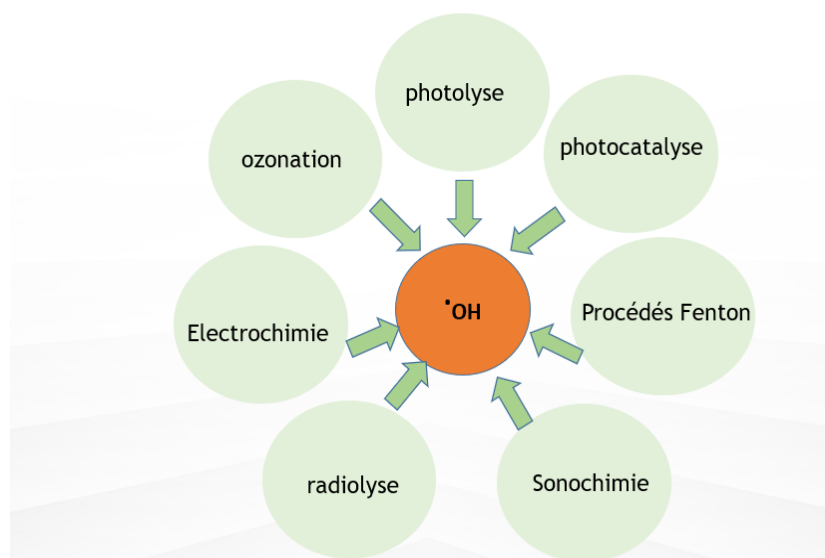
$q_e$  représente la quantité d'adsorbat (mol/g) adsorbée à l'équilibre,  $C_e$  représente la concentration de la solution à l'équilibre (mol/g),  $K_F$  est la capacité d'adsorption (mol/ L) de l'adsorbant, et  $1/n$  se rapporte à l'intensité d'adsorption.

#### I. 4. 3. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

Les technologies d'oxydation avancées (AOPs) sont des méthodes plus efficaces et respectueuses de l'environnement que les méthodes oxydatives classiques pour le traitement de l'eau. Elles génèrent des radicaux hydroxyle ( $HO^\bullet$ ) à température ambiante et à pression atmosphérique (Malakootian et al., 2020).

Les radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) sont des oxydants très puissants et non sélectifs, ils réagissent rapidement avec presque tous les composés organiques riches en électrons. Les produits de décomposition sont  $CO_2$ ,  $H_2O$  et sels minéraux (Kidak et al., 2018). Le traitement des eaux par des procédés d'oxydation avancés nécessite la présence de radicaux hydroxyle pour oxyder les polluants organiques. Les (POAs) sont utilisés pour la minéralisation des polluants organiques et des ions métalliques toxiques (Pang et al., 2021).

Récemment, l'élimination des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancés, est apparue comme une technique prometteuse pour la minéralisation des polluants organiques et des ions métalliques toxiques (Melki et al., 2021). La **Figure I-3** montre un schéma de certains procédés d'oxydation appliqués dans le traitement de l'eau.



**Figure I- 3:**Procédés d'oxydation avancés.

#### **I. 4. 3. 1. Ozonation**

L'ozonation est une technologie d'oxydation avancée qui utilise l'ozone comme oxydant. L'ozone est un gaz incolore, avec une odeur piquante, il est utilisé depuis longtemps comme oxydant et désinfectant dans le traitement de l'eau. En tant qu'oxydant, l'ozone est très sélectif et attaque principalement les groupes fonctionnels riches en électrons comme les doubles liaisons. Il est donc efficace pour la décomposition des polluants organiques, tels que les produits pharmaceutiques solubles dans l'eau. L'ozonation peut être utilisée comme méthode d'oxydation unique ou comme étape de peroxydation et/ou de désinfection avant d'autres traitements (Kıdak et al., 2018). Elle est notamment utilisée pour la décoloration des eaux usées, la désinfection de l'eau potable et la destruction des micro-organismes pathogènes.

La conversion et la minéralisation des polluants par ozonation sont affectées par divers paramètres, tels que le pH, la dose d'ozone et la température (Kıdak et al., 2018), cependant, elle présente quelques inconvénients, notamment sa courte durée de vie, qui rend la méthode coûteuse. De plus, la forte demande en énergie de l'ozonation pourrait être un inconvénient potentiel pour des applications élargies à d'autres domaines.

#### **I. 4. 3. 2. Photolyse directe**

Cette technologie est basée sur l'utilisation de la lumière pour dégrader les polluants en sous-produits inoffensifs. L'équation (I-4) représente la réaction de photolyse d'un polluant organique.



Quand une molécule absorbe de la lumière, elle passe à un état excité (Patil et al., 2022), cet état excité est un meilleur agent oxydant et réducteur que l'état fondamental. Le transfert d'électrons entre l'état excité et le milieu de contact (eau, oxygène) peut générer des espèces hautement réactives, telles que les  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Ces espèces sont capables d'oxyder une grande variété de polluants (Tayeb et al., 2020). Certains composés organiques peuvent être dégradés par la photolyse seule, bien que d'autres nécessitent l'ajout d'espèces chimiques telles que le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles. Ces radicaux facilitent le processus de dégradation (Chowdhury et al., 2020).

#### **I. 4. 3. 3. Photolyse (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

La photolyse UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un procédé qui utilise la combinaison de la lumière ultraviolette (UV) et du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour dégrader les polluants organiques. La lumière UV excite les molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui entraîne la rupture de la liaison O-O et la formation de radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants qui peuvent oxyder une grande variété de polluants organiques, y compris les antibiotiques (Dolar et al., 2013; Remucal et al., 2016).

#### **I. 4. 3. 4. Procédés Fenton**

La réaction de Fenton a été découverte par le chercheur "Henry John Horstman Fenton" (Fenton, 1894). Elle est basée sur un simple mélange de deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'ion métallique ( $\text{Fe}^{2+}$ ), qui produit des espèces hautement actives et oxydantes  $\text{HO}^\bullet$  (Vaya et al., 2020). La réaction de Fenton a été efficacement utilisée dans le processus de traitement des eaux usées pour l'élimination de nombreux composés organiques et produits dangereux, tels que les pesticides, les solvants, les métaux lourds et les micropolluants organiques (Homem et al., 2011; Clarizia et al., 2017; Malakootian et al., 2020; Vaya et al., 2020).

#### **I. 4. 3. 5. Procédé électrochimique**

Le procédé d'oxydation avancé électrochimique est basé sur l'oxydation anodique, où l'oxydation du polluant organique peut se produire directement sur l'anode par le transfert d'électrons (Malakootian et al., 2020). Les polluants sont d'abord adsorbés sur la surface de l'anode, puis détruits par l'échange anodique d'électrons ou indirectement par le radical ( $\text{HO}^\bullet$ ) à la surface de l'anode. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques constituent une

catégorie encourageante de procédés d'oxydation avancés (AOPs). La méthode électrochimique est apparue comme une option attrayante pour l'élimination des produits organiques tels que les antibiotiques, car elles génèrent des espèces réactives par l'intermédiaire de l'électricité, sans avoir besoin de produits chimiques (Brillas et al., 2015; Seibert et al., 2020).

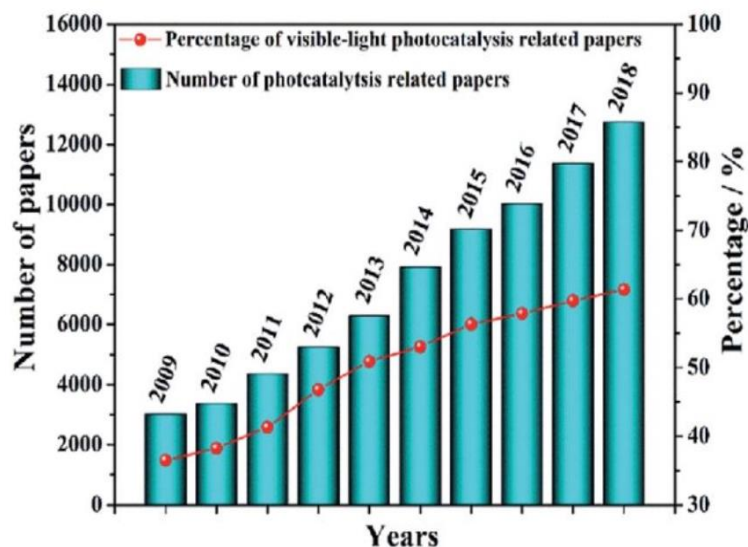
Au cours des dernières décennies, d'autres technologies électrochimiques ont été développées pour induire une oxydation. Ces technologies sont basées sur l'utilisation du chlore actif, de l'ozone, des persulfates et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'anode. Elles sont utilisées comme des approches alternatives pour l'élimination de divers polluants des eaux usées et des boues (Brillas et al., 2015; Goud et al., 2016). Les technologies électrochimiques présentent plusieurs avantages, notamment une grande efficacité énergétique, une facilité d'utilisation en toute sécurité et une rentabilité, elles ont donc un potentiel considérable d'application dans des installations à grande échelle pour l'élimination des impuretés des liquides, des gaz et des sols (Barişçi et al., 2018). Cependant, l'applicabilité de cette technologie est limitée aux petits débits. En outre, le coût d'exploitation élevé du réacteur est également un inconvénient.

#### **I. 4. 3. 6. Photocatalyse**

La photocatalyse est une méthode de traitement et purification de l'eau qui utilise un solide appelé photocatalyseur (Pang et al., 2021). Parmi les diverses méthodes de procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse a reçu une attention considérable dans la dépollution des eaux usées en raison de ses avantages, notamment son faible coût d'installation, sa simplicité de conception et sa capacité à minéraliser des polluants (Pang et al., 2021). Cette méthode a été signalée comme étant une approche respectueuse de l'environnement et une méthode prometteuse pour éliminer un grand nombre de polluants, en utilisant le rayonnement de la lumière solaire ou artificielle. Elle a largement été appliquée pour la dégradation des polluants organiques, qui sont souvent résistants à la biodégradation et récalcitrants aux traitements biologiques et physiques conventionnels en raison de leur structure complexe (Bayat et al., 2019; Ghosh et al., 2019; Baaloudj et al., 2021 a; Pang et al., 2021). La photocatalyse a également été appliquée pour la réduction des métaux ferreux et des chrome (VI) hautement toxique en chrome (III) moins toxique (Nezar et al., 2018).

La photocatalyse, est définie comme le déclenchement d'une réaction chimique sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge en présence d'un catalyseur, ce dernier absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des réactifs (van der Kraan et al., 1986; Bickle et al., 1991; Mills et al., 1997; Galindo et al., 2000; Wu et al., 2004; MILLS

et al., 2010; Camposeco et al., 2016; Mandal et al., 2016; Pichel et al., 2019). La **Figure I-4** représente le nombre de publication d'articles liés à la photocatalyse au cours de la dernière décennie et le pourcentage d'articles sur la photocatalyse à la lumière visible. Ces résultats montrent que la photocatalyse à la lumière visible (énergie solaire gratuite) est une approche prometteuse pour l'élimination des composés polluants de l'eau.



**Figure I- 4:** Nombre de publication d'articles lié à la photocatalyse au cours de la dernière décennie et le pourcentage d'articles sur la photocatalyse à la lumière visible (Zhang et al., 2019 b).

#### I. 4. 3. 6. a. Cinétique de la réaction photocatalytique

Les processus catalytiques dans les systèmes hétérogènes sont souvent décrits par une cinétique suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle a été initialement développé et utilisé pour décrire les réactions gaz-solide (Laoufi et al., 2014), il suggère que la surface du catalyseur contient un nombre fixe de sites actifs et qu'une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption monocouche, selon le modèle de Langmuir) (Nezar et al., 2018). L'utilisation populaire du modèle (L-H) dans la photocatalyse hétérogène est probablement le résultat de sa polyvalence (Laoufi et al., 2013; Nezar et al., 2018), où la vitesse de dégradation photocatalytique "r" est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbée à la surface du catalyseur. Le modèle Langmuir-Hinshelwood (L-H) est décrit par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{kC}{(1+kC)} = \frac{K_{app}C}{(1+KC)} \quad (\text{I-5})$$

$K$  : la constante d'équilibre d'adsorption du polluant ;

$K_r$  : la constante de vitesse de réaction ;

$K_{app}$  : la constante de vitesse apparente égale à  $k_r \cdot K$  ;

$C$  : la concentration du substrat organique à l'instant  $t$  ;

$\theta$  : le taux de recouvrement de la surface du catalyseur.

Après intégration de l'équation (I-5), la cinétique du phénomène de dégradation se traduit par l'expression suivante :

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} \cdot t \quad (\text{I-6})$$

Le temps de demi-réaction est un paramètre important pour évaluer la vitesse d'une réaction chimique. Pour une réaction de pseudo-premier ordre, les temps de demi-réaction sont calculés à partir des équations suivantes :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{I-7})$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_r K} \ln 2 + \frac{1}{K_r} \left( \frac{C_0}{2} \right) \quad (\text{I-8})$$

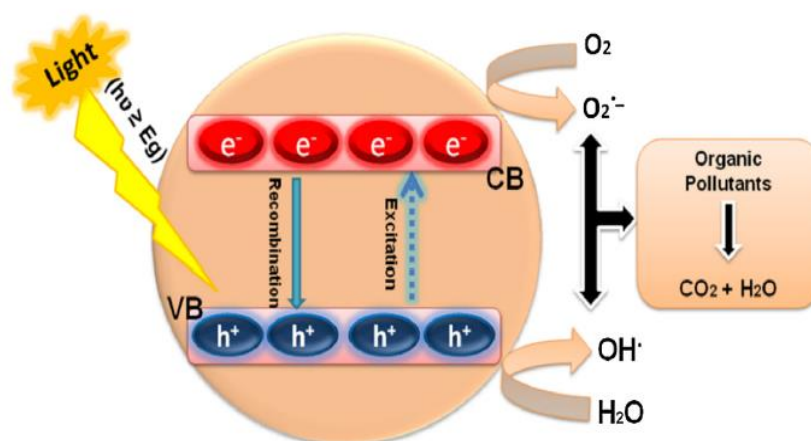
Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été adopté pour interpréter la relation entre la concentration initiale en polluant et la vitesse initiale ( $r_0$ ) pour le processus de réduction photocatalytique hétérogène (Laoufi et al., 2014), la loi d'une cinétique de pseudo-premier ordre dans les conditions initiales s'écrit:

$$r_0 = k_{app} \cdot C_0 \quad (\text{I-9})$$

#### I. 4. 3. 6. b. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'utilisation d'un semi-conducteur, caractérisé par une structure électronique dans laquelle la bande d'énergie la plus élevée, appelée bande de valence (BV), et la bande d'énergie la plus basse, appelée bande de conduction (BC), ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (Belver et al., 2019). Sous rayonnement de lumière solaire ou artificielle, lorsqu'un photon d'une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est absorbé par une particule de semi-conducteur, un électron de la (BV) passe à la (BC), avec la génération simultanée électron/trou ( $e^-/h^+$ ), qui sont hautement réactifs. Les électrons photoexcités favorisent les réactions de réduction dans la BC, tandis que le trou  $h^+$  participe au processus d'oxydation dans la (BV). Ceci peut conduire à l'activation de l'oxygène ( $O_2$ ) et de l' $H_2O$  dissous, libérant ainsi des radicaux actifs en milieu

aqueux. L'oxygène  $O_2$  peut être réduit par les électrons excités ( $e^-$ ) pour former un radical superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), le  $H_2O$  sera oxydé pour générer un radical hydroxyle ( $HO^\bullet$ ). Ainsi, l'électron excité et le trou  $h^+$  peuvent oxyder efficacement les polluants organiques et inorganiques (Tayebee et al., 2020). Il faut noter que le radical ( $HO^\bullet$ ) est une substance très réactive, non sélective et ne s'accumule donc pas dans le milieu (Mohamad Idris et al., 2022). Le mécanisme de dégradation photocatalytique décrit ci-dessous peut être représenté par la **Figure I-5** et par les équations (11)-(15)



**Figure I- 5:**Mécanisme fondamental de la photocatalyse (Irfan et al., 2019).

#### I. 4. 3. 6. c. Paramètres influençant la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est le procédé le plus adapté à la dégradation de différents types de polluants dans les eaux usées (Pang et al., 2021). De nombreuses recherches ont été menées sur les paramètres influençant ce procédé (Laoufi et al., 2013, 2014; Parvizi et al., 2019 a; Tayebee et al., 2020). L'objectif principal de l'étude de ces paramètres est d'atteindre les conditions opératoires optimales pour la photodégradation des polluants cibles. Parmi ces paramètres, citons : la dose du photocatalyseur, la morphologie du catalyseur, la concentration initiale du polluant, l'intensité de la lumière et la valeur du pH.

### **1. Effet de la concentration en catalyseur**

L'efficacité de l'élimination par photocatalyse est proportionnelle à la dose du catalyseur, elle augmente initialement avec la quantité de photocatalyseur, au-delà d'une certaine valeur, elle devient constante. Cette valeur représente la quantité optimale du catalyseur, pour laquelle tous les sites actifs des particules sont exposés et absorbent efficacement les photons de la lumière (Tayebbe et al., 2020).

À une concentration plus élevée, les particules semi-conductrices provoquent une saturation de la solution, ce qui entraîne une réduction de la surface active disponible pour l'absorption de la lumière et par conséquent une réduction du taux d'élimination du polluant (Laoufi et al., 2008).

### **2. Effet du pH**

Le pH de la solution est un paramètre important qui influence la charge de surface, affectant ainsi les performances photocatalytiques (Darkhosh et al., 2019). Sachant que le phénomène photocatalytique est initié par l'adsorption des contaminants sur la surface du semi-conducteur, cette dernière peut avoir une charge positive, négative ou neutre en fonction du pH du système (Parvizi et al., 2019 b). Ceci est représenté par le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), une charge à laquelle la surface a un nombre égal de charges positives et négatives. Habituellement, la surface du catalyseur est chargée positivement à un pH acide et négativement à un pH alcalin (Tayebbe et al., 2020). Cette valeur de ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) influe sur le potentiel de l'élimination.

### **3. Effet de la concentration initiale en polluant**

Le processus de dégradation dépend grandement de la concentration initiale du polluant ( $C_0$ ). Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Ceci est dû au nombre élevé des molécules du contaminant adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui provoque la diminution des photons, ce qui entraîne une diminution du rendement de la photodégradation (Parvizi et al., 2019 a).

### **4. Effet des accepteurs d'électrons**

La principale limite du processus photocatalytique est la recombinaison des paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) (Melki et al., 2021). En l'absence d'un accepteur, ou d'un donneur d'électrons, l'étape de recombinaison provoque une réduction du rendement de la réaction photocatalytique (Prabhu et al., 2018). Les composés suivants :  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2$  et

S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> sont généralement utilisés comme accepteurs d'électrons. L'introduction d'oxydants/accepteurs d'électrons dans une suspension de semi-conducteurs permet d'améliorer dans la plupart des cas la dégradation photocatalytique par le piégeage des électrons et la formation des espèces hautement réactives, comme les radicaux hydroxyles qui jouent un rôle majeur dans la dégradation photocatalytique (Nezar et al., 2018).

Des chercheurs ont constaté que l'oxygène agit comme un réactif important intervenant dans des réactions successives impliquant, l'ouverture du cycle dans la dégradation des sous-produits (Nezar et al., 2018; Parvizi et al., 2019 a; Tayebbe et al., 2020; Melki et al., 2021).

### **I. 5. Les matériaux semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont des absorbeurs de lumière (Patil et al., 2022). La structure de la bande électronique d'un semi-conducteur est composée d'une bande de valence (BV) et d'une bande de conduction(BC), qui sont séparées par une lacune énergétique appelée bande interdite (Eg)(Zhang et al., 2019 a; Pang et al., 2021) (**voir Figure I-5**). Lors de la sélection d'un photocatalyseur, la bande interdite du matériau détermine la longueur d'onde de la lumière qui peut être absorbée (Zhang et al., 2019 a). La possibilité d'utiliser un catalyseur semi-conducteur (dioxyde de titane-TiO<sub>2</sub>) a été étudié pour la première fois par Bard et Frank (Frank et al., 1977) pour l'élimination du cyanure. Les semi-conducteurs sont largement utilisés en photocatalyse en raison de leurs caractéristiques, telles que la combinaison favorable de structure électronique, des propriétés d'absorption de la lumière, des caractéristiques de transport de charge et des durées de vie des états excités (Qian et al., 2019; Pang et al., 2021). Un bon catalyseur doit satisfaire certaines exigences de base avant d'être adopté pour l'utilisation dans les procédés d'oxydation avancés, telles qu'une photoactivité élevée, une inertie biologique et chimique, la photostabilité et la non-sélectivité dans la plupart des cas (Akerdi et al., 2019; Arunachalam et al., 2021; Pang et al., 2021). Pour réduire les besoins en énergie électrique, il est souhaitable que le photocatalyseur soit capable d'utiliser non seulement la lumière UV, mais aussi la lumière visible de l'énergie solaire, il doit également être peu coûteux.

Divers auteurs (Kyzas et al., 2015; Kaur et al., 2020; Baaloudj et al., 2021 a; Benrighi et al., 2022) ont étudié l'application des méthodes basées sur l'utilisation des semi-conducteurs à différentes classes d'antibiotiques et ont conclu que la photocatalyse à base de semi-conducteurs était très efficace. Ata et al., 2017; Alpay et al., 2020 ont étudié l'application de cette technique aux antibiotiques, concluant que des taux d'abattements supérieurs à 50 % ont été obtenus, associés à une élimination élevée du carbone organique dissous. La dégradation du céfixime a

également été étudiée par plusieurs auteurs (Shooshtari et al., 2017; Jahanshahi et al., 2020; Baaloudj et al., 2021 b), ils ont rapporté des taux d'abattelements supérieurs à 80%, souvent accompagnés d'une minéralisation importante.

### **I. 5. 1. Les semi-conducteurs utilisés dans les procédés photocatalytiques**

La photocatalyse à base de semi-conducteurs est une réaction chimique induite par l'absorption de photons par un matériau solide (Pang et al., 2021). Le photocatalyseur ne subit aucun changement chimique pendant ou après la réaction. La recherche en photocatalyse se concentre sur la synthèse de nouveaux photocatalyseurs (Akerdi et al., 2019; Ren et al., 2020; Pang et al., 2021; Patil et al., 2022). La composition et les propriétés physiques du semi-conducteur affectent son efficacité (Liu et al., 2019; Pang et al., 2021). Divers matériaux semi-conducteurs ont été élaborés puis utilisés dans des applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau des contaminants organiques (Akerdi et al., 2019; Arunachalam et al., 2021; Pang et al., 2021). Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le photocatalyseur le plus étudié, il est disponible, non toxique et efficace pour la dépollution des eaux. Cependant, sa bande interdite large limite l'utilisation du spectre solaire (Das et al., 2019). Par conséquent, la recherche de nouveaux matériaux capables de surmonter ces limites a été effectuée.

#### **I. 5. 1. 1. Matériaux dopés**

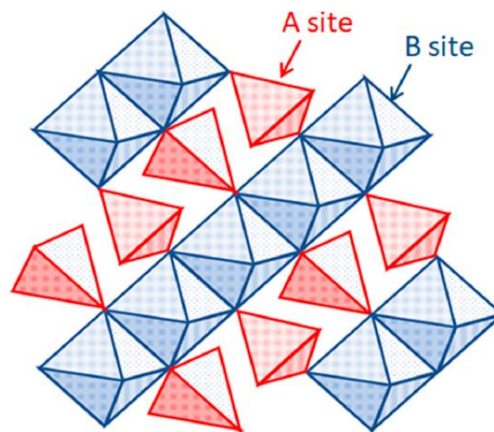
L'utilisation efficace de la lumière solaire comme source d'énergie en photocatalyse hétérogène est un objectif que les chercheurs se sont assigné. La lumière solaire est composée de 40% de lumière visible et 4 à 5% de la lumière UV (Melki et al., 2021). Les semi-conducteurs ont généralement une large bande interdite, avec une absorption optique dans la région UV ( $\lambda < 400$  nm). De nombreuses recherches se sont concentrées sur l'amélioration des performances photocatalytiques des semi-conducteurs dans le domaine de la lumière visible en introduisant des substances chimiques supplémentaires dans la structure du semi-conducteur, ou en utilisant des matériaux avec une bande interdite plus étroite, permettant l'absorption dans la région du visible ou de l'infrarouge (Das et al., 2019; Parvizi et al., 2019 b). L'activité photocatalytique d'un semi-conducteur peut être augmentée en introduisant divers éléments dopants tels que Ag, Pd, V, Mo, Th, Pt ainsi que des oxydes métalliques. Cette méthode permet de déplacer l'absorption de la lumière visible par les semi-conducteurs, d'augmenter la durée de vie des électrons et des trous et d'éviter leur recombinaison (Esmaeili et al., 2011). Le dopage d'ions métalliques ou le co-dopage de métaux et de non-métaux, ainsi que la modification de l'oxyde métallique par des agents de dopage sont des méthodes prometteuses pour réduire la

recombinaison des porteurs de charge (Li et al., 2016 a; Sheydaei et al., 2018; Nanaji et al., 2019). Diverses études, dans la littérature, se sont orientées vers l'augmentation de l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  (Singh et al., 2014; Sheydaei et al., 2018; Akerdi et al., 2019; Melki et al., 2021). Lannoy et al., 2017 ont étudié l'activité photocatalytique des matériaux  $\text{TiO}_2$  purs et  $\text{TiO}_2$  modifiés par l'or (Au). Ces derniers ont été testés pour la dégradation de l'acide phénoxyacétique (PAA) sous rayonnement UV et à la lumière visible. Les résultats obtenus ont montré qu'un taux d'abattement de 85% a été obtenu après 7h de temps de réaction. Une autre étude, utilisant le  $\text{TiO}_2$  dopé à 5 % en poids de thio-urée comme catalyseur, a montré son efficacité pour la dégradation photocatalytique de l'isoproturon.

### I. 5. 1. 2. Les matériaux spinelles

Les oxydes à structure spinelle font partie des composés les plus étudiés en raison de leur large spectre d'applications (Salehi et al., 2019). Le spinelle est une classe importante d'oxydes métalliques mixtes, qui possède la structure  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Cette structure a été déterminée pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa (Nishikawa, 1915). Les oxydes spinelles possèdent une formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , où A est un cation métallique divalent tel que Zn, Cu, Mn, Hg, Mg, Cd, tandis que le site B est un cation trivalent (Cr, Al, Fe, etc.). L'incorporation de différents métaux A et B, le pourcentage A/B ainsi que la méthode de synthèse influent fortement sur les propriétés magnétiques et électroniques du spinelle (Srinivas et al., 2019). Ces nanocatalyseurs, utilisés dans de nombreuses réactions, sont plus actifs que leurs composants individuels. Les spinels d'oxydes, utilisés comme nanocatalyseurs non nobles dans divers domaines de la catalyse, y compris la photocatalyse, ont été récemment étudiés en raison de leur faible coût, de leur haute réactivité et de leur faible toxicité (Baaloudj et al., 2021 b; Benrighi et al., 2021; Ghorai et al., 2021).

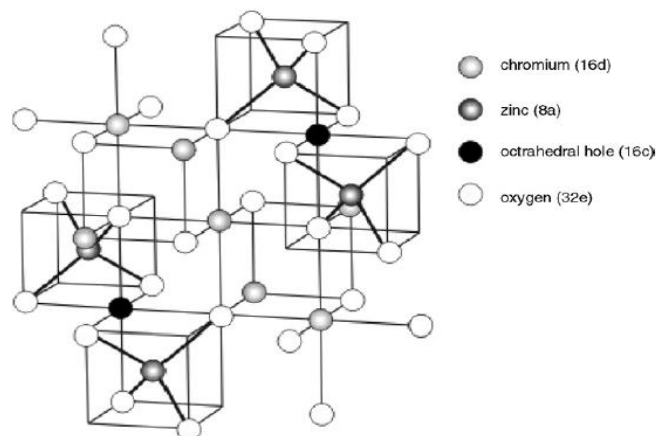
Parmi les nombreux matériaux à structure spinelle, les matériaux à base de chromites ont reçus une grande attention dans la catalyse environnementale (Tajizadegan et al., 2017; Ghorai et al., 2021), en particulier les spinelles  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  qui se sont révélés très actifs pour l'oxydation et l'élimination des polluants organiques tels que les antibiotiques (Palanisamy et al., 2020; Benrighi et al., 2021; Ghorai et al., 2021), en raison de leurs riches caractéristiques tels que la résistance thermique élevée, les propriétés électroniques et la stabilité chimique (Hosseini et al., 2013). Le **Figure I-6** montre que dans la structure spinelle, les cations occupent le centre des tétraèdres (sites A) et les octaèdres (sites B) et les anions d'oxygène se trouvent à l'angle entre deux octaèdres et un tétraèdre.



**Figure I- 6:**Structure spinelle (Vozniuk et al., 2018).

a) **Chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ )**

Dans la structure spinelle de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  les cations occupent le centre des tétraèdres (sites A) et des octaèdres (sites B) (Poschmann et al., 2018). Les anions d'oxygène se trouvent à l'angle entre deux octaèdres et un tétraèdre (Vozniuk et al., 2018). La chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) est un oxyde mixte de structure générale de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans le système cubique (Abbasi et al., 2017). Les ions non magnétiques  $\text{Zn}^{2+}$  et magnétiques  $\text{Cr}^{3+}$  occupent des positions tétraédriques et octaédriques, respectivement. Le  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  est un antiferromagnétique de structure cubique, qui a suscité un intérêt considérable dans la science des matériaux en raison de ses propriétés physico-chimiques adaptées à diverses applications (Hosseini et al., 2013; Mousavi et al., 2015; Poschmann et al., 2018).



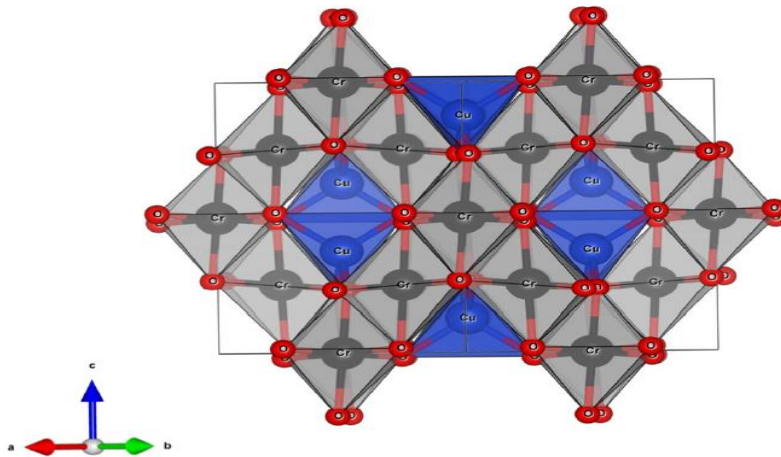
**Figure I- 7:** Représentation schématique de la structure spinelle de  $ZnCr_2O_4$  (Marinković Stanojević et al., 2007).

De nombreuses études ont rapporté l'utilisation du spinelle nanocristallin  $ZnCr_2O_4$  comme matériau photocatalyseur pour une variété de polluants (Yazdanbakhsh et al., 2010; Poschmann et al., 2018; Salehi et al., 2019; Benrighi et al., 2021). La **Figure I-7** montre une représentation schématique de la structure spinelle de  $ZnCr_2O_4$ .

#### **b) Chromite de cuivre ( $CuCr_2O_4$ )**

La chromite de cuivre  $CuCr_2O_4$  est considérée comme un matériau spinelle tétragonal avec la formule générale de  $AB_2O_4$  avec des propriétés paramagnétiques-ferrimagnétiques (Appalakutti et al., 2015). En outre,  $CuCr_2O_4$  est l'un des oxydes de métaux de transition les plus efficaces et les plus attrayants ayant été largement étudié en raison de ses diverses applications et a une large utilisation comme photocatalyseur pour l'élimination des composés polluants de l'eau, tels que les antibiotiques (Lou et al., 2017; Baaloudj et al., 2021 a).

Il faut noter que la taille et la morphologie des particules ont un effet important sur les propriétés des nanostructures (Hazaraimi et al., 2022), par conséquent, l'adoption d'une voie simple pour la synthèse des nanostructures de ces oxydes, le contrôle de la taille des particules et leur morphologie est important. Il existe plusieurs méthodes de synthèse, notamment, la méthode hydrothermale, la méthode d'auto-combustion, la méthode sol-gel et la méthode de coprécipitation (Palanisamy et al., 2020). La **Figure I-8** illustre une représentation schématique de la structure de la  $CuCr_2O_4$ .



**Figure I- 8:** Représentation schématique de la structure de la  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (Benrighi et al., 2022).

### I. 5. 1. 3. Matériaux immobilisés

La méthode d'oxydation par photocatalyse a l'avantage de pouvoir être appliquée dans des conditions ambiantes, avec un gain d'énergie lorsque la lumière du soleil est utilisée comme source de rayonnement. Cependant, l'applicabilité industrielle de cette technologie a été largement discutée en raison de la difficulté de pénétration du rayonnement dans une solution aqueuse contenant une suspension de fines particules opaques et de la difficulté d'éliminer le catalyseur à la fin du processus (Das et al., 2019). Le développement des matériaux s'est également concentré sur la formation de composites en combinant des semi-conducteurs avec divers supports (Martínez Vargas et al., 2015; Boudghene-Guerriche et al., 2020; Vaiano et al., 2021). L'immobilisation d'un semi-conducteur à l'échelle nanométrique sur un support approprié peut éviter la récupération post-traitement coûteuse et peu pratique des particules de photocatalyseur saturé après traitement se trouvant en suspension dans la solution (Alpay et al., 2020). L'immobilisation des particules de catalyseur sur la surface d'un substrat potentiel est devenue, aujourd'hui, la structure photocatalytique préférée des chercheurs (Das et al., 2019; Alpay et al., 2020). Plusieurs études ont démontré que la structure immobilisée a un impact positif sur l'activité photocatalytique (Bayat et al., 2019; Das et al., 2019). La sélection d'un substrat approprié est basée sur ses caractéristiques et sa disponibilité commerciale. À cet égard, de nombreux matériaux de substrat ont été utilisés dans la littérature pour la fabrication de photocatalyseurs immobilisés avec différentes structures et morphologies, dont la perlite (Darkhosh et al., 2019), la poly aniline (Reddy et al., 2016), l'oxyde de graphène (Jiang et al., 2011) et le polystyrène (Singh et al., 2014; Suhas et al., 2016; Ata et al., 2017; Sandhu et al., 2020; Vaiano et al., 2021). Parmi les matériaux supports mentionnés, le polystyrène est un

substrat avantageux qui a suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années en raison des avantages suivants: inertie, résistance aux UV, stabilité mécanique et faible coût (Das et al., 2019; Alpay et al., 2020). En outre, le polystyrène présente un potentiel d'adsorption élevé pour les polluants organiques. Diverses études ont été réalisées sur la sorption des polluants organiques en utilisant le polystyrène comme adsorbant (Wang et al., 2015; Guo et al., 2019; Wan et al., 2019; Dong et al., 2020). D'autres études rapportées dans la littérature ont adopté l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseurs immobilisés sur un support de polystyrène et utilisés dans les applications de photocatalyse hétérogène (Jaleh et al., 2011; Loddo et al., 2012; Ata et al., 2017; Das et al., 2019; Sandhu et al., 2020).

(Ata et al., 2017) ont immobilisé des particules de  $\text{TiO}_2$  dopées à l'azote ( $\text{N-TiO}_2$ ) sur la surface du polystyrène (PS) pour la décomposition photocatalytique du bleu de méthylène sous la lumière visible. Les résultats obtenus ont montré une décoloration complète du colorant après 180 minutes de rayonnement à la lumière visible. En outre, Vaiano et al., 2021 ont rapporté la possibilité de récupérer le photocatalyseur  $\text{ZnO}$  dopée au cuivre supporté sur du polystyrène utilisé pour l'oxydation de l'arsénite sous rayonnement de lumière visible. Dans une autre étude, la structure supportée a été utilisée efficacement dans un système photocatalytique pour l'élimination simultanée de plusieurs composants (Vaiano et al., 2018). Selon Song et al., 2017 a, la résine de polystyrène sulfonée a amélioré la capacité d'absorption de la lumière et la stabilité à long terme de l'effet photo-induit des nanoparticules d'argent.

Il a également été observé par Zhang et al., 2016, que les particules de polystyrène ont amélioré l'activité de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dans le cas de la décoloration des colorants, ainsi le système a permis une bonne distribution des particules de  $\text{ZrO}_2$  sur la surface des particules de polystyrène, ce qui a entraîné une augmentation des vacances d'oxygène disponibles sur la surface du catalyseur et par conséquent une amélioration du processus photocatalytique a été obtenue. Ces études ont prouvé que les particules polystyréniques peuvent être efficacement utilisées comme matériau de support pour les oxydes métalliques "photo-catalytiquement" actifs. Cependant, le  $\text{TiO}_2$  présente des défauts lors de son utilisation tels qu'une large bande interdite, qui lui permet d'absorber uniquement la lumière UV, en plus du taux de recombinaison rapide de ses porteurs de charge photogénérés, ce qui limite son application. Pour surmonter ces problèmes, il est nécessaire de développer un photocatalyseur efficace avec une bande interdite située dans la région de la lumière visible pour permettre une meilleure efficacité dans cette région. Les oxydes spinelles de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  représentent une

classe importante de la famille des oxydes métalliques. Les chromites spinelles  $M\text{Cr}_2\text{O}_4$  sont reconnues pour leurs riches caractéristiques chimiques et physiques notamment la bande interdite étroite (Kassem et al., 2019), elles constituent une bonne alternative pour surmonter les problèmes d'absorption des photons et par conséquent une amélioration de l'activité photocatalytique est obtenue (Cheng et al., 2008; Baaloudj et al., 2021 a).

#### **I. 5. 1. 4. Caractéristiques du semi-conducteur immobilisé**

Les Photocatalyseurs immobilisés doivent remplir certaines conditions qui dépendent à la fois du catalyseur à l'échelle nanométrique et du support :

- a) une forte attraction entre le catalyseur et le support ;
- b) une grande stabilité chimique et physique des deux composés ;
- c) une grande surface spécifique pour l'adsorption du polluant ;
- d) une bonne efficacité photocatalytique après immobilisation;
- e) une bonne immobilisation du catalyseur sur le support sans affecter l'activité du catalyseur.

#### **I. 6. Travaux antérieurs**

Laoufi et al., 2008 ont étudié la dégradation photocatalytique du phénol par le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) Degussa P25 dans un réacteur hélicoïdal et sous rayonnement de la lumière UV. La photodégradation a été étudiée en utilisant deux types de lampes de rayonnement au mercure à haute pression, l'une émettant à 254 nm (15 watts) et l'autre émettant à 365 nm (400 watts). Les conditions optimales ont été fixées : une gamme de débit de 0,07 à 0,3 L/min, une gamme de concentrations en phénol de 2,5 à 25 mg/L, une gamme de concentrations en  $\text{TiO}_2$  de 0,1 à 1 g/L et une gamme de pH de 3 à 9. Les résultats obtenus ont montré que le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  P25 était très actif dans la dégradation du phénol avec l'élimination de 99% du polluant après 6 heures d'exposition aux rayonnements UV.

Laoufi et al., 2013 ont étudié la photodégradation de la tylosine, dans un photoréacteur contenant un catalyseur ( $\text{TiO}_2$  P25 de Degussa) déposé sur un substrat de verre en présence d'un rayonnement UV. Différents paramètres ont été étudiés et optimisés pour l'élimination de la tylosine. Les résultats ont montré que la photodégradation était favorisée pour une faible concentration en polluant et un taux élevé de recirculation du mélange réactionnel. La meilleure dégradation a été obtenue à pH 3. Plus de 98 % de la tylosine a été oxydée après un temps de rayonnement de 7 heures à la position optimale de la lumière UV.

Laoufi et al., 2014 ont rapporté l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination d'un herbicide (linuron) dans un réacteur photochimique hélicoïdal en utilisant une lampe UV. Les résultats expérimentaux ont montré que le meilleur taux d'élimination du linuron a été obtenue par photocatalyse comparée à l'adsorption et la photolyse, à un débit optimal de 396mL/min, où 98% de l'herbicide a été oxydé après 4 h de rayonnement. L'étude paramétrique a montré que l'oxydation du polluant a été favorisée à faible valeurs de pH (3 et 5) et une concentration optimale de 0,3 g/L où l'oxydation était complète après 4 h sous rayonnement de la lumière UV. Les résultats ont également montré que la présence de peroxyde d'hydrogène (un accepteur d'électrons), le rajout d'acides ou de bases désavantage le processus photocatalytique.

Nezar et al., 2018 ont étudié la photodégradation de la metformine en milieu aqueux sous rayonnement solaire dans un réacteur solaire semi-pilote en utilisant différents types de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> (P25, EL10, DT51, PC105, PC500 et T42) et des accepteurs d'électrons tels que le persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et le persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique. Les photocatalyseurs utilisés ont été caractérisés en utilisant la DRX et MEB. La meilleure efficacité de dégradation a été obtenue en utilisant le photocatalyseur P25 avec un taux d'abattement de 62% après 240 minutes de rayonnement. En outre, les résultats ont montré que l'utilisation d'accepteurs d'électrons tels que (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) avait augmenté la vitesse de la réaction de dégradation de la metformine en favorisant la séparation des charges photogénérées, la photodégradation de la metformine était favorisée par la présence de persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) avec un taux d'abattement de 99%.

Salehi et al., 2019 ont synthétisé des particules de TiO<sub>2</sub>/ ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par précipitation hétérogène. Le nanocomposite ainsi préparé a été caractérisé en termes de structure cristalline, de morphologie et d'aire de surface, d'absorption de la lumière et de bande interdite. L'activité photocatalytique des nanomatériaux a été évaluée par la dégradation du bleu de méthylène sous rayonnement UV, révélant que le nanomatériau synthétisé TiO<sub>2</sub>/ ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentait une activité photocatalytique plus élevée (élimination de 99 %) par rapport au TiO<sub>2</sub> monophasé (élimination de 40 %), même après 4 cycles de réactions consécutives.

Das et al., 2019 ont étudié l'effet synergique d'un mélange de photocatalyseurs, l'oxyde de graphène réduit (rGO), le nitrure de carbone graphitique (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ainsi que le TiO<sub>2</sub>, ce mélange a été supporté sur des films de polystyrène. Les photocatalyseurs préparés ont été

caractérisés par (MEB-EDX), (DRX), (FTIR) et l'analyseur d'angle de contact. Les résultats de caractérisation ont indiqué que les nanoparticules étaient uniformément distribuées sur la surface du film de polystyrène. L'activité photocatalytique du mélange a été évaluée en utilisant le colorant bleu turquoise rémazol comme polluant organique modèle. Les résultats obtenus ont montré que les trois photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2$ :rGO:  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) rassemblés et supportés sur le polystyrène avec un rapport massique de (PS-1:1:1) présentaient un taux d'abattement de 99%. L'effet des différents paramètres opératoires ont également été évalués.

Darkhosh et al., 2019 ont rapporté la synthèse d'un nouveau photocatalyseur immobilisé respectueux de l'environnement et peu coûteux, ce dernier a été fabriqué à partir de perlite expansée (Ep) décorée de  $\text{CuFeO}_2$  ( $\text{CuFeO}_2@Ep$ ). La déposition du  $\text{CuFeO}_2$  à la surface de la perlite a été effectuée par une réaction hydrothermique. Les analyses suivantes : DRX, adsorption/ désorption de  $\text{N}_2$ , FT-IR, MEB, et UV-Vis DRS ont été réalisées afin de définir la structure et les propriétés optiques des photocatalyseurs  $\text{CuFeO}_2@Ep$ . Les résultats de caractérisation ont montré que les particules de  $\text{CuFeO}_2$  étaient dispersées de manière homogène sur la surface de la perlite. Les particules de  $\text{CuFeO}_2@Ep$  ont présenté une structure électronique et une énergie de bande interdite de 1,81 eV obtenue par UV-Vis (DRS), démontrant son efficacité à absorber la lumière dans le domaine visible. Le matériau synthétisé a été utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation du bleu de méthylène (MB) avec une efficacité de 99% sous rayonnement de lumière visible. Ces résultats ont montré que le composite est un bon photocatalyseur immobilisé avec une excellente photoactivité à la lumière visible.

Bayat et al., 2019 se sont intéressés à la fabrication de nouveaux nanomatériaux magnétiques  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /perlite. Les échantillons ainsi préparés ont été caractérisés physiquement et chimiquement à l'aide FT-IR, DRX, MEB, EDX, magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et UV- UV-Vis (DRS). Les nanomatériaux  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ /perlite ont été étudiés pour leurs performances photocatalytiques par la décomposition du bleu de méthylène (MB) et du 4-nitrophénol (4-NP) sous un rayonnement lumineux LED visible. Les résultats ont montré que l'utilisation du nanomatériau avec un rapport molaire de 2/1 pour  $[\text{ZnFe}_2\text{O}_4] : [\text{ZnO}]$  sur la perlite a conduit à des taux d'élimination de 97% et 67% des solutions aqueuses de MB (20 mg/L) et de 4-NP (10 mg/L) respectivement en 150 min. Il a été constaté que l'activité photocatalytique améliorée de ce matériau été attribuée à la séparation efficace des électrons et des trous photo-induits.

et al., 2020 ont étudié la dégradation photocatalytique du trihydrate de céfixime (CFX), en utilisant le nanocomposite  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  sous rayonnement de lumière visible. Le photocatalyseur  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  synthétisé a été entièrement caractérisé par FT-IR, XPS, XRD, VSM, DRS, MEB, ME, BET, EDS, UV-visible, la valeur de l'énergie de bande interdite pour  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  a été estimée à 2,6 eV, ce qui prouve la grande capacité du catalyseur à améliorer la séparation électron-trou photo-induite. L'efficacité maximale de dégradation d'environ 98% a été obtenue dans les conditions optimales comprenant la quantité de CFX de 20 mg/L, la masse du photocatalyseur de 0,04 g/L, l'intensité de rayonnement de 9 W/m<sup>2</sup> et un pH de 5,5, à 90 minutes en utilisant une source de lumière visible. Une minéralisation de 90% du CFX a été obtenue (basée sur l'analyse TOC).

Vaya et al., 2020 ont rapporté l'élimination de l'antibiotique céfixime trihydrate par photocatalyse hétérogène dans une solution aqueuse, sous rayonnement de la lumière visible en présence des nanoparticules de  $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées par des méthodes de reflux total et hydrothermales. L'analyse DRX a montré une structure hexagonale et des cristallites de taille nanométrique avec une taille moyenne d'environ 35 nm. L'efficacité maximale de dégradation a atteint 99,1 % et les valeurs optimales ont été trouvées à 0,41 g/L, 10,11 mg/L, 8 W.m<sup>-2</sup> en 127 min.

Alpay et al., 2020 ont supporté des nanoparticules de pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  sur une résine commerciale à base de polystyrène DiaionTMHP21, en utilisant un processus hydrothermique. Le photocatalyseur a présenté une meilleure efficacité d'absorption de la lumière ultraviolette et visible, ainsi qu'une activité photocatalytique envers l'antibiotique tétracycline. L'effet du pH de la solution, de la stabilité et des intermédiaires de dégradation de la tétracycline ainsi que, l'application environnementale dans différents milieux aquatiques, sous rayonnement solaire ont également été explorés. Les résultats ont montré que l'utilisation de la résine commerciale nouvellement conçue, permettait de résoudre les problèmes de l'agglomération et la difficulté de séparation après utilisation.

Melki et al., 2021 ont étudié la photodégradation du céfixime en utilisant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopés sous rayonnement de la lumière solaire. Le  $\text{TiO}_2$  a été dopé par des ions Fe dans le but d'améliorer ses propriétés structurales. La surface du catalyseur a été augmenté de 55 à 294 m<sup>2</sup>/g après formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ce qui a amélioré ses capacités d'adsorption. Une réduction de la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  de 3,29 à 3,01 eV a été

également observé. Les résultats de l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  ont montré une élimination du céfixime en 120min.

Baaloudj et al., 2021b ont examiné la dégradation du céfixime en utilisant des nanoparticules de  $\text{CoBi}_2\text{O}_4$  synthétisées par la méthode sol-gel en utilisant la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme réactif complexant, pour obtenir une phase unique avec une structure spinelle. Diverses méthodes ont été utilisées pour identifier et caractériser le spinelle obtenu, telles que DRX, MEB, FT-IR, MET, UV-Vis et Raman. Les résultats obtenus ont révélé un rendement de dégradation de 80% du céfixime (10 mg/L) à pH neutre en seulement 3 heures.

Baaloudj et al., 2021 ont préparé des céramiques de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (CCO) par des méthodes sol-gel (SG) et de coprécipitation (CP). Les propriétés physico-chimiques du CCO ont été vérifiées par DRX, BET, FT-IR, MEB, MET, UV-solide. La taille des cristallites a été déterminés par les diagrammes DRX. L'observation par MEB et MET des nanoparticules a montré une morphologie typique avec des tailles de particules comparables pour les deux voies de synthèse (20-30 nm). Leurs performances photocatalytique et d'adsorption ont été examinées pour l'élimination du céfador. Les résultats obtenus par les méthodes différaient puisque les nanoparticules préparées par SG ont conduit à une activité photocatalytique plus élevée. En revanche, une forte adsorption des particules de céfador a été observée pour celles préparées par la méthode CP.

Ge et al., 2022 ont préparé le  $\text{LaFeO}_3$ /polystyrène (LFO/PS) en déposant des particules de  $\text{LaFeO}_3$  de type pérovskite sur du polystyrène par les méthodes sol-gel et hydrothermales assistées par ultrason. La structure et les propriétés de LFO/PS ont également été étudiées par spectroscopie de photoluminescence (PL), MEB-EDX, spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS), et autres méthodes de caractérisation. Les résultats ont montré que le dépôt de  $\text{LaFeO}_3$  sur le PS a amélioré la surface spécifique de  $\text{LaFeO}_3$  et a résolu les problèmes d'agglomération facile et de séparation difficile de  $\text{LaFeO}_3$  en poudre. Les effets de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , du dosage du catalyseur, de la concentration de la solution, du pH et des anions inorganiques sur l'efficacité d'élimination de la ciprofloxacine ont également été étudiés. L'efficacité d'élimination de carbone organique total (TOC) a atteint 76,44 %.

## I. 7. Conclusion

L'étude bibliographique a permis de :

- ✓ connaître les différentes sources de pollution de l'eau ainsi que les différents types de polluants, leur impact sur la santé humaine et l'environnement ;
- ✓ donner un aperçu sur le traitement des polluants pharmaceutiques et plus particulièrement les antibiotiques, en utilisant la photocatalyse hétérogène, une technologie de traitement des eaux fortement utilisée et adaptée à ce type de polluants ;
- ✓ aborder les problèmes de la récupération difficile des particules de photocatalyseurs, et la présentation des différents photocatalyseurs immobilisés utilisés dans la littérature pour surmonter ces limitations.

---

*Chapitre II Méthodes expérimentales et  
caractérisation*

---

## CHAPITRE II METHODES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION

### II. 1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous nous sommes intéressées à la description détaillée des différents protocoles et méthodes d'élaboration des nanoparticules de chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), de chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ), de la chromite de cuivre immobilisée sur le polystyrène ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ) et de la chromite de zinc immobilisée sur le polystyrène ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ), ces nanoparticules ont été préparées et utilisées dans les tests photocatalytiques.

Les propriétés structurales des catalyseurs sont obtenues à partir de différentes techniques de caractérisation physico-chimiques : Microscopie électronique en Balayage (MEB) couplée à la spectrométrie par Energie Dispersive de rayons-X (EDX), Diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie infrarouge (FTIR/ ATR). Leurs caractéristiques optiques seront examinées par Spectroscopie UV-Vis (DRS). Leurs surfaces spécifiques et leurs volumes poreux seront déterminés par l'analyse (BET).

Des tests de photodégradation d'un antibiotique (céfixime) en milieu aqueux ont été réalisés sur les différents catalyseurs élaborés. Les techniques utilisées pour suivre la cinétique de dégradation ainsi que l'évaluation de la charge organique respectives sont la spectroscopie UV-visible et carbone organique total (COT).

### II. 2. Réactifs et produits chimiques

#### II. 2. 1. Polluant

Le trihydrate de céfixime, appartient à la catégorie des céphalosporines. Il s'agit d'un antibiotique de troisième génération. Administré par voie orale, il est fréquemment utilisé contre les bactéries aérobies à gram positif et à gram négatif. Ce médicament présente une faible solubilité dans l'eau (55 mg/L). Le céfixime est utilisé comme traitement pour les maladies liées à des infections causées par des bactéries telles que la pneumonie, la bronchite, la syphilis et la gonorrhée ainsi que les infections de l'oreille, de la gorge, des poumons et des voies urinaires (Jahanshahi et al., 2020). Cet antibiotique n'est pas seulement utilisé pour le traitement d'une grande variété de maladies infectieuses bactériennes mais peut également être prescrit pour prévenir l'infection chez les personnes subissant des opérations chirurgicales sévères (Naghypour et al., 2020). La **Figure II-1** représente la structure chimique du céfixime et le **Tableau II-1** regroupe certaines propriétés physico-chimiques du céfixime.



### II. 2. 3. Réacteur en batch sous rayonnement de lumière visible

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est illustré dans la **FigureII-2**. Le réacteur est composé d'un ballon en pyrex (verre borosilicaté) de capacité 1L et d'un agitateur magnétique.

L'irradiation en présence de rayonnement de lumière visible pour les tests photocatalytiques, est assurée par une lampe à tungstène de puissance de 200 W de marque Osram, à gaz inerte. La lampe émet un rayonnement de longueur d'onde maximale de (630 nm). La lampe a été positionnée à 10 cm de la surface de la solution.



**Figure II- 2:** Réacteur photocatalytique.

Dans cette étude 4 types de catalyseurs ont été utilisés :  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ , les catalyseurs purs ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation, quant aux catalyseurs immobilisés sur le polystyrène, le dépôt a été réalisé selon un procédé à ultrasons à basse température, en utilisant des particules de polystyrène commercial, l'acide chlorhydrique et l'éthanol ont été utilisés comme agents de dispersion.

### II. 3. Méthodes de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanoparticules utilisées en photocatalyse sous forme de semi-conducteurs, ce sont soit des méthodes physiques reposant sur la transformation des matériaux de taille massive en taille nanométrique (Patil et al., 2022), cependant, ces méthodes ne permettent pas le contrôle de la composition chimique; soit des méthodes chimiques basées sur des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'échelle

atomique ou moléculaire, ce qui permet l'élaboration de matériaux aux propriétés bien définies (structurelles, optiques, composition, taille, etc.) (Patil et al., 2022). Ces méthodes sont également peu coûteuses en termes d'énergie comparées aux précédentes et permettent un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme des particules (Palanisamy et al., 2020).

#### II. 4. Méthode de Coprécipitation

Le terme de coprécipitation est généralement utilisé pour décrire la préparation de précipités à plusieurs composants, qui sont souvent les précurseurs de produits binaires ou multi métalliques (Patil et al., 2022). Ce sont généralement les précurseurs de catalyseurs oxydants. La méthode de coprécipitation est une méthode facile et pratique, largement adoptée pour la synthèse de différents matériaux (Antarnusa et al., 2022). Elle est basée sur l'utilisation d'un rapport stœchiométrique bien précis de deux précurseurs de sel, tels que les oxalates, les carbonates, les hydroxydes et les nitrates qui sont généralement dissous dans un milieu commun et précipités avec un précipitant après ajustement du pH, les précipités sont ensuite calcinés à haute température afin d'obtenir une stabilité thermique et une acidité de surface améliorée du produit final (Patil et al., 2022).

Afin de garantir la synthèse de nanoparticules de haute qualité, les facteurs essentiels tels que le contenu du précipitant, les sels utilisés, la température, la durée du mélange, le pH du milieu, le rapport massiques des réactifs, doivent être soigneusement contrôlés, À titre d'exemple, l'activité des catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  dépend de la quantité de cations métalliques intégrée (Mousavi et al., 2015; Palanisamy et al., 2020; Baaloudj et al., 2021 a). Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment la commodité, le contrôle facile de la taille des particules et un contrôle facile de la composition. La **Figure II-3** montre une schématisation de la technique de coprécipitation telles que détaillée précédemment.

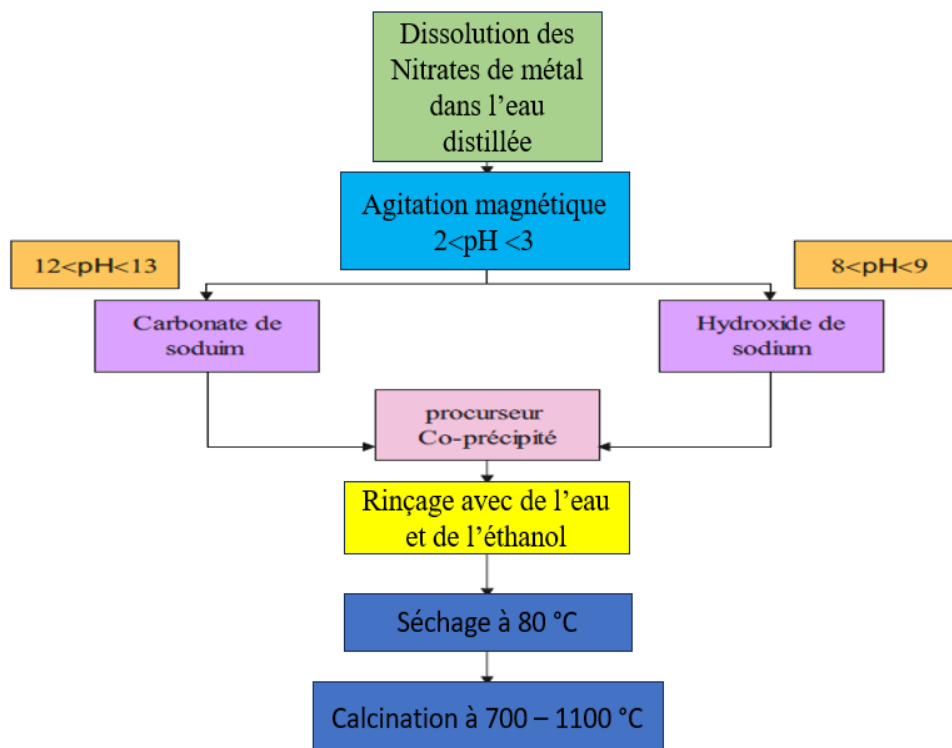


Figure II- 3: Schéma de la technique de coprécipitation.

## II. 5. Préparation des nano-photocatalyseurs $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ par coprécipitation

Pour la préparation des nanoparticules de chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) et de chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ), la méthode de coprécipitation a été utilisée dans les mêmes conditions pour les deux échantillons. Des nitrates de différentes quantités ont été utilisées comme réactifs ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), les produits ont été complètement dissous dans une solution aqueuse sous agitation à température ambiante, avec un rapport stœchiométrique de  $M/\text{Cr} = 1/2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ). Cinq pour cent d'acide citrique ( $\text{HNO}_3$ ) ont été ajoutés aux solutions préparées. Pour obtenir des conditions alcalines, une solution de  $\text{NaOH}$  a été ajoutée aux mélanges sous agitation, pour obtenir des précipités, ces derniers ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol pour éliminer les impuretés résiduelles, qui peuvent être présentes dans les particules préparées. Les précipités ont été séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 h dans un four puis calcinés à  $700^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

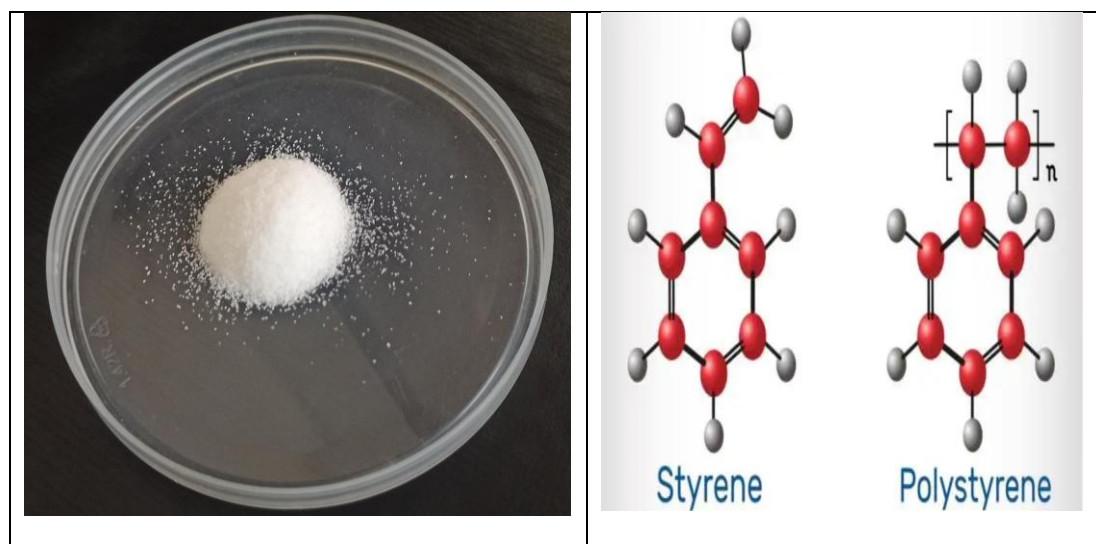
## II. 6. Support en polystyrène

Le polystyrène, est un matériau révolutionnaire qui a suscité un vif intérêt dans la recherche de ses propriétés optiques, électroniques, thermiques et mécaniques, ainsi que son

utilisation comme support pour l'immobilisation des nanoparticules de semi-conducteurs (Alpay et al., 2020). Il s'agit d'un polymère fabriqué à partir du monomère de styrène, il est connu pour être un matériau hydrophobe capable d'attirer les polluants organiques à sa surface et d'améliorer ainsi l'efficacité de l'élimination et de l'oxydation dans les systèmes aqueux (Liu et al., 2018).

Le polystyrène est l'un des meilleurs supports pour l'immobilisation des photocatalyseurs, il présente une grande résistance aux UV, en outre, il est chimiquement inerte, thermoplastique et facilement disponible (Das et al., 2019, 2020; Alpay et al., 2020).

Le photocatalyseur supporté sur le polystyrène est caractérisé par sa haute performance et sa stabilité même après plusieurs utilisations (Alpay et al., 2020). La **Figure II-4** représente des particules de polystyrène sous forme de poudre ainsi que la structure de la molécule.



**Figure II- 4:**Particules de polystyrène.

Dans notre étude les microplastiques de polystyrène (MPs) de taille de 250 $\mu$ m ont été plongés dans une eau désionisée pendant 24 h puis immergés dans de l'acide chlorhydrique à 10 % pendant 48 h ensuite rincés à l'eau ultrapure et à l'éthanol (Guo et al., 2018). Les MPs ont été séchés à 50 °C et conservés dans des sacs en polyéthylène à fermeture éclair pour les expériences.

## II. 7. Synthèse des semi-conducteurs immobilisés CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS

### II. 7. 1. Dépôt ultrasonique à basse température

Différentes approches physiques sur le dépôt de photocatalyseur sur un substrat potentiel ont été rapportées par les chercheurs (Akerdi et al., 2019; Das et al., 2019; Nasir et al., 2020), comme le procédé sol-gel, l'enrobage par immersion, l'hydrothermie, etc. Mais la plupart des

techniques mentionnées ne sont pas adaptées à l'immobilisation de nanoparticules de semi-conducteur sur un substrat polymère. Ceci est dû à la calcination à haute température qui pourrait détruire la structure du polymère. La méthode de dépôt ultrasonique à basse température s'est montrée comme une alternative adéquate pour ces méthodes car elle est efficace, rentable et permet la conservation de la structure polymérique. Cette approche de dépôt ultrasonique à basse température a été introduite par Zhang et al., 2015.

## II. 7. 2. Préparation de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS

### II. 7. 2. 1. Ultrason

Dans cette étude, afin d'assurer la dispersion des particules des échantillons élaborés, nous avons utilisé un appareil à ultrason de type Wise clean wuc D-06H.



Figure II- 5: Bain ultrasonique WiseClean.

### II. 7. 2. 2. Protocol expérimental

Les photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS a été préparé par une méthode ultrasonique à basse température, une masse de 24 mg de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a été ajoutée à un mélange de 100 mL de méthanol et 2 mL d'acide chlorhydrique. Le mélange a été soumis à une sonication pendant 1 h à 60 °C. Une masse de 560g de particules de billes de PS d'un diamètre de 250  $\mu\text{m}$  a été ajoutée et laissée pendant 1 h dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude de l'acide chlorhydrique. Le photocatalyseur supporté a été séché à 60 °C pendant 24 h, puis séparé des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  excédentaires par tamisage à l'aide d'un tamis de 50  $\mu\text{m}$ . La procédure a été répétée plusieurs fois pour s'assurer que l'excès de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  était

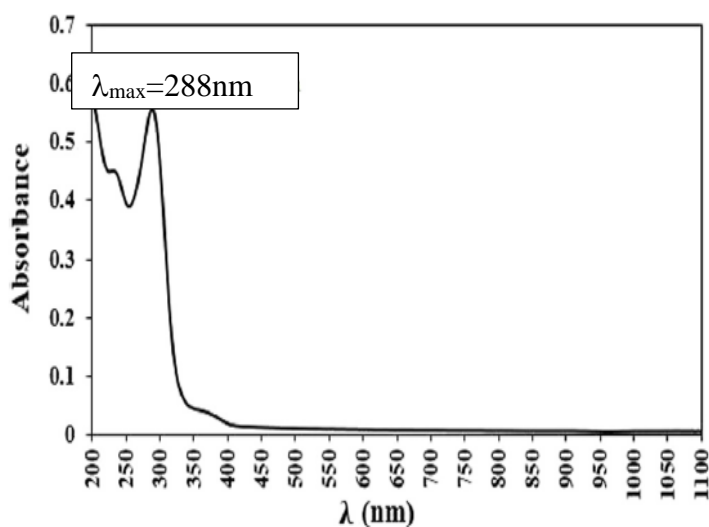
éliminé. Pour une étude comparative,  $ZnCr_2O_4$  a été immobilisé sur des billes de PS ( $ZnCr_2O_4$ -PS) en suivant la même procédure.

## II. 8. Méthodes d'analyse

### II. 8. 1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode analytique quantitative, largement utilisée dans le domaine de la photocatalyse pour suivre la cinétique de dégradation des polluants. La méthode est basée sur l'interaction de la lumière avec les atomes d'une substance chimique dissoute dans une solution, en particulier l'absorption de la lumière dans la région ultraviolet-visible du spectre électromagnétique (généralement entre 200 et 800 nm). La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'espèces absorbantes et à leur concentration, en accord avec la loi de Beer-Lambert. En comparant les spectres d'absorption obtenus avec les spectres de l'échantillon initial, des informations sur la concentration de l'échantillon peuvent être obtenues. Par conséquent, une diminution de l'absorption de la lumière à une longueur d'onde particulière indique une diminution de la concentration de l'échantillon (Parvizi et al., 2019 b).

Pour notre étude, afin de déterminer le taux d'abattement du céfixime par photocatalyse, l'évolution de sa concentration a été suivie par un spectrophotomètre UV-Visible de marque (shimadzu UV-1800), à une longueur d'onde maximale d'absorption du céfixime de 288 nm. Le spectre UV du céfixime est représenté par la **Figure II-6**.



**Figure II- 6:** Spectre UV-visible d'une solution de concentration 10m/L en céfixime.

### II. 8. 2. Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total est une technique importante pour quantifier la quantité de composés organiques dans l'eau. Cette analyse mesure la teneur totale en carbone présente dans un échantillon, y compris les matières organiques dissoutes. L'analyse COT est utilisée pour suivre le processus de minéralisation des polluants lors des réactions de dégradation oxydative. Elle peut être également utile pour déterminer les niveaux de pollution organique dans l'eau et surveiller l'efficacité des processus de traitement des eaux usées (Kakavandi et al., 2021). En effet, son principe est basé sur l'oxydation complète de la matière organique après filtration pour former, en fin de réaction en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le dioxyde de carbone produit est quantifié par spectrophotométrie Infra-Rouge, sa teneur est proportionnelle à la quantité de carbone organique dans l'échantillon.

Dans cette étude, nous avons mesuré le taux de COT, afin d'évaluer l'élimination du céfixime à la fin du processus photocatalytique, en utilisant un analyseur COT de marque GE-Innovox. Le taux de minéralisation est obtenu par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_0} \times 100 \quad (\text{II- 1})$$

Où COT<sub>0</sub> et COT<sub>f</sub> sont, respectivement, les teneurs en COT initiale et finale.

### II. 9. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption

Dans cette étude le céfixime a été choisi comme polluant modèle pour l'étude de l'efficacité photocatalytique du CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS en suspension sous rayonnement de la lumière visible. Les propriétés adsorptives du polystyrène ont été explorés. Toutes les expériences de dégradation du polluant ont été effectuées dans un réacteur batch **Figure II-2**. Avant d'aborder l'étude de la photodégradation du céfixime, une comparaison des différentes méthodes de traitement à savoir la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse a été réalisée. La solution de céfixime a été préparée par dilution de 10 mg dans 1L d'eau purifiée sous agitation jusqu'à dissolution complète. Des expériences de photolyse ont été effectuées. Dans le cas de catalyseur, nous ajoutons le catalyseur et continuons à agiter dans l'obscurité avant de commencer les expériences de photocatalyse. Un volume de 10mL de la suspension est collecté à des intervalles de temps définis, filtrés à l'aide d'un filtre millipore de 0,45 µm puis analysé par spectromètre UV-Visible à 288 nm, pour déterminer la concentration résiduelle du céfixime. Toutes les expériences ont été répétées 3 fois. L'équation suivante a été utilisée pour calculer le taux d'abattement du céfixime.

$$\text{Photodégradation (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II-2})$$

Où

$C_0$  : est la concentration initiale en céfixime après adsorption et  $C_t$  est la concentration en céfixime au temps  $t$ .

## II. 10. Conclusion

Dans ce chapitre le protocole d'immobilisation des catalyseurs sur le polystyrène a été présenté. Il a pour but d'élaborer des photocatalyseurs supportés permettant de remédier au problème de récupération du catalyseur à la fin de la réaction photocatalytique et ainsi de réduire le coût élevé des catalyseurs en facilitant leur régénération. La deuxième partie a été consacrée à la description des modes opératoires des procédés d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse et les méthodes de caractérisation permettant de définir les propriétés physico-chimiques de ces particules, susceptibles d'influencer l'activité photocatalytique des catalyseurs impliqués, lors du processus de photodégradation.

---

*Chapitre III*  
*Résultats et discussion*

---

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre consiste en l'interprétation et la discussion des résultats de l'analyse structurale et morphologique des matériaux photocatalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  préparés durant cette étude. L'analyse des nanoparticules a été réalisée par les méthodes de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les échantillons étudiés, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation de la morphologie des surfaces, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) pour confirmer l'immobilisation, la spectroscopie UV-Vis (DRS) pour étudier les propriétés optiques des catalyseurs, l'analyse d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  (BET) a été réalisée afin d'évaluer la surface et la taille des pores des nanoparticules synthétisées. L'efficacité des semi-conducteurs sera testée pour la photodégradation du céfixime sous rayonnement de lumière visible et les conditions opératoires telles que la concentration initiale du polluant, la dose du catalyseur, l'effet du pH et l'ajout d'accepteur d'électrons  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seront étudiées.

Afin d'améliorer les propriétés optiques, structurales de la chromite de cuivre et éviter les problèmes de récupérations après traitement, les composés  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ont été immobilisés à la surface du polystyrène.

### III. 1. Caractérisation du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

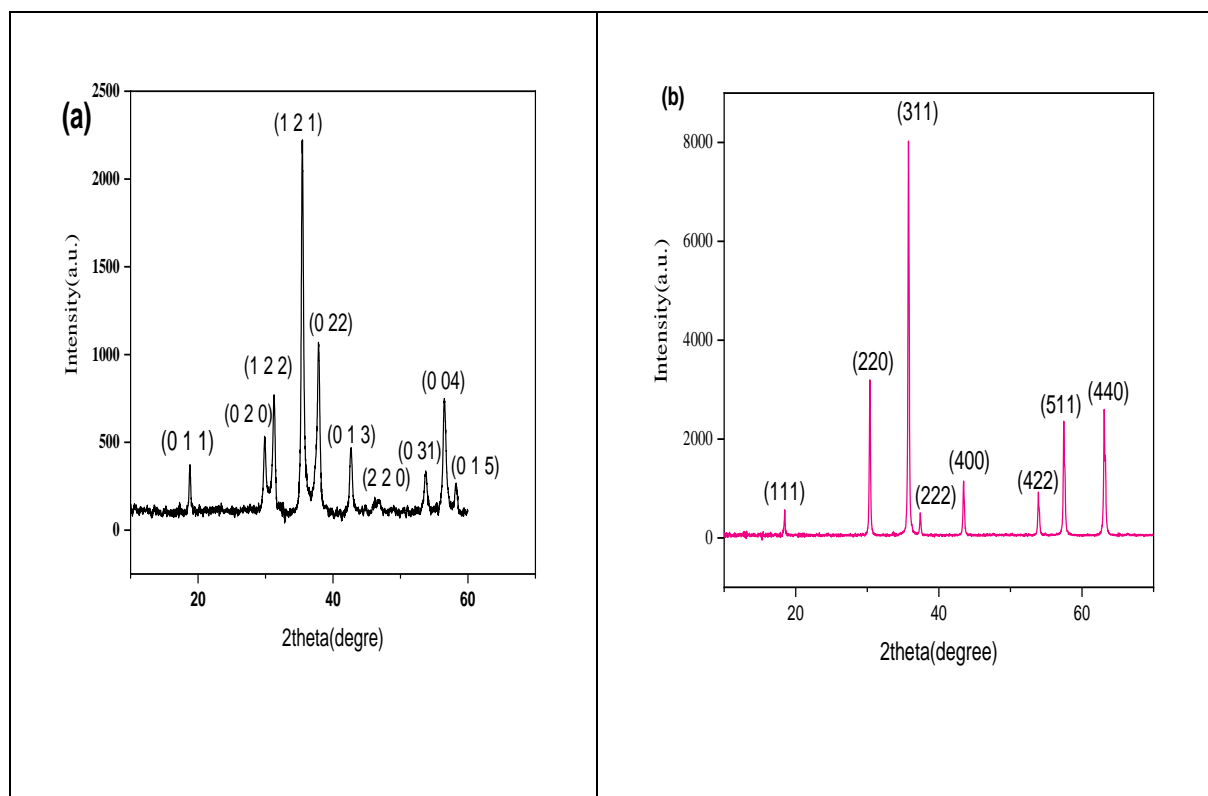
#### III. 1. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau (Darkhosh et al., 2019). Afin d'étudier les nanoparticules de chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) et chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) dans chaque échantillon, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée. Les diagrammes DRX des échantillons après calcination sont représentés dans la **Figure III-1**.

D'après la **Figure III-1 (a)** les échantillons présentaient une bonne cristallinité, ce qui confirme que la température de calcination de  $700^\circ\text{C}$  était suffisante pour le processus de cristallisation. Il convient de noter que la phase de la  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a pu être indexée aux lignes de diffraction typiques du matériau comme une structure tétragonale (Benrighi et al., 2022) ; tous

les pics ont été attribués au spinelle monphasé de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  en bonne conformité avec la carte standard (JCPDS 98-005-9266) (Mobini et al., 2017). Les pics typiques observés pour la  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  à ( $\Theta = 18,45^\circ ; 29,50^\circ ; 30,91^\circ ; 35,1^\circ ; 37,5^\circ ; 42,3^\circ ; 46,1^\circ ; 53,37^\circ ; 56,1^\circ ; 57,1^\circ$ ) correspondent aux plans cristallins de (0 1 1), (0 2 0), (1 2 2), (1 2 1), (0 2 2), (0 1 3), (2 2 0) (0 3 1), (0 0 4) et (0 1 5), respectivement.

D'après les résultats observés sur la **Figure III-1 (b)** une phase unique de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a été obtenue à  $700^\circ\text{C}$ . Les pics observés ont été attribués à la phase  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  de structure cubique (Mousavi et al., 2015; Benrighi et al., 2021). Le diagramme obtenu révèle la présence de ( $\Theta = 18,5^\circ ; 30,4^\circ ; 35,8^\circ ; 37,4^\circ ; 43,4^\circ ; 53,9^\circ ; 57,5^\circ ; 63,2^\circ$ ) correspondant à des plans cristallins de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440), respectivement, en accord avec la carte standard (JCPDS87-0028) (Benrighi et al., 2021).

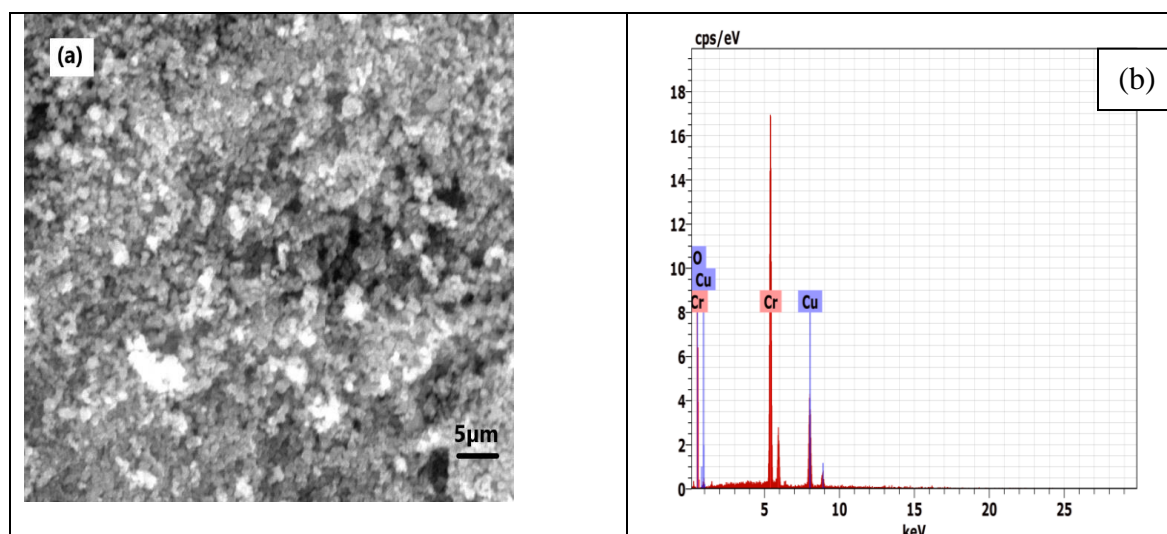


**Figure III- 1:**(a) Diffraction des rayons X de la chromite de cuivre  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (b) diffraction des rayons X de la chromite de Zinc  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée au spectrophotomètre par Energie Dispersive de rayons-X (MEB-EDX) des échantillons  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a donné la morphologie et la composition chimique des matériaux préparés par coprécipitation.

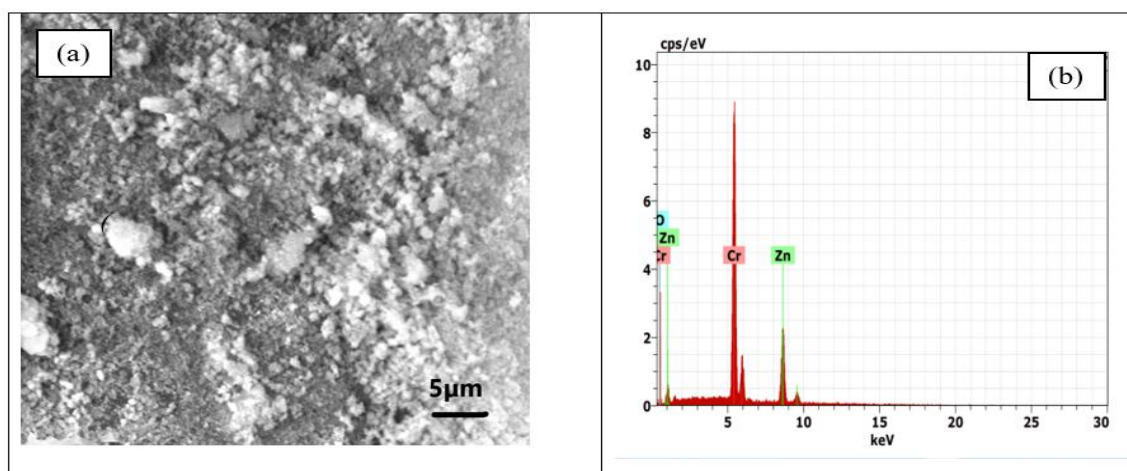
Les images MEB présentées sur la **Figure III-2 (a)** montrent que les nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sont uniformément distribuées et que la morphologie est presque homogène (Baaloudj

et al., 2021 a). De plus, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X montre que l'échantillon ne contient que les éléments suivants : Cu, Cr et O comme illustré sur la **Figure III-2 (b)**, ce qui confirme la formation de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (Benrighi et al., 2022).



**Figure III- 2:**(a) micrographie MEB du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (b) Spectre d'Énergie Dispersive de rayons-X EDX des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

L'image MEB de l'échantillon est présentée dans la **Figure III-3 (a)**. La morphologie de toute la surface de l'échantillon semble uniforme et de structure poreuse (Benrighi et al., 2021).



**Figure III- 3:**(a) micrographie MEB du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , (b) Spectre d'Énergie Dispersive de rayons-X (EDX) des nanoparticules de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

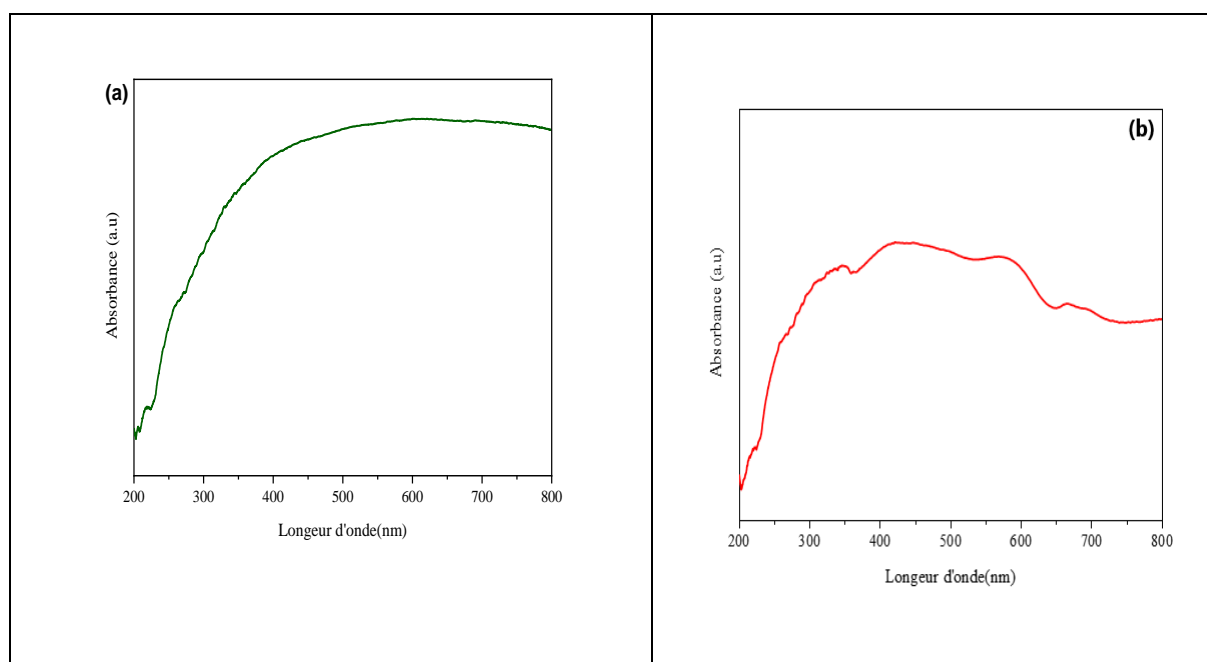
La **Figure III-3 (b)** montre les spectres EDX de la poudre de catalyseur  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , les pics correspondant à Zn, Cr et O ont été observés dans l'échantillon, ce qui confirme la formation de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Tajizadegan et al., 2017).

### III. 1. 2. Spectroscopie UV-Vis (SRD)

Dans le but d'étudier les propriétés optiques du catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , le spectre d'absorption UV-vis a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Jasco (V650). La courbe illustrée sur la **Figure III-4** représente le spectre d'absorption UV-Vis des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

D'après la **Figure III-4 (a)** une large bande d'absorption est observé dans la région 200-800nm, cette dernière pourrait être attribuée à la bande interdite des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

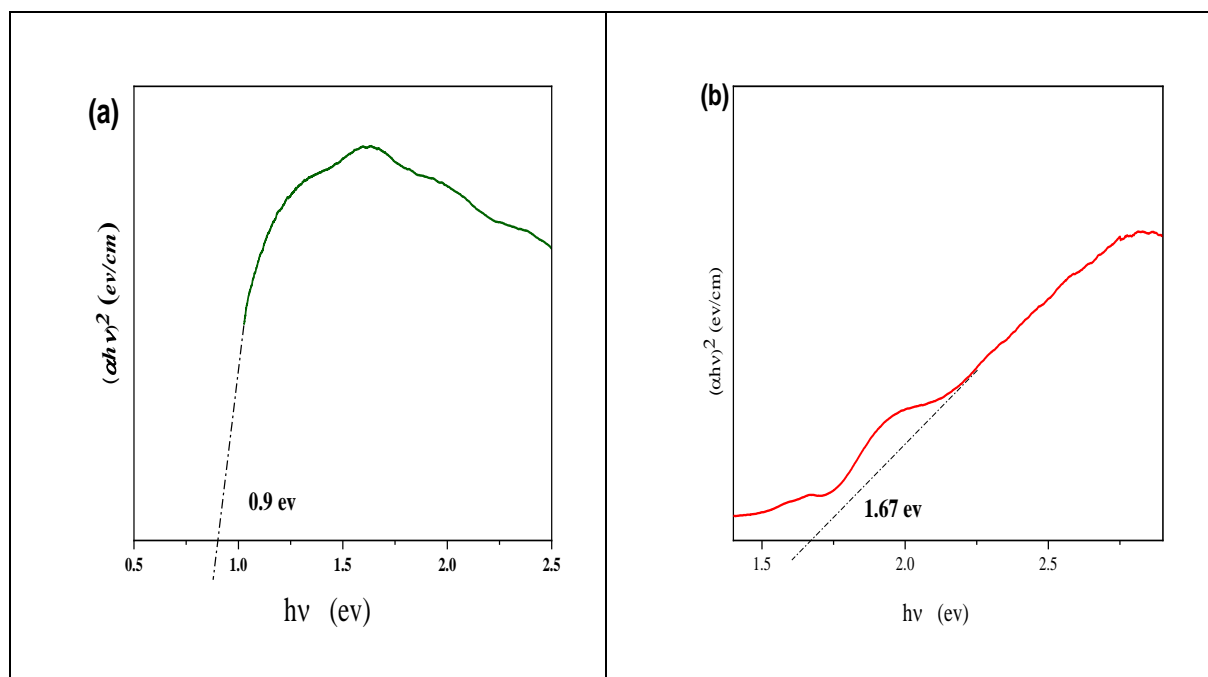
La **Figure III-4 (b)** montre des spectres de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  figurant dans la zone de longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm à température ambiante. Les pics à 450 nm et 585 nm peuvent être attribués aux transitions  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$  et  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$  des ions octaédriques  $\text{Cr}^{+3}$  ( $d^3$ ), respectivement (Cheng et al., 2008). Le pic important dans la région UV (250nm) peut être attribué à la bande interdite des nanoparticules de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .



**Figure III- 4:**(a) Spectre d'absorption UV/Vis de la  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (b) Spectre d'absorption UV/Vis de la  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

L'énergie de la bande interdite optique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est de 0,9 eV, comme le montre la **Figure III-5 (a)**, elle est obtenue à partir du tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  avec une transition directe ( $n = 2$ ), cette valeur est proche de la valeur de 0,92 eV rapportée dans la littérature (Baaloudj et al., 2021 a). Le photocatalyseur possède des propriétés d'absorption supérieures à celles de  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) (Nezar et al., 2018; Melki et al., 2021) et du  $\text{ZnO}$  (3,37 eV) (Bayat et al., 2019). La **Figure III-5 (b)**, montre que la valeur de la bande interdite de

$ZnCr_2O_4$  a été estimé à 1,6eV, des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature (Benrighi et al., 2021). Chaque photocatalyseur est excité par une source lumineuse dont l'énergie est supérieure ou égale à sa bande interdite. Par conséquent, plus la bande interdite est étroite, plus le nombre de sources lumineuses pouvant exciter le catalyseur est élevé. Lorsqu'un catalyseur est exposé à la lumière visible, le taux de production de paires électron-trou à sa surface augmente de manière significative (Darkhosh et al., 2019; Alpay et al., 2020).



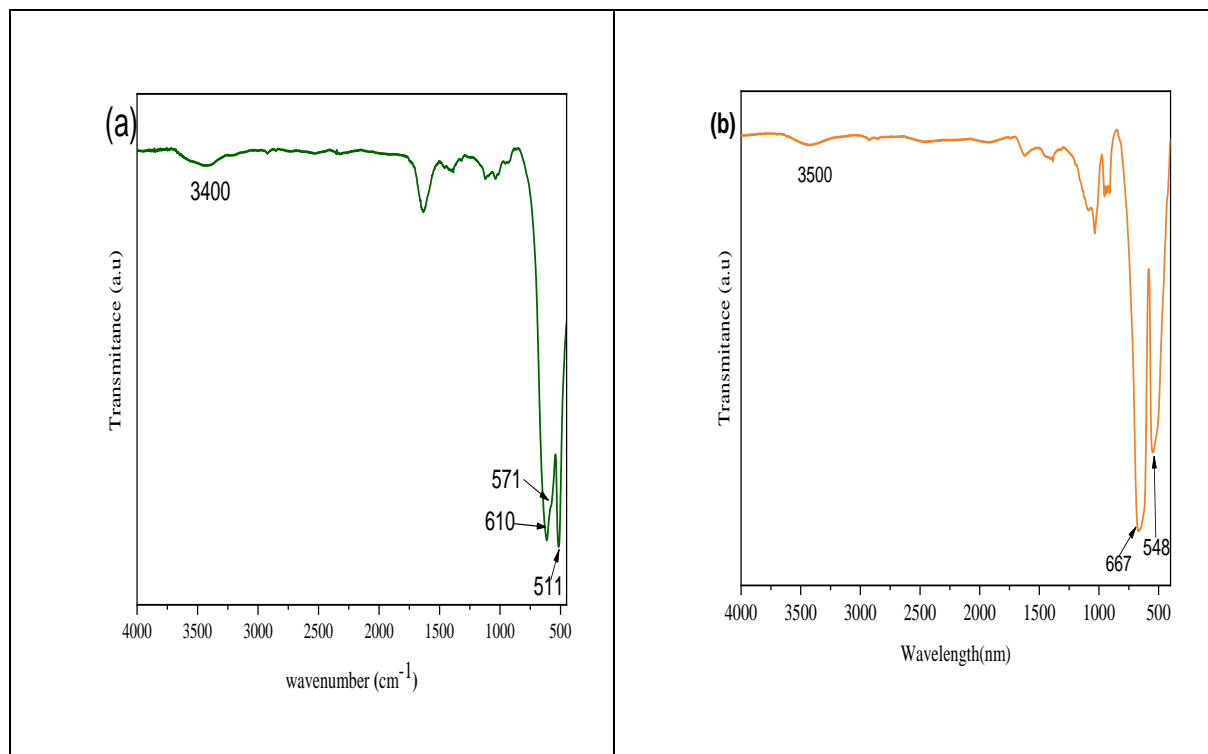
**Figure III- 5:** Représentation de la fonction de "Tauc plot" pour les particules de (a) chromite de cuivre  $CuCr_2O_4$ , (b) chromite de zinc  $ZnCr_2O_4$ .

### III. 1. 3. Spectrophotométrie Infrarouge FTIR/ ATR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les bandes de vibrations des oxydes et confirmer l'existence de ces phases. Les spectres FT-IR des catalyseurs  $CuCr_2O_4$  et  $ZnCr_2O_4$  après calcination, sont présentés dans La **Figure III-6**.

D'après la **Figure III-6 (a)**, les deux pics à  $610\text{ cm}^{-1}$  et  $571\text{ cm}^{-1}$  confirment la formation de la particule du spinelle chromite de cuivre  $CuCr_2O_4$ , ces pics sont apparus suite à la vibration d'étirement de  $Cr^{+3}-O^{-2}$  et à l'existence des sites tétraédrique et octaédrique (Hosseini et al., 2019). Le pic d'absorption à  $511\text{ cm}^{-1}$  représente également la liaison métal-oxygène (Cu-O) dans le matériau (Sarkar et al., 2020). En outre, la bande d'absorption apparue à  $511\text{ cm}^{-1}$ , pourrait également être liée aux vibrations d'étirement de la structure Cr-O-Cu (Baoum et al.,

2020). La large bande dans la région autour de  $3400\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la présence d'eau coordonnée (Hosseini et al., 2019).



**Figure III- 6:**Spectre IR du (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

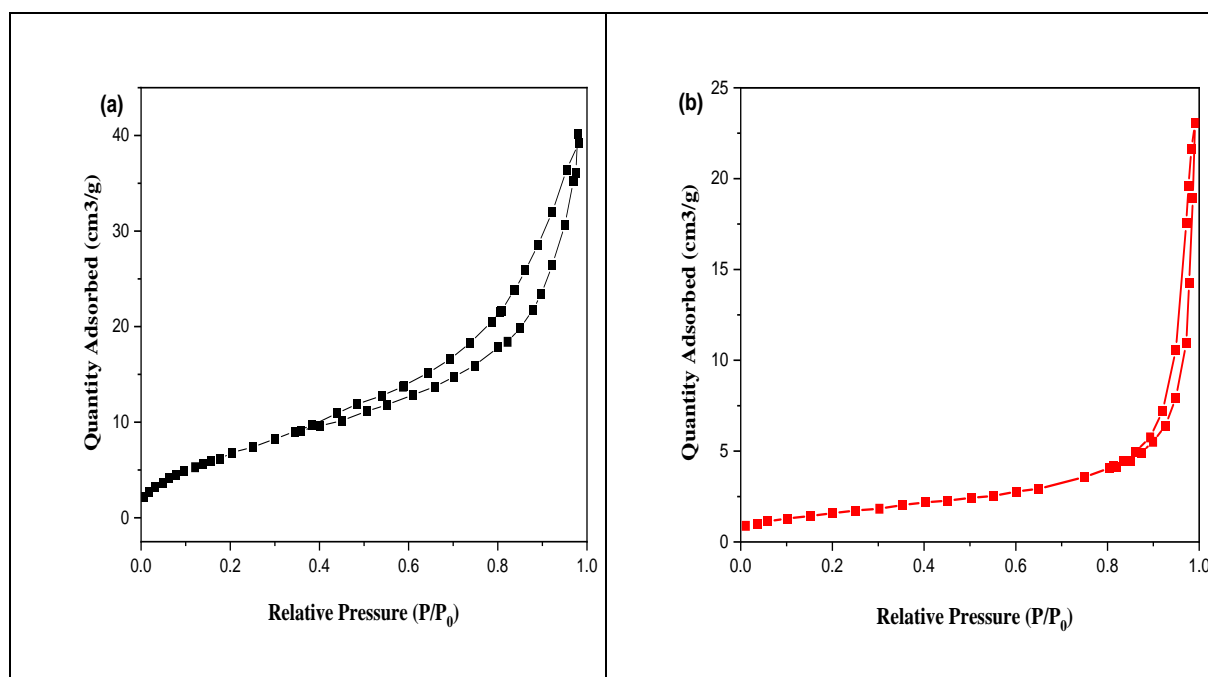
Il est bien connu que les oxydes de type spinelle présentent deux bandes de vibrations caractéristiques qui sont attribuées aux sites tétraédriques et octaédriques (Hosseini et al., 2019). D'après la **Figure III-6 (b)**, l'analyse IR a montré deux pics distincts à  $548\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$ , ces pics sont attribués à la vibration d'étirement tétraédrique (Cr-O) et octaédrique (Zn-O) des liaisons métalliques dans la structure spinelle de la chromite de zinc  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Abbasi et al., 2017). La large bande intense à la fréquence  $3500\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau (Hosseini et al., 2019).

### III. 1. 4. Surface spécifique (BET)

Une analyse d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  a été réalisée afin d'évaluer la surface spécifique par la méthode BET et la taille des pores des catalyseurs synthétisés. Les nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  présentent une surface spécifique de  $11,4$  et  $8,5\text{ m}^2/\text{g}$  respectivement.

La **Figure III-7** présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  **Figure III-7 (a)** et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  **Figure III-7 (b)**.

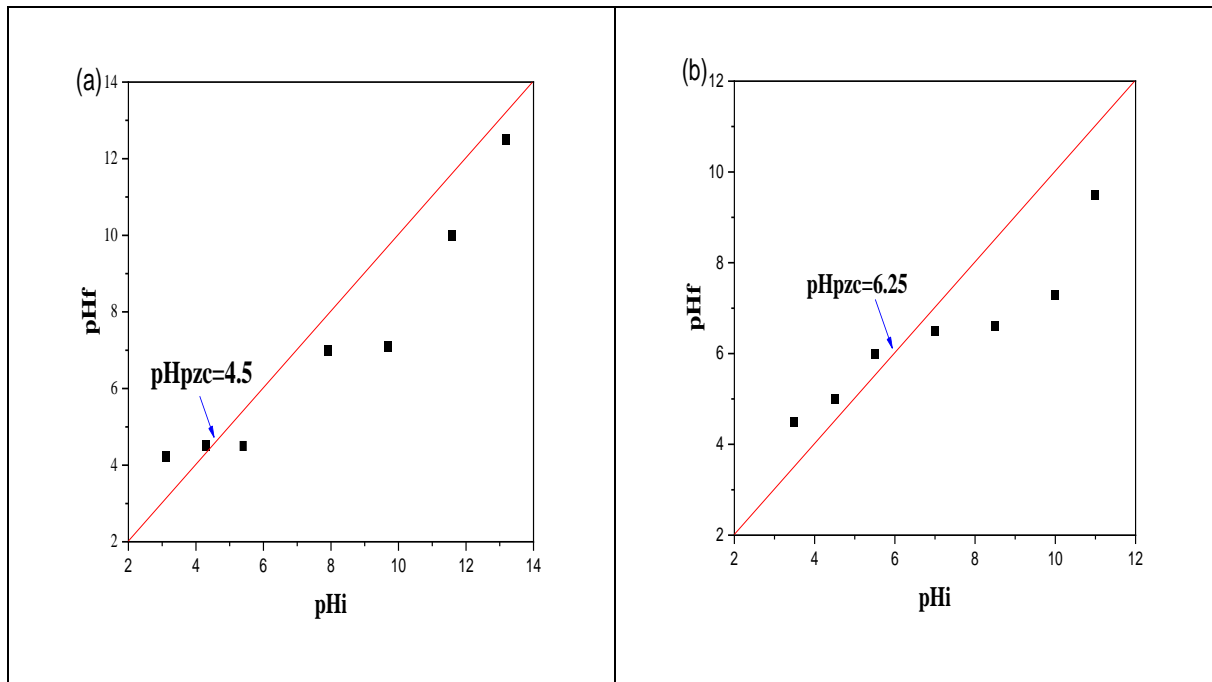
Les isothermes sont de type IV caractérisée par une boucle d'hystérésis, qui est associée à la condensation qui a lieu dans les mésopores. selon la classification de l' IUPAC (Kinashi et al., 2012), ce qui indique la nature mésoporeuse des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .



**Figure III- 7:** Isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  pour les nanoparticules de (a) $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

### III. 1. 5. Détermination du point de charge zéro du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et du $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

La détermination du point de charge zéro du catalyseur est importante pour la connaissance de la charge de la surface du catalyseur ce qui permet de comprendre son comportement à différents pH (Ewis et al., 2022). La **Figure III-8 (a)** représente l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour une solution contenant  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . D'après les résultats obtenus, nous constatons que le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de la chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) se situe à  $\text{pH}=4,5$ . La courbe de la **Figure III-8 (b)** représente l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour une solution contenant le  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , nous remarquons que les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation de celles du pH initial, ainsi, la valeur du pH de point de charge zéro de la chromite de zinc est égale à 6,25.



**Figure III- 8:** Point de charge zéro de (a) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### III. 1. 6. Etude cinétique de l'élimination du céfixime sur CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et sur ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

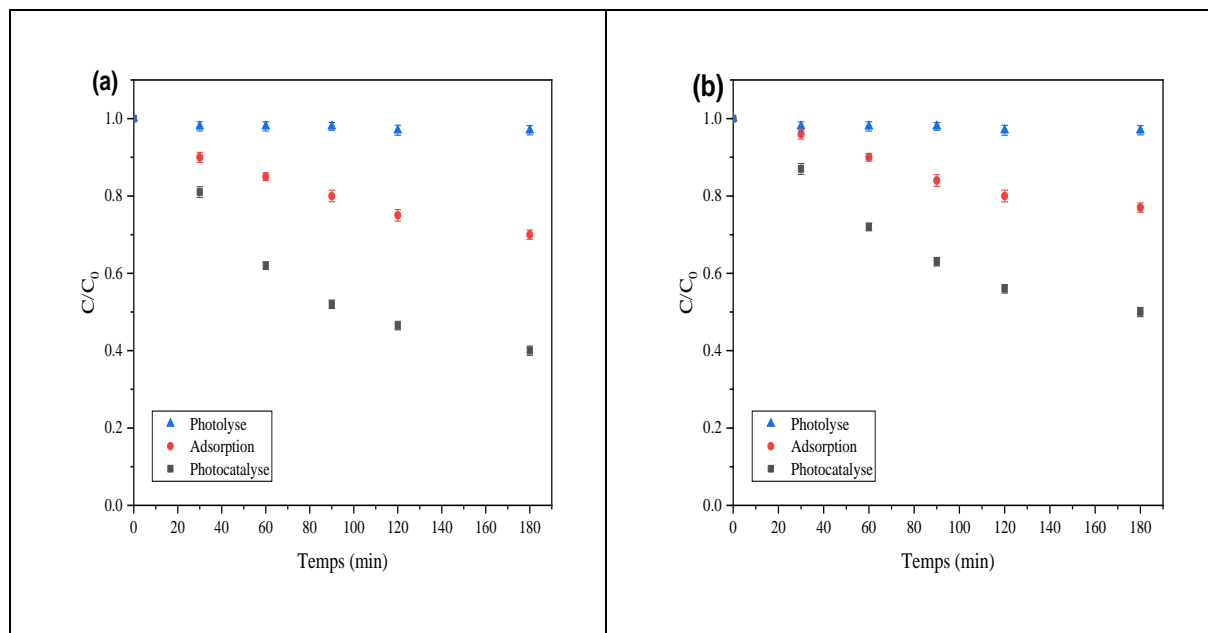
Plusieurs procédés d'élimination du céfixime ont été expérimentés afin de sélectionner le plus performant, ainsi, les procédés d'adsorption, la photolyse et de photocatalyse ont été utilisés dans cette étude.

#### III. 1. 6. 1. Etude de l'élimination du céfixime par différents procédés (Photolyse, Adsorption et Photocatalyse)

Une étude préliminaire de l'élimination du céfixime a été réalisée, elle consiste en la comparaison des différentes méthodes de traitement à savoir l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse. Les tests d'adsorption ont été réalisés en présence du catalyseur à l'abri de la lumière, quant à la photolyse la solution de céfixime a été exposée à la lumière visible en l'absence de catalyseur.

Les courbes illustrées sur la **Figure III-9 (a)** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour les différents procédés ; elles montrent clairement qu'en présence de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans l'obscurité, environ 30% de la quantité initiale du céfixime ont été adsorbés après 180 minutes de rayonnement. Cependant, lors de la photocatalyse en présence du CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et sous rayonnement de la lumière visible, la dégradation du céfixime a été importante, où le taux d'abattement avait atteint 60%, en revanche, la dégradation était négligeable en absence de catalyseur et sous rayonnement la lumière visible, une très petite quantité (3%) du polluant a été éliminée en 180 minutes. En comparant les différents procédés

étudiés, nous remarquons que le procédé photocatalytique conduisait au meilleur taux d'abattement du céfixime (60%).



**Figure III- 9:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour différents procédés. (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 1 \text{ g/L}$ , pH (3,5)), (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ g/L}$ , (6,25)).

Les courbes obtenues dans la **Figure III-9 (b)** représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime montrent que la dégradation du polluant est négligeable durant la photolyse, puisque 3% du céfixime ont été éliminés au bout de 180 min d'exposition à la lumière visible, quant à l'adsorption, un taux d'élimination de 23% a été obtenu, le meilleur taux d'élimination de 50% a été obtenu par la photocatalyse en présence de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  pour une même durée de traitement et sous rayonnement de la lumière visible. Ce qui prouve que la photocatalyse est plus performante comparée aux deux autres procédés.

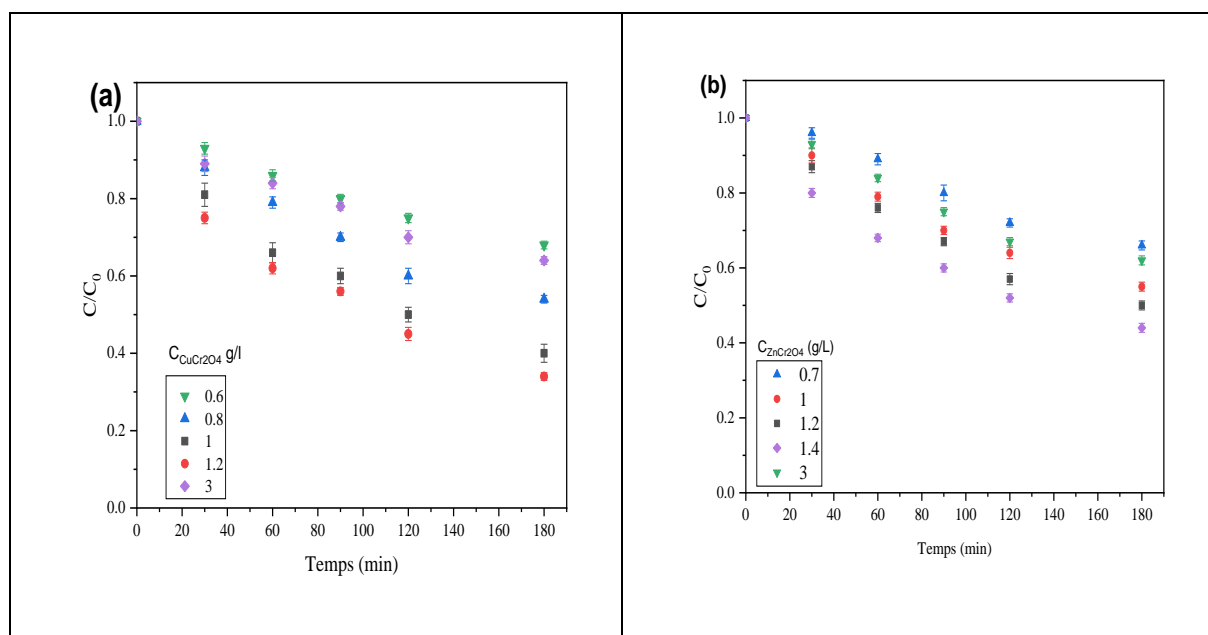
### III. 1. 7. Etude paramétrique

La photodégradation du céfixime a été étudiée dans un réacteur batch par le procédé photocatalytique en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sous rayonnement de la lumière visible. Une étude paramétrique a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions opératoires et d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de photodégradation. Nous nous sommes intéressées à l'effet des paramètres suivants sur l'élimination du céfixime :

- la quantité de catalyseur utilisée ;
- la concentration initiale en polluant ;
- le pH de la solution.

### III. 1. 8. Influence de la quantité de catalyseur sur la photodégradation du céfixime

La quantité de catalyseur est un paramètre important déterminant l'efficacité du procédé photocatalytique. Les courbes illustrées sur la **Figure III-10** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible pour différentes concentrations en catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Le **Tableau III-1** rassemble les valeurs des rendements d'élimination pour différentes concentrations en catalyseurs.



**Figure III- 10:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de lumière, pour différentes concentrations en catalyseur(a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , pH (3,5)), (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , pH (6)).

Il apparaît sur la **Figure III-10 (a)** que le taux d'abattement augmente avec la concentration en catalyseur. Le **Tableau III-1** montre que les taux de dégradation obtenus étaient de 32%, 55%, 60%, 64%, 35% pour des concentrations respectives en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  de 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 et 3 g/L. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité photocatalytique est fortement influencée par la quantité de catalyseur, ce qui peut s'expliquer par le nombre croissant des sites actifs de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , résultant d'une grande surface offerte à la réception des photons et par conséquent la formation d'une plus grande quantité de radicaux libres ( $\text{HO}^\bullet$ ), lors de l'étape d'initiation, responsables de la réaction d'oxydation du céfixime.

Il apparaît également que l'utilisation d'une dose de 1g/L en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pour une durée de traitement de 180 min enregistre un taux d'abattement de 60%, ce résultat est presque identique à celui obtenu avec une dose de 1,2g/L qui est de 64%, par conséquent, pour des raisons

économiques notre choix s'est porté sur  $C_{CuCr_2O_4} = 1\text{g/L}$  comme dose optimale pour la suite de l'étude paramétrique.

Notons que pour une dose de catalyseur  $\geq 1,2\text{g/L}$ , une diminution du taux d'abattement et des constantes de vitesse apparente, ce qui peut être expliqué par la réduction du nombre de paires électrons-trou formé dû à la turbidité provoquée par la forte concentration en catalyseur empêchant le rayonnement des particules situées loin des rayonnements (Tayebee et al., 2018; Parvizi et al., 2019 a; Zhang et al., 2023). Ce phénomène devient beaucoup plus apparent pour la concentration  $C_{CuCr_2O_4} = 3\text{g/L}$ .

**Tableau III- 1:** Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de lumière visible  $t = 180\text{ min}$ , pour différentes concentrations en catalyseurs (a)  $CuCr_2O_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10\text{ mg/L}$ , pH (3,5)), (b)  $ZnCr_2O_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10\text{ mg/L}$ , pH (6)).

|                          |     |     |     |     |     |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $C_{CuCr_2O_4}$<br>(g/L) | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 3,0 |
| X (%)                    | 32  | 55  | 60  | 64  | 35  |
| $C_{ZnCr_2O_4}$<br>(g/L) | 0,7 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 3,0 |
| X (%)                    | 34  | 45  | 50  | 56  | 38  |

Nous pouvons déduire à partir de la régression linéaire des courbes obtenues **Figure C-1** que la cinétique de dégradation du céfixime sur la  $C_{CuCr_2O_4}$  est de pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques apparentes déterminées à partir des pentes des courbes représentant  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps sont illustrées dans le **Tableau III-2**.

Nous remarquons que  $k_{app}$  et l'efficacité photocatalytique augmentent avec l'augmentation de la concentration du  $CuCr_2O_4$ , avec la diminution des  $t_{1/2}$ . La valeur du la plus élevée est obtenue pour une concentration  $C_{CuCr_2O_4} = 1\text{g/L}$ .

L'influence de la concentration de  $ZnCr_2O_4$  sur l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime sous rayonnement de la lumière visible a été étudié et représenté dans la **Figure III-10 (b)** et le **Tableau III-1**.

**Tableau III- 2:** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux d'abattement du céfixime à  $t = 180$  min et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L, pH (3,5)).

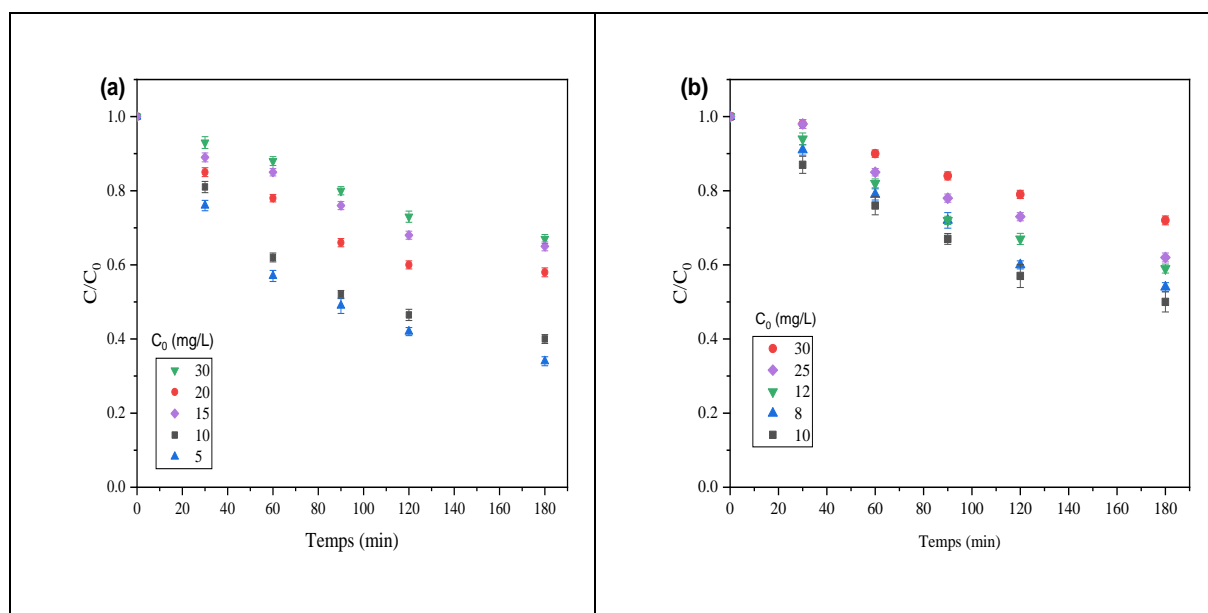
| Masse (g/L) | $k_{\text{app}} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $t_{1/2}$ (min) | X (%) |
|-------------|---|-------|-----------------|-------|
| 0,6         | 2,3   | 0,995 | 301,36          | 32    |
| 0,8         | 3,7   | 0,990 | 187,33          | 55    |
| 1           | 5,5   | 0,991 | 126,02          | 60    |
| 1,2         | 6,2   | 0,991 | 111,79          | 64    |
| 3           | 2,7   | 0,990 | 256,72          | 35    |

Comme illustré sur la **Figure III-10 (b)** l'effet de la quantité de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sur l'élimination du céfixime est assez remarquable. L'efficacité de dégradation du céfixime augmente avec l'augmentation la concentration en catalyseur. D'après le **Tableau III-1**, nous remarquons que pour une durée de traitement de 180min les rendements de dégradation obtenus étaient de 34%, 45%, 50%, 56%, 38% pour des concentrations respectives en  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  de 0,7-1-1,2-1,4-3 g/L. Ces résultats montrent que l'efficacité catalytique est fortement influencée par la dose du catalyseur. L'augmentation de la quantité de catalyseur améliore le taux de dégradation du céfixime, pour des doses inférieures à 1,4. Ce qui peut être expliqué par l'augmentation du nombre de  $\text{HO}^\bullet$  actives produites (Song et al., 2017 a). Au-delà de cette valeur et pour une dose de 3g/L une diminution du taux de dégradation est observée. Ceci est dû à la forte quantité de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  contenue dans le volume réactionnel, empêchant ainsi la pénétration de la lumière responsable sur l'efficacité photocatalytique (Darkhosh et al., 2019; Parvizi et al., 2019 b). A partir de la **Figure III-10 (b)**, nous remarquons une légère différence des taux d'abattement obtenus avec une quantité de catalyseur de 1,2 g/ L et 1,4 g/ L pour des raisons économiques la concentration de 1,2 g/ L a été adopté par la suite de l'étude.

### III. 1. 9. Influence de la concentration initiale du céfixime sur le procédé de photodégradation

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale du céfixime, des expériences de photodégradation ont été réalisées sous rayonnement de la lumière visible pour différentes concentrations en présence des deux catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Les courbes illustrées sur la **Figure III-11** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite  $C/C_0$  du céfixime pour les différentes concentrations initiales étudiés. Le **Tableau III-3** rassemble les valeurs des rendements d'élimination obtenues.

Les courbes représentées dans la **Figure III-11 (a)** montrent que lorsque la concentration en céfixime augmente, le taux d'abattement diminue, les valeurs des taux d'abattement rassemblées dans le **Tableau III-3** indiquent une diminution conséquente lorsque la concentration en polluant diminue, ainsi pour une concentration initiale de 5mg/L en céfixime, le taux d'abattement atteint 66% par contre pour une concentration de 30mg/L le taux se réduit à 33%. Notons que pour une même masse de catalyseur, le nombre de sites actifs disponible pour une concentration de 5 mg/L en polluant est plus important que pour une concentration de 30mg/L, ce qui peut être expliqué par la saturation des sites actifs disponibles sur la surface du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (Tayebee et al., 2020).



**Figure III- 11:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible, pour différentes concentrations initiales en céfixime. (a) $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}=1\text{g/L}$ , pH(3,5)) , (b) $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4}=1,2\text{g/L}$  pH(6)).

Vu que la différence des taux d'abattement pour les concentrations en céfixime de 5 et 10mg/L n'est que de 6% et ayant comme objectif d'éliminer une plus grande quantité de polluant, nous avons choisi la concentration de 10mg/L en céfixime pour la suite de notre travail.

Pour le cas du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , les courbes illustrées sur la **Figure III-11 (b)** ainsi que le **Tableau III-3**, montrent que la concentration initiale de céfixime utilisée a une grande influence sur le procédé de dégradation photocatalytique. Le rendement d'élimination du céfixime obtenu après 180 min de rayonnement à la lumière visible est de 46%, 50%, 41%, 38%, 28% pour des

concentrations respectives de 8, 10, 12, 20, 25 mg/L. Nous remarquons que le meilleur taux de dégradation est obtenu avec une concentration en céfixime égale à 10mg/L.

**Tableau III- 3:** Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de la lumière visible à  $t= 180$  min, pour différentes concentrations initiales en céfixime. (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 1$  g/L, pH (3,5)),(b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2$  g/L, pH (6)).

|                           |                 |    |    |    |    |    |
|---------------------------|-----------------|----|----|----|----|----|
| $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ | $C_0$<br>(mg/L) | 5  | 10 | 15 | 20 | 30 |
|                           | X (%)           | 66 | 60 | 35 | 42 | 33 |
| $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ | $C_0$<br>(mg/L) | 8  | 10 | 12 | 25 | 30 |
|                           | X (%)           | 46 | 50 | 41 | 38 | 28 |

Afin de déterminer l'ordre de la réaction photocatalytique sur  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  pour la dégradation du céfixime, la régression linéaire des courbes tracées après linéarisation donne des droites qui passent par l'origine **FigureC-2** avec des valeurs de  $R^2$  élevées, ce qui correspond à une cinétique de photodégradation de pseudo-premier ordre (Yazdanbakhsh et al., 2010; Gingasu et al., 2013). Le **Tableau III-4** regroupe les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre pour les différentes concentrations initiales en céfixime. Les résultats de cette étude montrent que les meilleurs taux de dégradation et constantes de vitesse apparente sont obtenus avec une concentration de céfixime égale à 10mg/L.

**Tableau III- 4:** Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et taux de dégradation après 180 minutes de rayonnement pour différentes concentrations initiales en céfixime en présence de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2$  g/L, pH (6)).

| $C_{\text{céfixime}}$<br>(mg/L) | $k_{\text{app}} \cdot 10^3$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $t_{1/2}$<br>(min) | X<br>(%) |
|---------------------------------|--|-------|--------------------|----------|
| 8                               | 3,7  | 0,990 | 187,33             | 46       |
| 10                              | 4,4  | 0,991 | 157,53             | 50       |
| 12                              | 3,1  | 0,991 | 223,59             | 41       |
| 25                              | 2,6  | 0,991 | 2669               | 38       |
| 30                              | 1,9  | 0,992 | 364,81             | 28       |

### III. 1. 10. Influence du pH sur la photodégradation du céfixime

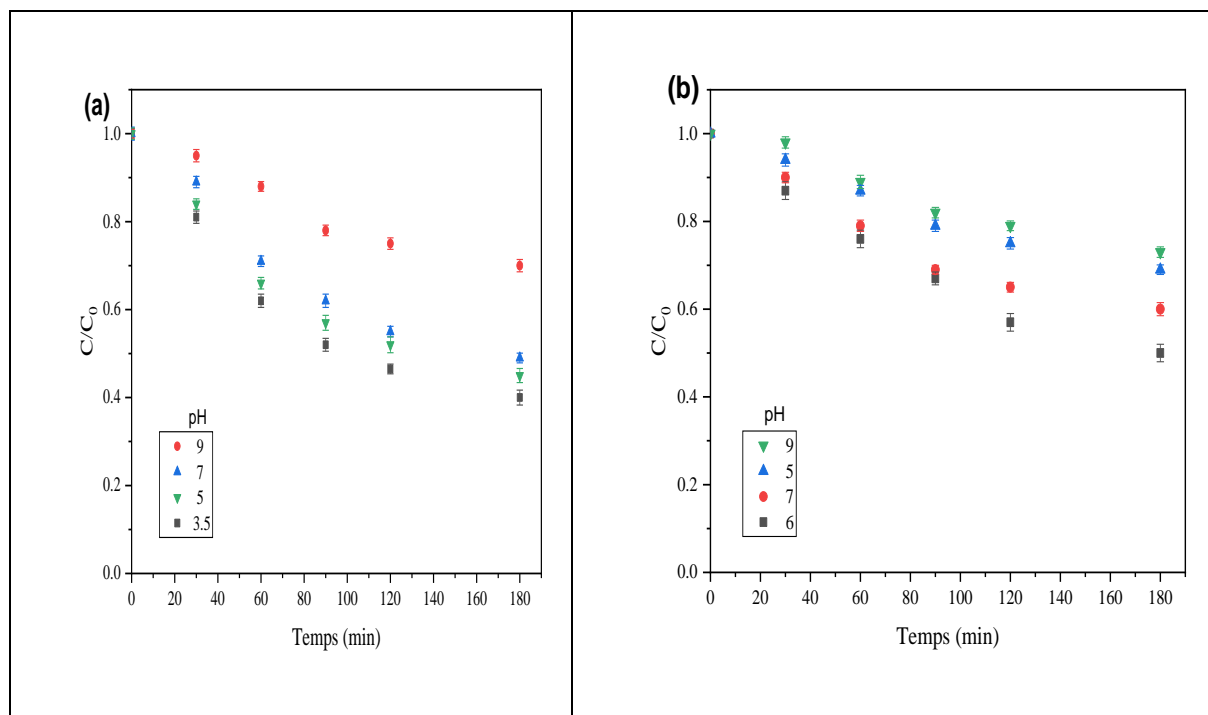
La charge de surface du catalyseur, la structure de la molécule du polluant et son ionisation peuvent être fortement affectées par la modification du pH du milieu réactionnel

(Alpay et al., 2020), par conséquent, nous avons étudié l'influence du pH initial de la solution de dégradation du céfixime dans une gamme de pH = [3,5 – 9], ce dernier est ajusté par addition d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH), en fixant une concentration initiale en céfixime  $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L. Les courbes illustrées sur la **Figure III-12** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime sous rayonnement de la lumière visible, pour différentes valeurs de pH en présence des catalyseurs utilisés séparément, de même les valeurs des taux d'abattement sont représentées dans le **Tableau III-5**.

D'après les courbes obtenues dans la **Figure III-12 (a)** nous remarquons que l'activité photocatalytique du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est fortement influencée par la variation du pH du milieu réactionnel. Le **Tableau III-5** montre que les taux d'élimination du céfixime obtenus après 180 min de rayonnement à la lumière visible pour différents pH : 3,5 ; 5 ; 7 et 9 sont de 60% 55% 51% et 30% respectivement. Il est évident que lors de la diminution du pH de 9 à 3,5, l'efficacité de l'élimination du céfixime montre une croissance significative de 30% à 60%. Ces résultats peuvent être attribués aux différents effets de synergie entre le pH, la charge de la surface du photocatalyseur et la présence des molécules de céfixime.

Pour une évaluation plus précise de l'effet de la valeur du pH sur la dégradation du céfixime, le point de charge zéro de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a été déterminé. La valeur du point de charge zéro du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est égale à 4,5. Il faut noter que pour les solutions avec  $\text{pH} < 4,5$ , la surface du catalyseur est chargée positivement. Cette situation est favorable à l'adsorption du céfixime en tant que polluant anionique, ce qui entraîne une forte performance photocatalytique. Cependant, à un  $\text{pH} > 4,5$ ; la surface du catalyseur est chargée négativement ce qui peut diminuer l'adsorption électrostatique du céfixime. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation dépend de la nature et de la charge de surface du catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

A partir des courbes de la **Figure III-12 (b)**, nous remarquons que l'activité photocatalytique du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  est considérablement influencée par la variation du pH du milieu réactionnel. Le **Tableau III-5** montre qu'après un temps d'exposition à la lumière visible de 180 minutes et à différents pH : 5,6, 7 et 9, les taux d'abattement étaient respectivement de 31% 50% 40% et 27%. D'après les résultats obtenus, le taux de dégradation du céfixime a augmenté avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution de 5 à 6, puis a diminué de 6 à 9. Sur la base de ces résultats, nous pouvons déduire que la photodégradation du céfixime est optimale à  $\text{pH} = 6$ .



**Figure III- 12:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible, pour différentes valeurs de pH de la solution en présence de (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ), (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ).

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique est difficile à expliquer car il peut influencer l'état de surface du catalyseur (le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )) ainsi que l'état d'ionisation de la molécule de céfixime (Tayebee et al., 2018). Sachant que la valeur du point de charge zéro de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  est égale à 6,25, pour les valeurs de pH inférieures à  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (6,25), la surface est chargée positivement, et pour des pH supérieurs au point de charge zéro le phénomène inverse se produit. Cette étude a montré que le pH optimal de photodégradation du céfixime est de 6, il peut être interprété par l'attraction électrostatique entre la surface du catalyseur chargée positivement et les anions du céfixime, ce qui a conduit à l'augmentation du taux d'adsorption et de photodégradation.

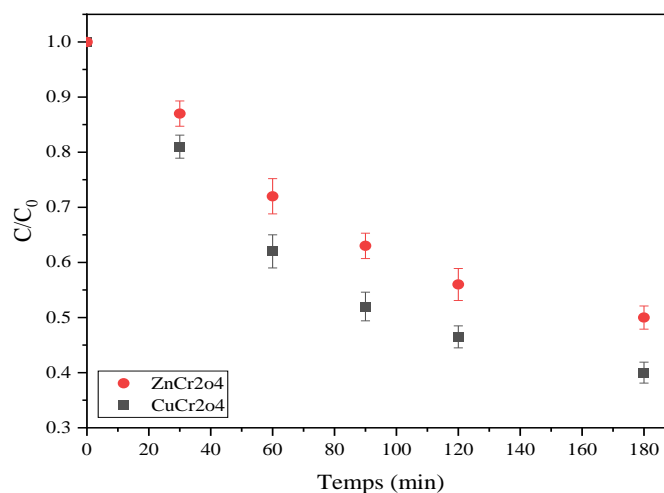
**Tableau III- 5:** Valeurs des rendements d'élimination du céfixime sous rayonnement de la lumière visible à  $t = 180 \text{ min}$ , pour différentes valeurs de pH de la solution en présence de (a)  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ), (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ).

|                                       |     |    |    |    |
|---------------------------------------|-----|----|----|----|
| $\text{pH}_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$ | 3,5 | 5  | 7  | 9  |
| X (%)                                 | 60  | 55 | 51 | 30 |
| $\text{pH}_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4}$ | 5   | 6  | 7  | 9  |
| X (%)                                 | 31  | 50 | 40 | 27 |

### III. 1. 11. Comparaison de l'efficacité photocatalytique de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et du $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Il est nécessaire d'effectuer une étude comparative de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs utilisés ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) dans l'élimination du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible.

La **Figure III-13** représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, d'une solution sous rayonnement de la lumière visible.



**Figure III- 13:** Comparaison de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sous rayonnement de la lumière visible, pour l'élimination du céfixime, ( $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4} = 1 \text{ g/L}$ ,  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$  à pH et ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$  à pH6,  $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ g/L}$ ).

D'après les courbes illustrées sur la **Figure III-13**, nous remarquons qu'après 180 minutes de rayonnement le taux d'abattement le plus élevé de 60% a été obtenu avec le catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , tandis qu'avec  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , le taux d'abattement du céfixime était de 50%, ce qui montre clairement que le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  possède la meilleure activité photocatalytique, cette différence peut s'expliquer par les propriétés optiques du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , qui présente une énergie de bande interdite plus faible (0,9 eV) par rapport à celle de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , ce qui a été démontré par l'analyse UV-Vis. L'énergie de la bande interdite est un paramètre crucial, l'activité photocatalytique efficace est obtenue pour une grande quantité de photons absorbés à partir du spectre solaire, ce qui ne peut être fourni que par des matériaux avec une bande interdite étroite (Sakr et al., 2010).

De même la différence de surface spécifique pourrait influencer l'activité photocatalytique (Salehi et al., 2019), sachant que le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  présente une plus grande surface spécifique ( $11,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

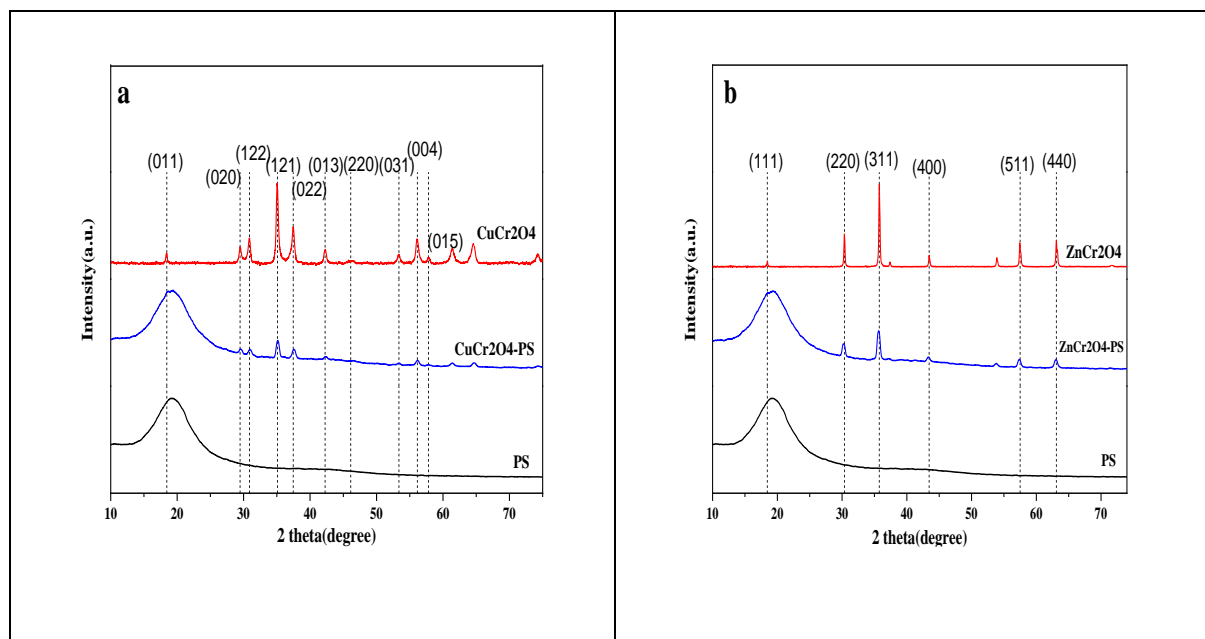
Dans ce contexte, le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  est considéré comme un composé spinelle très important en raison de son application potentielle en tant que catalyseur efficace pour l'élimination des polluants organiques (Benrighi et al., 2022). Il a également montré des pouvoirs remarquables dans la photodégradation des antibiotiques dans plusieurs études (Ghorai et al., 2021; Benrighi et al., 2022), cependant, il n'est pas toujours avantageux d'utiliser des catalyseurs sous forme de particules en suspension dans la réaction photocatalytique, en particulier au niveau du post-traitement, où cela entraîne des limitations telles que la difficulté de récupération des particules de catalyseur. Afin de surmonter ces problèmes et atteindre une efficacité photocatalytique maximale, l'immobilisation des particules de catalyseur sur la surface d'un support est devenue la structure photocatalytique préférée des chercheurs aujourd'hui, plusieurs études ont démontré que cette structure immobilisée a un impact positif sur l'activité photocatalytique (Bayat et al., 2019; Chowdhury et al., 2020).

Dans la suite du présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'élimination photocatalytique du céfixime en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  immobilisé sur des billes de polystyrène ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ). Le principal objectif de cette étude est de préparer un photocatalyseur supporté ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ) en utilisant une méthode facile et peu coûteuse, afin de l'appliquer à l'élimination photocatalytique du céfixime en considérant l'effet du pH de la solution, la concentration initiale en céfixime, l'effet de la dose de catalyseur, l'efficacité du procédé d'adsorption, et la possibilité de la réutilisation du catalyseur et en dernier, d'explorer ses propriétés en comparant l'activité photocatalytique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  avec celle de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . Les photocatalyseurs préparés ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie (MEB-EDX), FTIR, spectroscopie UV-Vis (SRD), spectrométrie Infrarouge FTIR/ATR et analyse BET.

## III. 2. Caractérisation des photocatalyseurs supportés

### III. 2. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été utilisée pour l'étude structurale des échantillons. La **Figure III-14** représente les diagrammes de diffraction DRX des photocatalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  et du PS vierge. Un pic important positionné à  $2\theta$  d'environ  $19,21^\circ$  indique que l'échantillon PS est amorphe (Wu et al., 2003), alors que tous les pics observés pour les  $2\theta$  de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  synthétisés à ( $\theta = 18,45^\circ$  ;  $29,50^\circ$  ;  $30,91^\circ$  ;  $35,1^\circ$  ;  $37,5^\circ$  ;  $42,3^\circ$  ;  $46,1^\circ$  ;  $53,37^\circ$  ;  $56,1^\circ$  ;  $57,1^\circ$ ) correspondent aux plans cristallins de (0 1 1), (0 2 0), (1 2 2), (1 2 1), (0 2 2), (0 1 3), (2 2 0) (0 3 1), (0 0 4) et (0 1 5), respectivement, (JCPDS 98-005-9266) (Baaloudj et al., 2021 a).



**Figure III- 14:** Spectres DRX du PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ (a) et PS,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ (b) dans la gamme  $10\text{-}70^\circ$ .

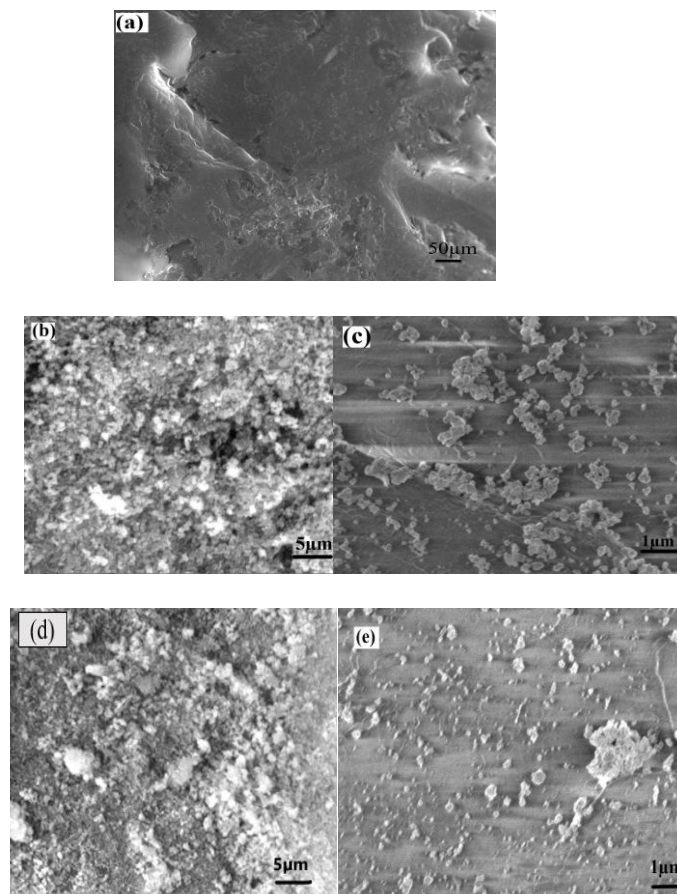
De même, les pics caractéristiques de l'échantillon de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ont été indexés pour les plans en conséquence et mis en correspondance avec la carte standard (JCPDS87-0028) (Abbasi et al., 2017), cela signifie que dans les deux échantillons, un spinelle monophasé a été formé.

D'après le diagramme DRX obtenu pour le photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS représenté dans la **Figure III-14(a)**, les pics de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sont facilement visibles à la surface du PS, ce qui confirme que le processus d'immobilisation s'est déroulé avec succès ; des résultats identiques ont été obtenus pour le photocatalyseur  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS, comme le montre la **Figure III-14(b)**.

### III. 2. 2. Microscopie (MEB-EDX)

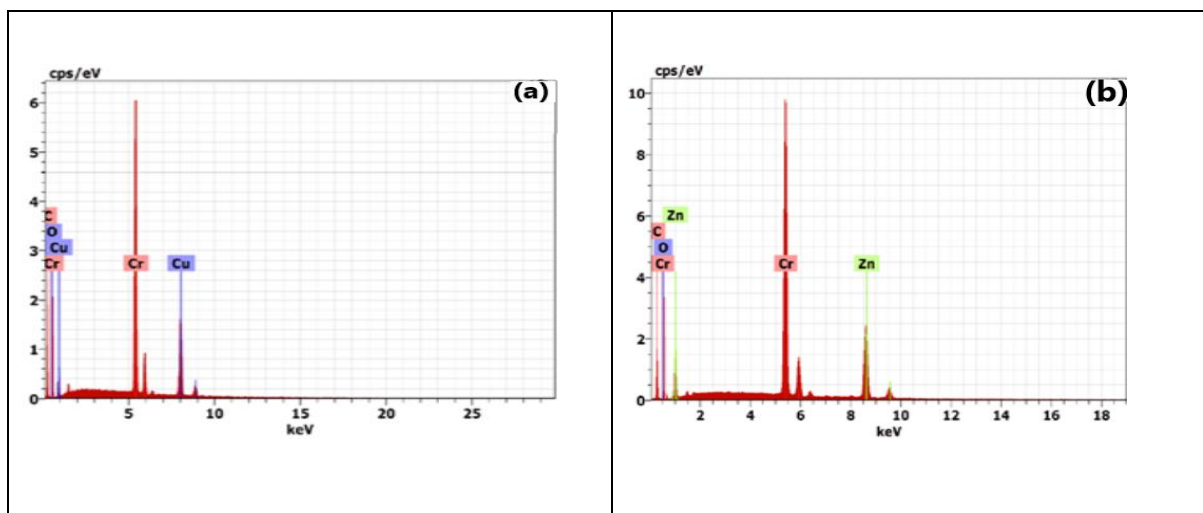
La morphologie et la microstructure spécifiques des échantillons ont été déterminées par des mesures au microscope électronique à balayage. La **Figure III-15** montre des images MEB des billes de PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.

L'image des billes de PS vierges présente un état uniforme avec une surface lisse. Lorsque les nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ont été immobilisées sur la surface du polystyrène, nous constatons que les billes de PS présentent une morphologie agrégée irrégulière. D'après les résultats, les catalyseurs ont été supportés avec succès sur le polystyrène, ce qui prouve l'efficacité de la méthode utilisée pour l'immobilisation.



**Figure III- 15** : Images MEB du (a) PS vierge, (b) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (c) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS, (d) ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (e)ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS.

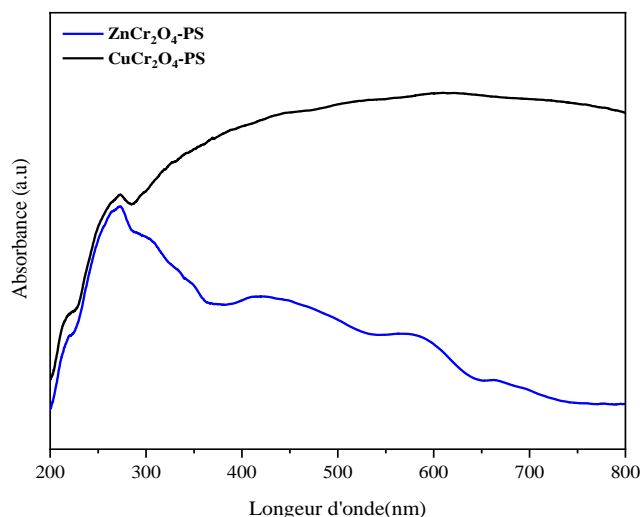
L'analyse EDX a été réalisée pour déterminer la composition élémentaire des photocatalyseurs CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS. Les spectres représentés sur la **Figure III-16** confirment l'existence de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la surface du polystyrène sans l'apparition d'aucune impureté.



**Figure III- 16**: Spectres EDX (a) de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS et (b)de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS.

### III. 2. 3. Spectroscopie UV-Vis (SRD)

Les spectres de réflectance diffuse UV-vis ont été utilisés pour étudier les propriétés optiques des échantillons. Dans la **Figure III-17** sont représentés les spectres d'absorption UV/Vis des catalyseurs.



**Figure III- 17:** Spectre d'absorption UV/Vis du CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS.

D'après la **Figure III-17**, un pic est observé pour les deux spectres à 272 nm, au-delà de cette longueur d'onde, le spectre d'absorbance de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS continue à augmenter dans la région de 300-800 nm, tandis que le spectre de ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS diminue en montrant deux bandes d'absorption, ce qui signifie que le CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS a un potentiel d'absorption optique élevé par rapport au ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS dans la région de la lumière visible. Les deux photocatalyseurs supportés ont montré une légère diminution du spectre d'absorption par rapport à ceux de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> purs, ce qui peut être dû à la présence de PS (Ata et al., 2017).

La connaissance de l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des échantillons est essentielle pour évaluer leur activité photocatalytique. L'estimation de la valeur ( $E_g$ ) résulte de l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire  $(\alpha h\nu)^n$  avec l'axe  $h\nu$ , dans l'équation **(III-2)** (Kassem et al., 2019; Melki et al., 2021):

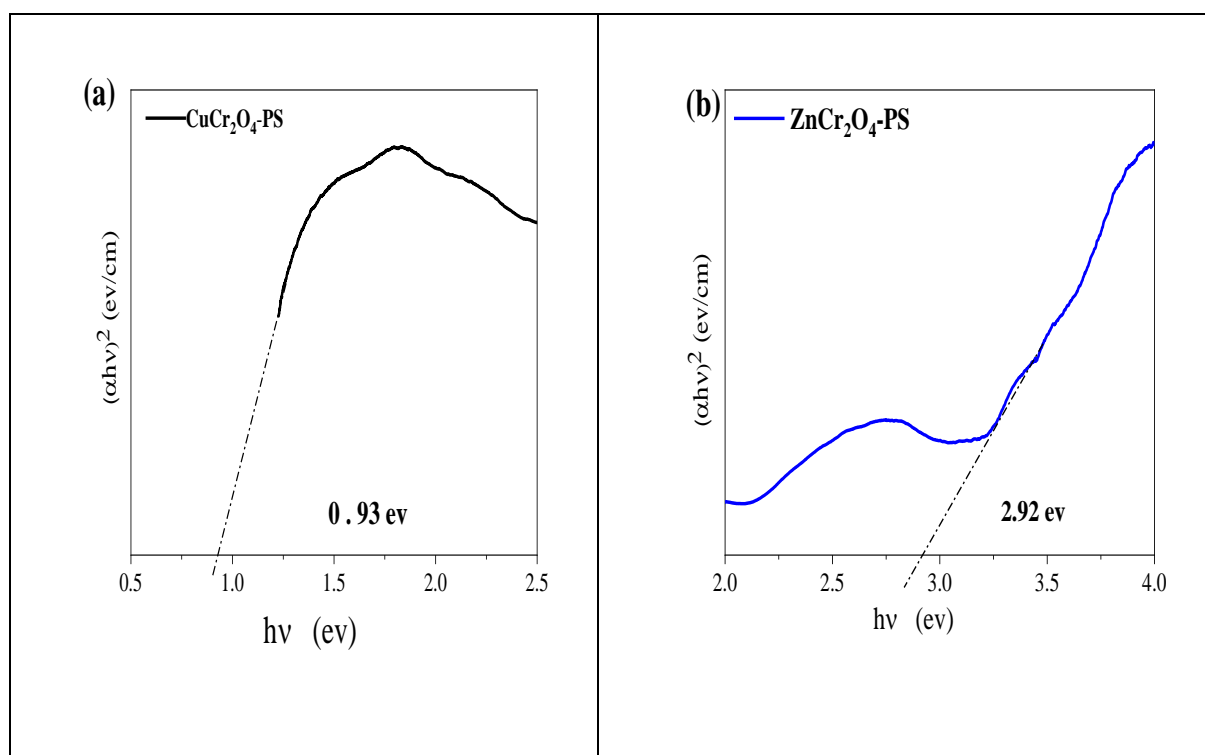
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{(III-2)}$$

Où :  $\alpha$  : est le coefficient d'absorption ;

$h\nu$  : représente l'énergie du photon ;

$a$  : est une constante de proportionnalité.

La valeur ( $E_g$ ) dépend de nombreux paramètres tels que la taille et la forme des particules, l'orientation cristalline, la température de recuit (Zhang et al., 2019 a), en outre, la modification de la composition des matériaux peut jouer un rôle clé dans l'ajustement des propriétés d'absorption de la lumière (Cheng et al., 2008), par conséquent, le taux de génération de paires électron-trou à la surface du photocatalyseur est affecté.



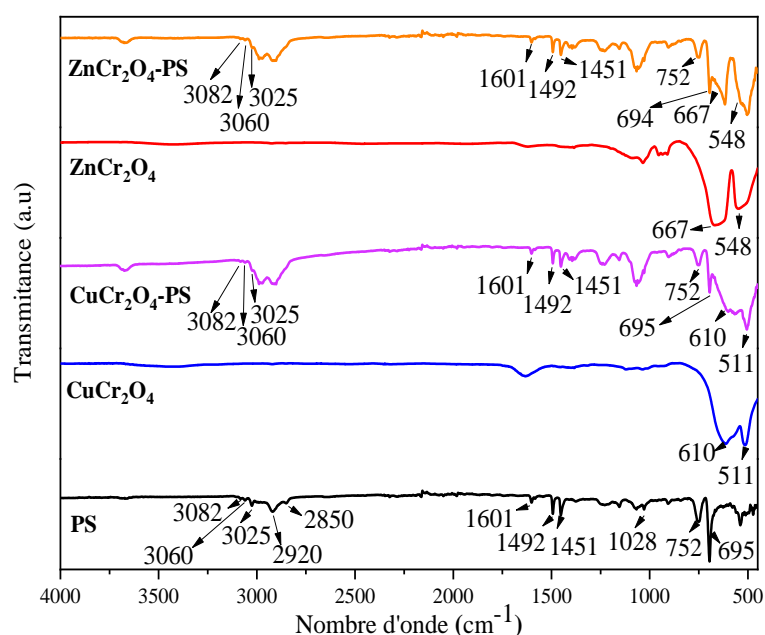
**Figure III- 18:** Représentation de la fonction de "Tauc plot" pour les particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

Les catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  purs présentent des bandes interdites de 0,9 eV et 1,6eV respectivement. Avec l'immobilisation de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sur le polystyrène PS, la bande interdite passe à 0,93 eV pour le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  et 2,96 eV pour le  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  comme le montre la **Figure III-18**. L'augmentation de la bande interdite peut être due à l'incorporation du PS dans la matrice des nanoparticules des semi-conducteurs (Ata et al., 2017). Au vu des

résultats obtenus, nous pouvons confirmer que les deux photocatalyseurs peuvent être activés sous rayonnement de lumière visible.

### III. 2. 4. Spectrophotométrie Infrarouge FTIR/ ATR

La **Figure III-19** représente les spectres infrarouges du polystyrène pur, du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS, du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS respectivement.



**Figure III- 19** : Spectre FTIR du polystyrène (PS),  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS.

Il a été observé que tous les pics caractéristiques typiques des différents éléments constituant les catalyseurs étaient situés sur la surface du polystyrène et conservés en l'état même après l'immobilisation. Une étude comparative des différents spectres est présentée dans le **Tableau III-6**.

**Tableau III- 6:** Comparaison des spectres des différents échantillons  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS, polystyrène (PS),  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et du  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  -PS.

| Type de vibration   | Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )               | $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ | PS | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS | $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS |
|---|--|---------------------------|---------------------------|----|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Étirement aromatique C-H présents dans la molécule de polystyrène</b>      | 3025- 3082- 3060<br>(Jaleh et al., 2011)         |                           |                           | ×  | ×                             | ×                             |
| <b>Pics caractéristiques du cycle phényle dans le polystyrène</b>             | 1028- 752- 695- 1451- 1492<br>(Das et al., 2019) |                           |                           | ×  | ×                             | ×                             |
| <b>Déformation des vibrations C-H</b>   | 1601<br>(Jaleh et al., 2011)                     |                           |                           | ×  | ×                             | ×                             |
| <b>Bandes C-H et C-H2 de vibration d'étirement</b>                            | 2920-2850<br>(Wang et al., 2019)                 |                           |                           | ×  | ×                             | ×                             |
| <b>Bandes confirmant la formation du <math>\text{CuCr}_2\text{O}_4</math></b> | 610- 511<br>(Mobini et al., 2017)                |                           | ×                         |    | ×                             |                               |
| <b>Bandes confirmant la formation de <math>\text{ZnCr}_2\text{O}_4</math></b> | 667- 548<br>(Mousavi et al., 2015)               | ×                         |                           |    |                               | ×                             |

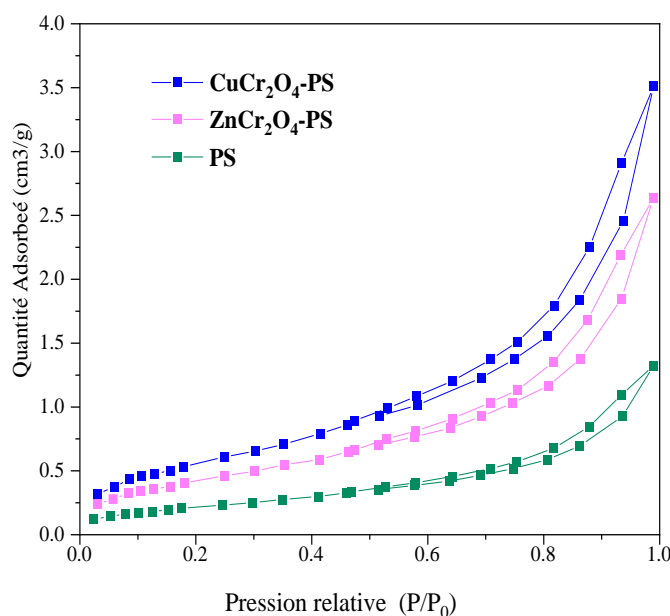
### III. 2. 5. Isothermes BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  sur les photocatalyseurs préparés sont présentées dans la **Figure III-20**. Tous les échantillons présentent des isothermes de type IV selon la classification de l'IUPAC (Ghorai et al., 2021).

**Tableau III- 7:** Surface spécifique et diamètre des pores du PS, des particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS.

| Echantillon                   | BET surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume total des pores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|-------------------------------|--|---|
| PS                            | 0,4  | 0,001   |
| $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS | 0,86   | 0,86  |
| $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS | 0,74   | 0,002   |

Les valeurs de la surface spécifique et du volume des pores des billes de PS, des particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS sont indiquées dans le **Tableau III-7**.

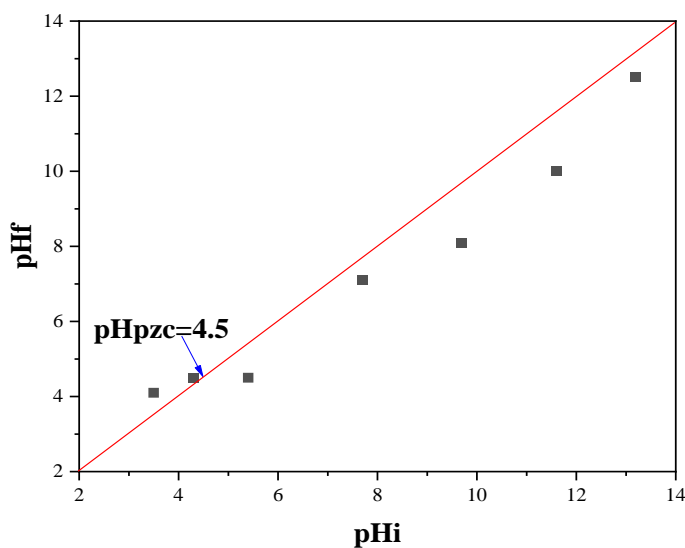


**Figure III- 20:** Isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  pour les particules de PS, de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS.

Les résultats montrent qu'avant le processus d'immobilisation, la surface spécifique des billes de PS vierges est estimée à  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que les surfaces des particules  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS sont de  $0,86 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. L'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs supportés comparée au polystyrène vierge confirme que les billes de PS ont bien été recouvertes de particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , ce qui a été observé sur les images SEM.

### III. 2. 6. Détermination du point de charge zéro du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS

Afin de déterminer la valeur du point de charge zéro du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS des expériences ont été réalisées à différents pH. La **Figure III-21** représente le tracé du pH final en fonction du pH initial pour le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.



**Figure III- 21:** Point de charge zéro du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

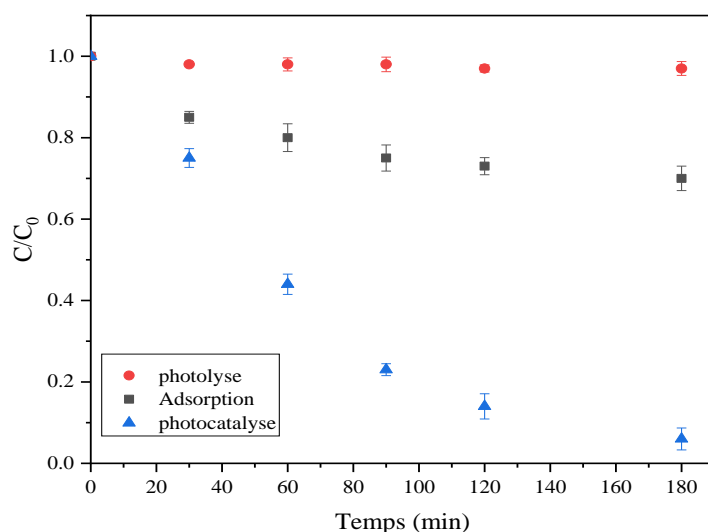
La courbe de La **Figure III-21** a révélé que le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  supporté sur le polystyrène présente une charge de surface positive à des valeurs de pH inférieures à 4,5. Cependant, la surface de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  est chargée négativement à des valeurs de pH supérieures à 4,5. Nous constatons que la valeur du  $\text{pHpzc}$  du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  est égale à 4,5.

### III. 3. Etude de photodégradation sur le photocatalyseur supporté $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$

#### III. 3. 1. Etude de l'élimination du céfixime par différentes méthodes (Photolyse, Adsorption et Photocatalyse) sur le $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

Des expériences ont été effectuées afin d'évaluer le rôle de l'adsorption, photolyse, photocatalyse dans l'élimination photocatalytique du céfixime.

Les courbes illustrées sur la **Figure III-22** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour les différentes techniques d'élimination, montrent qu'un taux d'adsorption de céfixime de 30% a été obtenu après 180min. Le taux d'élimination du céfixime n'est que de 3 % en l'absence de catalyseur lors du processus de photolyse, on en déduit que l'absorption de la lumière visible est négligeable dans les phénomènes de photolyse. Pour le procédé photocatalytique un taux d'abattement de 94% a été obtenu. Ces résultats prouvent l'efficacité du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  sous rayonnement de la lumière visible dans la dégradation du céfixime.



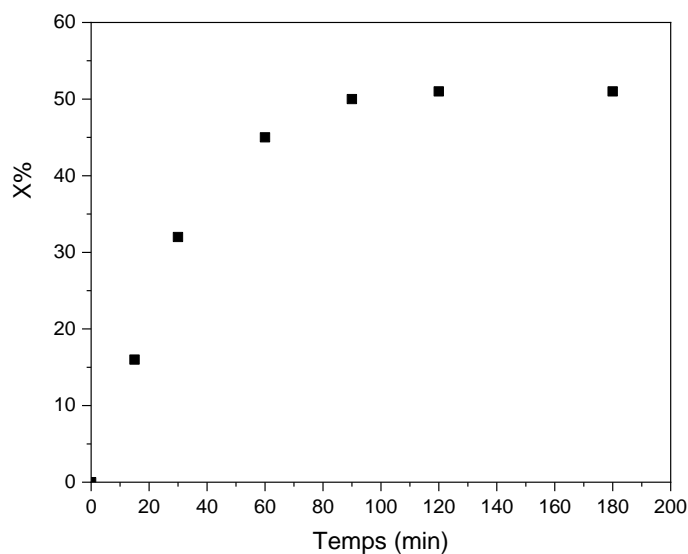
**Figure III- 22:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour les différents procédés.  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , pH 3,5.

### III. 4. Etude de l'adsorption du céfixime sur les billes de polystyrène

#### III. 4. 1. Cinétique d'adsorption

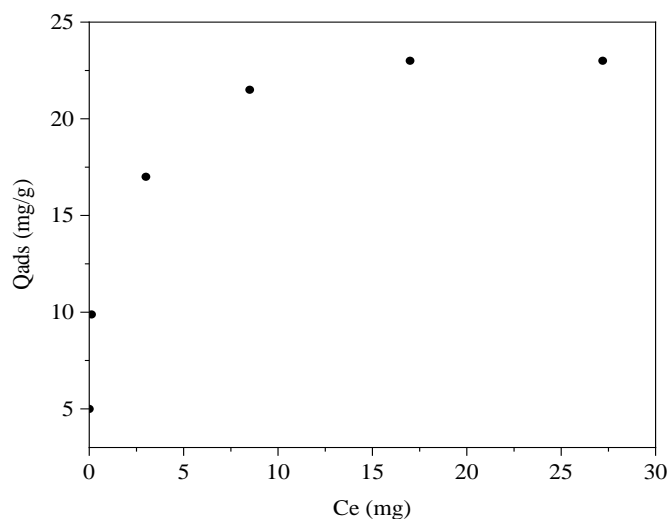
Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du céfixime à la surface du polystyrène, des expériences ont été effectuées en présence d'une solution contenant 10mg de céfixime dans laquelle 0,5g/L de polystyrène a été introduit.

La courbe de la **FigureIII-23** représente l'évolution temporelle du rendement d'élimination du céfixime. D'après les résultats obtenus nous remarquons la présence de deux étapes une 1<sup>ère</sup> étape rapide correspondant au début de l'adsorption en raison de la disponibilité des sites vacants à la surface du polystyrène, suivie d'une étape lente qui peut être due à l'occupation de tous les sites vacants à la surface du polystyrène ce qui indique que l'équilibre d'adsorption est atteint avec un temps correspondant à 120min. Le rendement d'élimination du céfixime en présence du PS à l'équilibre est de 51%.



**Figure III- 23:** Evolution temporelle du rendement d'élimination du céfixime ( $C_{\text{céfixime}}=10\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{ps}}=0,5\text{g/L}$ , pH).

L'isotherme d'adsorption du céfixime sur les particules de polystyrène a été obtenue en traçant  $q_e$  en fonction de  $C_e$ , elle est représentée sur la **FigureIII-24**. D'après la courbe obtenue nous remarquons que la capacité d'adsorption a augmenté avec l'augmentation de la concentration du céfixime jusqu'à l'obtention d'un palier indiquant la saturation de la surface du polystyrène.



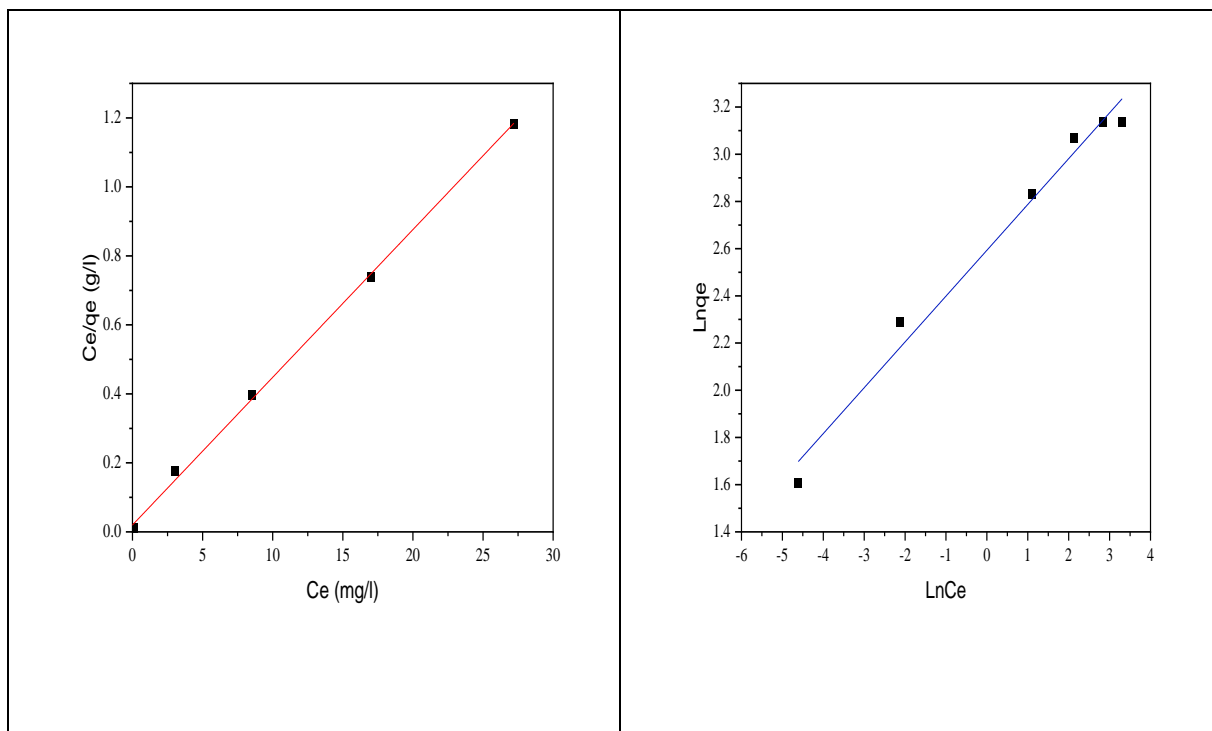
**Figure III- 24 :** Isotherme d'adsorption du Céfixime sur le polystyrène ( $C_0=10\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{PS}}=0,5\text{g/L}$ , pH,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

### III. 4. 2. Application du modèle de Langmuir et Freundlich

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués à l'adsorption du céfixime par le polystyrène, la **Figure III-25** montre la représentation graphique de la forme linéaire des équations de Langmuir et Freundlich, le **tableau III-8** regroupe les paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption du céfixime par le polystyrène.

D'après les résultats de **Figure III-25** et le **tableau III-8**, le modèle de Langmuir est plus adapté pour modéliser l'adsorption du céfixime sur le polystyrène, reposant sur l'hypothèse de déposition des particules de polluant sous forme de monocouche à la surface de l'adsorbant. La capacité maximale d'adsorption du polystyrène pour le céfixime est de de 23,35mg/g.

La valeur de  $R_L$  calculée égale à 0,034 pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène est inférieure à 1, ce qui montre que le processus d'adsorption est favorable.



**Figure III- 25:**(a) Modèle de Langmuir pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène, (b) Modèle de Freundlich pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène.

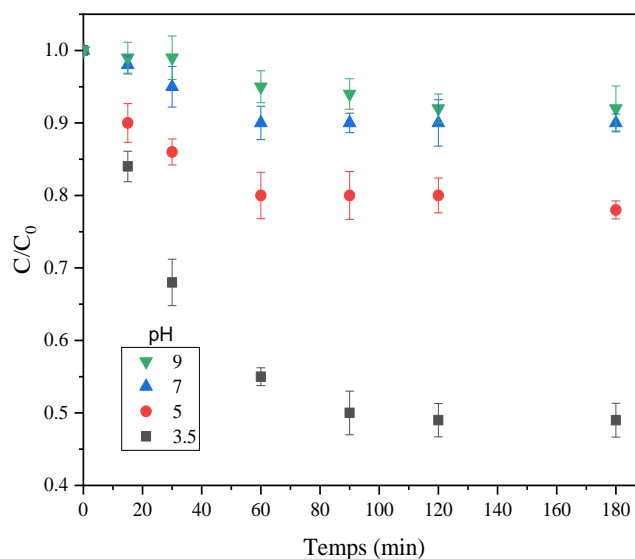
**Tableau III- 8** : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du céfixime sur le polystyrène.

| Modèle de Langmuir |       |       | Modèle de Freundlich |       |       |
|--------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| $q_{\max}$         | $K_L$ | $R^2$ | $1/n$                | $K_F$ | $R^2$ |
| 23,35              | 2,19  | 0,99  | 0,19                 | 13,36 | 0,97  |

### III. 4. 3. Influence du pH sur l'adsorption du céfixime par le polystyrène

Le phénomène d'adsorption peut jouer un rôle non négligeable dans l'activité photocatalytique. Il a été rapporté que l'adsorption d'antibiotiques sur la surface du PS peut être attribuée interactions électrostatiques, aux interactions  $\pi$ -  $\pi$ , aux forces de van der Waals et l'hydrophobicité, plutôt qu'à l'adsorption chimique par liaison covalente (Wan et al., 2019), d'où l'intérêt d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du céfixime sur le polystyrène.

Afin d'examiner l'effet du pH sur l'adsorption du céfixime, des expériences d'adsorption sur des billes de polystyrène PS ont été réalisées, dans la plage de pH variant entre 3,5 et 9.



**Figure III- 26:** Evolution temporelle de la concentration relative résiduelle en céfixime lors de son adsorption à la surface de polystyrène pour différentes valeurs de pH ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{PS}} = 0,5 \text{ g/L}$ ).

Les courbes de la **Figure III-26** représentent l'évolution temporelle de la concentration relative résiduelle en céfixime lors de son adsorption à la surface de polystyrène pour différentes valeurs de pH, nous constatons que lorsque le pH diminue, l'efficacité d'élimination augmente, en milieu basique, le rendement d'élimination a été le plus faible (8%), par contre, lorsque le

milieu présente une forte acidité le rendement atteint 51%. Le **Tableau III-9** rassemble les valeurs des rendements d'élimination du céfixime à la surface du polystyrène pour différentes valeurs de pH.

**Tableau III- 9:** Valeurs des rendements d'élimination du céfixime à la surface du Polystyrène pour différentes valeurs de pH ( $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{PS}} = 0,5 \text{ g/L}$ ).

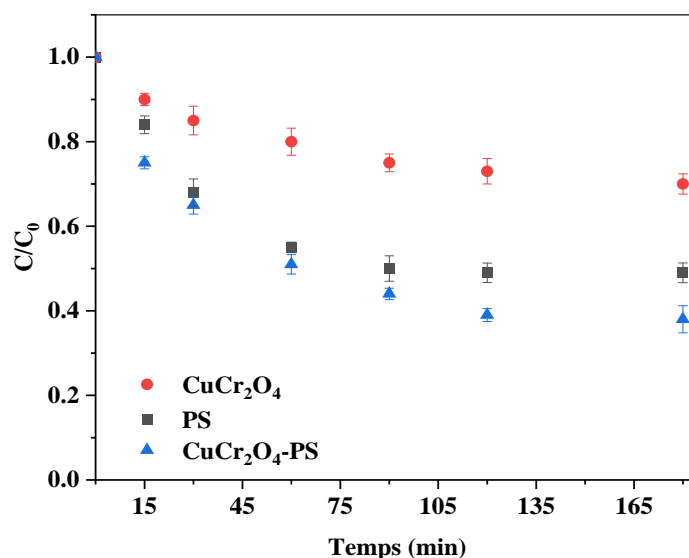
|            |     |    |    |   |
|------------|-----|----|----|---|
| pH         | 3,5 | 5  | 7  | 9 |
| $\eta$ (%) | 51  | 22 | 10 | 8 |

Nous remarquons que le taux d'adsorption des molécules de céfixime était plus important que celui du PS et du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , il est clair que la capacité d'adsorption de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS a été largement améliorée en présence d'un support en PS, cela signifie que les molécules de polluant peuvent être facilement rassemblées autour du photocatalyseur (Wang et al., 2019).

D'après les résultats obtenus, l'augmentation du pH a provoqué une diminution du taux d'adsorption du céfixime, une molécule anionique, une plus grande capacité d'adsorption a été obtenue à  $\text{pH}=3,5$ . Les propriétés physico-chimiques du contaminant (céfixime) jouent un rôle majeur dans le mécanisme d'adsorption en raison de ses multiples formes existantes dans la gamme de pH étudiée. Le céfixime possède trois valeurs de  $\text{pka}$  (2,10 ; 2,92 ; 3,34) (Hasanzadeh et al., 2020), il se présente principalement sous forme cationique à  $\text{pH} < 2,10$ , avec une prédominance d'un zwitterion (cation-anion) avec un intervalle de pH 2,1-2,9 et dominée par des anions (céfixime<sup>1-</sup> et céfixime<sup>2-</sup>) lorsque le  $\text{pH} > 2,9$ . La surface du PS est chargée positivement à  $\text{pH} < 4$  ; lorsque le pH de la solution est compris entre 2,9 et 4, l'attraction électrostatique entre les molécules de céfixime chargées électro-négativement et la surface du PS chargée électro-positivement est très forte, ce qui explique le taux d'adsorption élevé du céfixime à de faibles valeurs de pH. Une étude réalisée par Wu et al., a montré que l'adsorption de l'antibiotique anionique PFOS avec un  $\text{pka} = 3$  sur la surface du PS augmentait avec la diminution du pH (Wu et al., 2003). De même, la capacité d'adsorption de l'antibiotique SMX sur la surface du PS était plus élevée dans les solutions à faible pH (Zhang et al., 2015). Ces résultats sont en bon accord avec les nôtres. L'adsorption des contaminants anioniques sur le polystyrène est favorisée par des solutions à faible pH, ce qui s'explique par la protonation du PS à cette gamme de pH, conduisant à l'adsorption d'une plus grande quantité de molécules de céfixime sur la surface du polystyrène. Ces résultats nous laissent suggérer que les interactions électrostatiques pourraient être le principal facteur responsable du processus d'adsorption.

### III. 4. 3. 1. Effet de la présence du Polystyrène sur les propriétés adsorptives du $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS

Afin d'étudier l'influence de la présence du PS sur les propriétés adsorptives du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS, une comparaison de la capacité d'adsorption du PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS a été effectuée.



**Figure III- 27:** Évolution temporelle de la concentration réduite résiduelle en céfixime lors de son adsorption à la surface du PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS.

La **Figure III-27** représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime à la surface de PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS. Les rendements d'élimination obtenus pour chaque échantillon sont regroupés dans le **Tableau III-10**. Les billes de PS vierges et le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pur ont adsorbé 51% et 30% de céfixime après 180 min, respectivement. Le rendement d'élimination du céfixime a augmenté jusqu'à 62% en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  supporté par du PS.

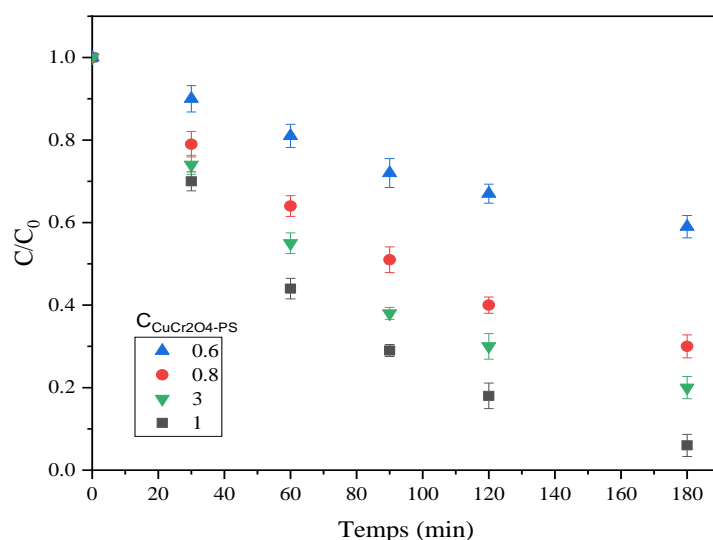
**Tableau III- 10:** Valeurs du rendement d'élimination du céfixime en présence de PS,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS à  $t = 180$  min.

| Adsorbant  | PS | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS |
|------------|----|---------------------------|-------------------------------|
| $\eta$ (%) | 51 | 30                        | 62                            |

### III. 4. 4. Influence de la dose de $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ sur la photodégradation du céfixime

Le phénomène de photocatalyse se produit lorsque les sites actifs du catalyseur absorbent la lumière et génèrent des espèces oxydantes. La dose de photocatalyseur est un facteur clé qui peut affecter l'efficacité de l'élimination des polluants (Parvizi et al., 2019 b). La **Figure III-28** représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime sous rayonnement de la lumière visible, pour différentes concentrations en catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . Le **Tableau III-11** regroupe les valeurs du taux d'abattement du céfixime.

Les courbes illustrées sur la **Figure III-28** montrent que le taux d'abattement augmente avec la concentration du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ . Le **Tableau III-11** montre que les taux d'abattement obtenus étaient de 41%, 70%, 94%, 80% pour des concentrations respectivement en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  de 0,6-0,8-1 et 3 g/L.



**Figure III- 28:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de lumière visible, pour différentes concentrations en catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ , pH (3,5).

Nous remarquons qu'un taux de réduction plus élevé du Céfixime a été obtenu avec une augmentation de la dose de catalyseur. Lorsque la dose de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  a été augmentée de 0,6 à 1 g/L, le taux d'abattement a remarquablement augmenté de 41% à 94%, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation des sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur, donc une présence plus importante en radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , par conséquent une augmentation de l'activité photocatalytique a été obtenue, la même dépendance à la masse du catalyseur a été observée

dans l'élimination photocatalytique des contaminants organiques par d'autres chercheurs (Darkhosh et al., 2019; Nair et al., 2020). L'augmentation de la dose du catalyseur à 3 g/L n'a pas eu d'effet sur l'élimination du céfixime, ce qui peut être dû à l'agrégation du catalyseur (Tayebbe et al., 2020). Nous pouvons donc nous attendre à ce qu'une dose plus élevée de catalyseur peut provoquer la formation d'agrégats dans la solution, ce qui peut entraîner une réduction de la surface active totale et par conséquent, une diminution du champ de rayonnement et de la lumière absorbée, ce qui est défavorable à la réaction photocatalytique (Liu et al., 2019).

Les courbes obtenues par régression linéaire représentées dans la **Figure C-3** et les résultats obtenus rassemblés dans le **Tableau III-12** montrent qu'une cinétique de pseudo-premier ordre a été obtenue pour la dégradation du céfixime selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

**Tableau III- 11:** Valeurs du rendement d'élimination du céfixime sous rayonnement de lumière visible à  $t = 180$  min, pour différentes doses en catalyseur.  $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L, pH (3,5).

| $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}}$<br>(g/L) | 0,6 | 0,8 | 1  | 3  |
|--|-----|-----|----|----|
| X (%)  | 41  | 70  | 94 | 80 |

Nous remarquons une augmentation des valeurs de  $k_{\text{app}}$  et de l'efficacité photocatalytique avec l'augmentation des concentrations en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

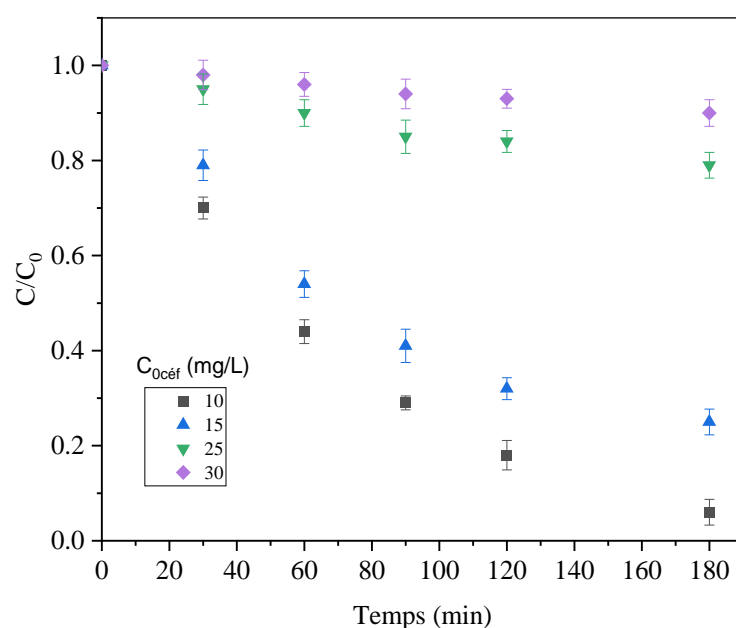
**Tableau III- 12:** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux d'abattement du céfixime à  $t = 180$  min et temps de demi-réaction pour différentes doses en catalyseur  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}}$ .  $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L, pH (3,5).

| $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}}$<br>(g/L) | $k_{\text{app}} \cdot 10^3$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $t_{1/2}$<br>(min) | X<br>(%) |
|--|--|-------|--------------------|----------|
| 0,6  | 3,2  | 0,992 | 216,60             | 41       |
| 0,8  | 7,1  | 0,996 | 97,62              | 70       |
| 1  | 14,9   | 0,996 | 461,00             | 94       |
| 3  | 9,5  | 0,994 | 72,96              | 80       |

### III. 4. 5. Influence de la concentration initiale du céfixime sur le procédé de photodégradation

L'effet de la concentration initiale du céfixime sur le processus de photodégradation a été étudié dans un intervalle allant de 10 à 30 mg/L en présence d'une quantité de catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  égale à 1 g/L et sous rayonnement de la lumière visible. Les courbes illustrées sur la **Figure III-29** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour différentes concentrations initiales et les valeurs du taux d'abattement sont regroupées dans le **Tableau III-13**.

L'observation des courbes de la **Figure III-29** montre que la dégradation du céfixime est influencée par sa concentration initiale. Le **Tableau III-13** montre que le rendement d'élimination obtenu après 180 min de rayonnement à la lumière visible pour 10, 15, 25, 30 mg/L est respectivement de 94%, 75%, 21%, 10%. Nous remarquons que le meilleur taux d'abattement du céfixime est obtenu pour une concentration initiale en céfixime égale à 10mg/L.



**Figure III- 29:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différentes concentrations initiales en céfixime.  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1$  g/L,  $\text{pH}=3,5$ .

Pour des concentrations élevées de céfixime ( $C_{\text{céfixime}} > 10\text{mg/L}$ ), la photodégradation du céfixime a été réduite, ce qui peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration

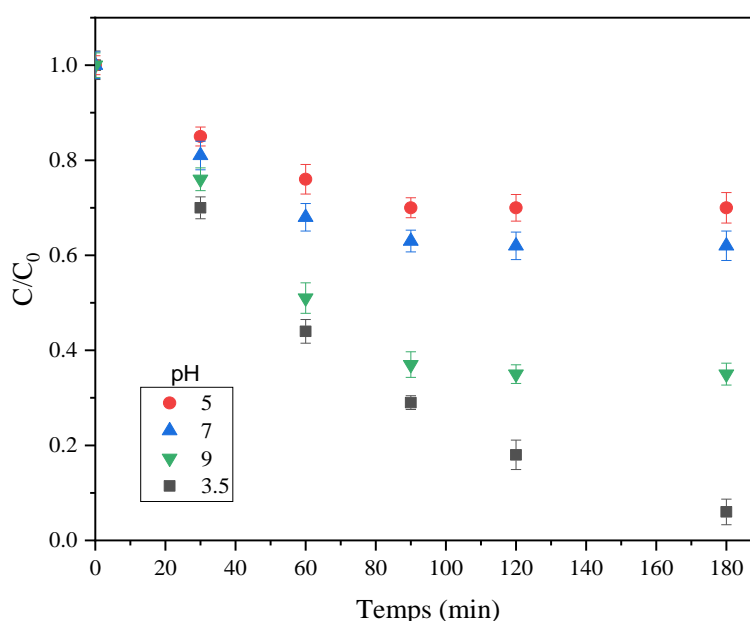
en céfixime avec une concentration fixée en catalyseur durant la réaction entraine l'épuisement des sites actifs disponibles à la surface du catalyseur.

**Tableau III- 13:** Valeurs du rendement d'élimination du céfixime sous rayonnements de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différentes concentrations initiales en céfixime.  $C_{CuCr_2O_4-PS}= 1$  g/L, pH (3,5).

| $C_0$ | 10 | 15 | 25 | 30 |
|-------|----|----|----|----|
| X (%) | 94 | 75 | 21 | 10 |

### III. 4. 6. Influence du pH sur la photodégradation du céfixime

Le pH de la solution est un facteur clé de la performance photocatalytique (Luo et al., 2008; Song et al., 2017 b) car il affecte la charge de surface du photocatalyseur et par conséquent la capacité d'adsorption du contaminant. L'effet des différentes valeurs initiales de pH sur l'élimination du céfixime en présence du photocatalyseur  $CuCr_2O_4-PS$  immobilisé a été étudié sous rayonnement de la lumière visible. Des expériences de photodégradation ont été réalisés dans la gamme de pH allant de 3,5 à 9 dans des solutions contenant 10mg de céfixime.



**Figure III- 30:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différentes valeurs de pH de la solution ( $C_{CuCr_2O_4-PS} = 1$  g/L,  $C_{céfixime} = 10$  mg/L).

Les courbes illustrées sur la **Figure III-30** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible pour différentes valeurs de pH et les valeurs des taux d'abattement sont rassemblées dans le **Tableau III-14**.

D'après Les courbes de **Figure III-30** nous constatons que le céfixime est dégradé quel que soit la valeur du pH, mais à différents taux. Le **Tableau III-14** montre que les taux d'abattement obtenus pour les différents pH : 3,5 ; 5 ; 7 ; 9 sont de 94%, 31%, 38%, 65% respectivement.

Nous pouvons remarquer que la diminution du pH améliore considérablement l'efficacité de l'élimination du céfixime. Lorsque le pH passe de 9 à 3,5, l'efficacité de l'élimination du céfixime passe de 30 à 94 %.

**Tableau III- 14:** Valeurs du taux d'abattement du céfixime sous rayonnement à la lumière visible  $t = 180$  min, pour différentes valeurs de pH ( $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1$  g/L).

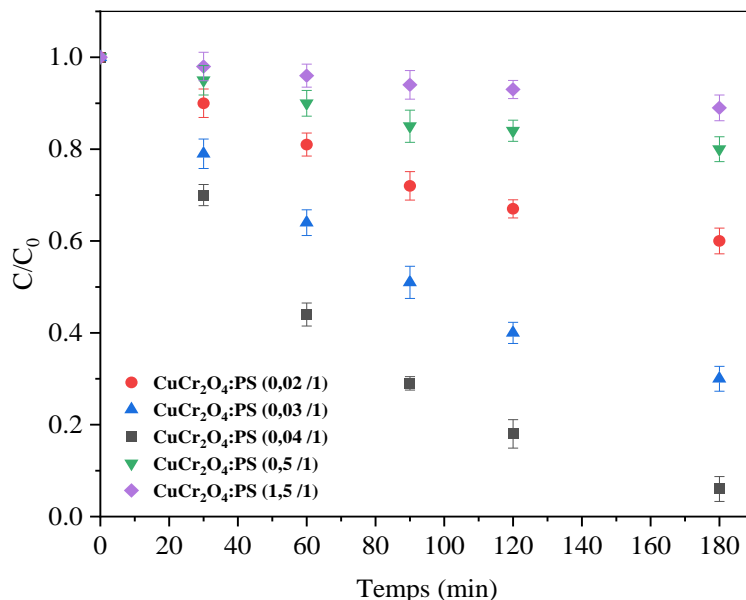
| pH    | 3,5 | 5  | 7  | 9  |
|-------|-----|----|----|----|
| X (%) | 94  | 31 | 38 | 65 |

Le comportement photocatalytique du photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  à différents pH a été trouvés similaire à celui de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  non supporté, l'efficacité d'élimination optimales a été obtenue dans des conditions acides à pH 3,5, la valeur du point de charge zéro du photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  trouvée étant égale à 4,5, cette dernière se rapproche du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  du microplastique PS et par conséquent les propriétés de charge de surface et leurs formes existantes dans la gamme de pH étudiée étaient les mêmes. En effet, l'efficacité de la dégradation dépendait de la nature et de la charge de surface du céfixime et de l'adsorbant. La valeur du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  obtenue est égale à 4,5 ce qui explique la charge positive du catalyseur à des pH inférieurs à 4,5 et sa charge négative à pH supérieur à 4,5. A pH compris entre 5 et 9 la surface du catalyseur est chargée négativement, créant ainsi des forces de répulsion avec les molécules de céfixime (anionique) d'où la diminution des taux de photodégradation dans cette gamme de pH.

#### III. 4. 7. Influence du rapport massiques : catalyseur/ polystyrène

Dans le but d'optimiser la quantité de catalyseur supporté à la surface du polystyrène, des expériences de photodégradation du céfixime sous rayonnement de la lumière visible, en utilisant différents rapports massiques ont été effectuées. La **Figure III-31** représente

l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, pour différents rapports massiques  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ , les taux d'abattement obtenus sont regroupés dans le **Tableau III-15**.



**Figure III- 31:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime sous rayonnement de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différents rapports massiques  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ .  $\text{pH}= 3,5$ ,  $C_{\text{céfixime}}= 10$  mg/L.

Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de dégradation du céfixime a augmenté avec l'augmentation du rapport massique  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ , ainsi, au bout de 180 minutes de rayonnement, le taux d'abattement en céfixime a augmenté de 40% à 94%, lorsque les rapports massiques passaient de 0,02/1 à 0,04/1. L'augmentation des rapports massiques conduit à l'augmentation du nombre de sites actifs qui participent à la photodégradation du polluant. Lorsque la disponibilité des sites actifs augmente, l'absorption des photons augmente, conduisant à la formation d'une plus grande quantité d'ions hydroxyles et d'anions superoxydes qui accélèrent la minéralisation du polluant (Wang et al., 2019).

**Tableau III- 15:** Valeurs du taux d'abattement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différents rapports massiques  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ . Valeurs de  $\text{pH}= 3,5$ ,  $C_{\text{Ccéfixime}}= 10$  mg/L.

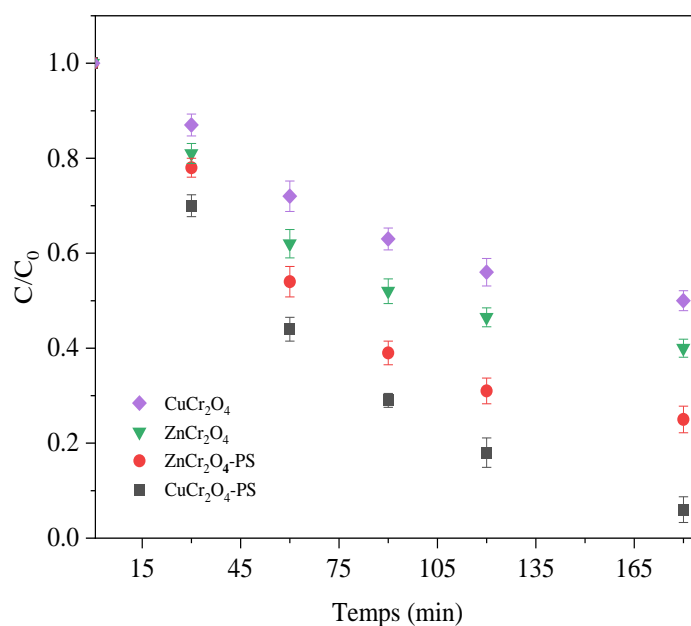
| Rapport massique $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$ | (0,02 /1) | (0,03 /1) | (0,04 /1) | (0,50 /1) | (1,50 /1) |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| X (%)  | 40        | 70        | 94        | 20        | 11        |

Pour les rapports massiques  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}$  de 0,5 /1 et 1,5/1, le taux de photodégradation a diminué de 20 % à 11 %. Cette réduction peut s'expliquer par la déposition des particules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sous forme de couches empêchant ainsi le passage des molécules de polluant au niveau des différentes couches de catalyseur déposées sur le PS (Magalhães et al., 2009), le rapport massique optimal de 0,04 /1 a été adopté pour cette étude.

### III. 4. 8. Influence du procédé d'immobilisation sur l'efficacité photocatalytique des catalyseurs $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

Le procédé d'immobilisation sur la performance photocatalytique des photocatalyseurs préparés a été évaluée sur la base des cinétiques d'élimination du céfixime sous rayonnement de lumière visible, comme la montre la **Figure III-32**. Le **Tableau III-16** représente les taux d'abattement obtenus en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

Nous remarquons qu'en présence des catalyseurs  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ , des taux d'abattement respectifs en céfixime de 50 % et 75 % ont été obtenus. Pour les catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pur et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ , les taux d'abattement obtenus, après 180 minutes d'exposition aux rayonnements visibles, sont respectivement de 60% et 94% ce qui confirme que l'immobilisation du catalyseur sur la surface du PS a considérablement amélioré l'activité photocatalytique.



**Figure III- 32** : Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous lumière visible en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

Le même comportement a été observé avec  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  où un meilleur taux d'abatement a été obtenu avec le photocatalyseur immobilisé. Sachant que la réaction photocatalytique se produit à la surface du catalyseur, la présence du polystyrène comme support a montré son efficacité lors de la photodégradation du céfixime en apportant sa contribution dans l'adsorption du polluant (Alpay et al., 2020).

**Tableau III- 16 :** Valeurs du taux d'abatement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible à  $t= 180$  min, en présence du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .

| Catalyseur | $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ | $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ | $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ | $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ |
|------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| X (%)      | 60                        | 94                                  | 50                        | 75                                  |

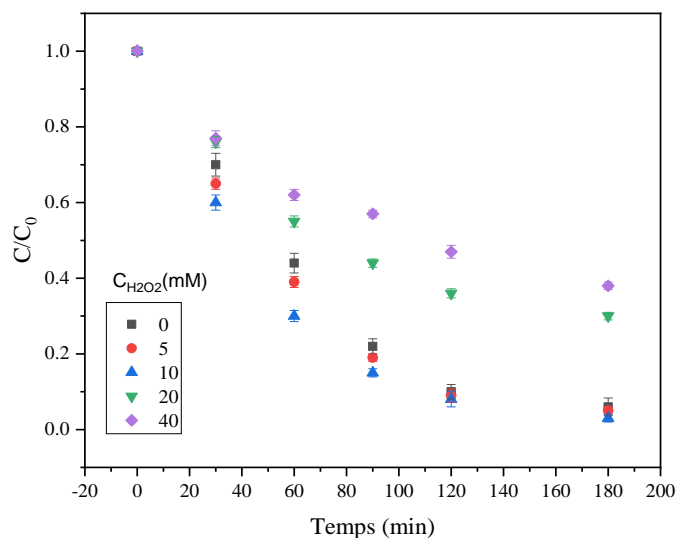
Le microplastique PS est un bon adsorbant pour les polluants organiques (Yu et al., 2016; Das et al., 2020), par conséquent, l'immobilisation de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sur la surface du PS a amélioré la performance photocatalytique en facilitant l'interaction entre le photocatalyseur et les molécules de céfixime, en fournissant également un temps de contact plus long grâce à ses capacités d'adsorption. Le même résultat a été obtenu par Alpay et al., (2020) pour la pérovskite  $\text{LaFeO}_3$  déposée sur la résine commerciale Diaion<sup>TM</sup> qui a montré une bande interdite étroite et une adsorption supérieure des polluants organiques, ce qui assurait une excellente élimination sous rayonnement de lumière visible.

L'élimination photocatalytique des contaminants organiques est dominée par les propriétés optiques du photocatalyseur (Song et al., 2017 a), ainsi, La bande interdite appropriée du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  permet une bonne absorption de la lumière visible, ce qui rend le catalyseur efficace pour les applications photocatalytiques. Il a été rapporté que la bonne distribution des particules de catalyseur dans la structure supportée permet l'utilisation optimale des sites actifs présents à la surface du catalyseur (Xing et al., 2014), entraînant une meilleure absorption de la lumière visible et favorisant la réaction photocatalytique, conduisant à une élimination plus rapide du céfixime (Zhang et al., 2016).

#### III. 4. 9. Influence des accepteurs d'électrons sur la photodégradation du céfixime

La présence d'oxygène dans la solution à traiter peut être un facteur favorable limitant le phénomène de recombinaison électron-trou, l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) permet, dans certains cas, de réduire le risque de recombinaison,

en jouant le rôle de piègeur d'électrons et source de HO• ayant un pouvoir oxydant élevé (Malakootian et al., 2020).



**Figure III- 33:** Evolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible  $t= 180$  min, pour différentes concentrations en  $H_2O_2$ .  $C_{\text{céfixime}}= 10$  mg/L,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1$  g/L, pH (3,5).

Afin d'évaluer l'effet de  $H_2O_2$  sur l'élimination du céfixime, des expériences de photodégradation ont été effectuées à différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (0, 5, 10, 20, 40 mM), en maintenant les conditions expérimentales optimales suivant :

- concentration initiale en céfixime de 10 mg/L;
- concentration en chromites de cuivre supportés sur le polystyrène ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ) de 1 g/L;
- pH = 3,5.

Les courbes illustrées sur la **Figure III-33** représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en céfixime, sous rayonnement de la lumière visible pour différentes concentrations en  $H_2O_2$ , les valeurs des taux d'abattement sont rassemblées dans le **Tableau III-17**.

**Tableau III- 17:** Valeurs des taux d'abattement du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible à  $t= 180$  min, pour différentes concentrations en  $H_2O_2$ .  $C_0 = 10$  mg/L,  $C_{CuCr_2O_4-PS} = 1$  g/L, pH (3,5).

|                   |    |    |    |    |    |
|-------------------|----|----|----|----|----|
| $C_{H_2O_2}$ (mM) | 0  | 5  | 10 | 20 | 40 |
| X (%)             | 94 | 95 | 97 | 7  | 62 |

Nous remarquons une augmentation du taux d'abattement du céfixime avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), ceci est dû à une production importante de radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$ , le taux d'abattement a atteint une valeur maximale de 97% pour une concentration en  $H_2O_2$  égale à 10 mM. Toutefois, au-delà de cette valeur, nous observons une diminution du taux d'abattement du céfixime, ce qui peut être expliqué par l'excès de  $H_2O_2$  qui favorise la réaction entre les radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) et hydro peroxyde  $H_2O_2$ , selon la réaction (III-3) :

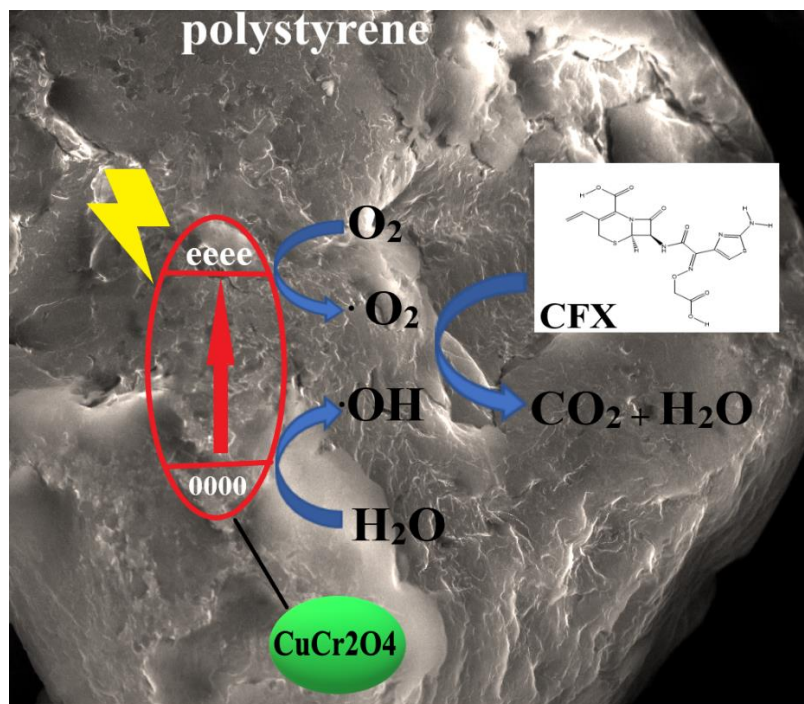


D'après les résultats obtenus, l'ajout de  $H_2O_2$  n'a amélioré la photodégradation de céfixime que de 3%, cette augmentation étant insignifiante, nous avons choisi d'éviter l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le mélange réactionnel.

#### III. 4. 10. Mécanisme de photodégradation du céfixime sur les particules de $CuCr_2O_4$ -PS.

Le Schéma de la **Figure III-34** montre le mécanisme réactionnel proposé pour le céfixime, en tenant compte de l'importance de l'étape d'adsorption dans le phénomène photocatalytique.

Sur la base des résultats expérimentaux, il est clair que le  $CuCr_2O_4$ -PS peut absorber efficacement les photons de la lumière visible, ce qui permet aux électrons de la bande de valence d'être excités et de passer à la bande de conduction en produisant des électrons photogénérés et  $h^+$ . Les électrons photogénérés peuvent être piégés par les molécules de  $O_2$  à la surface du catalyseur pour produire des radicaux  $O_2^{\bullet-}$ . Parallèlement, des radicaux hydroxyle peuvent également être produits à partir de l'interaction entre les trous  $h^+$  et les molécules d'eau.



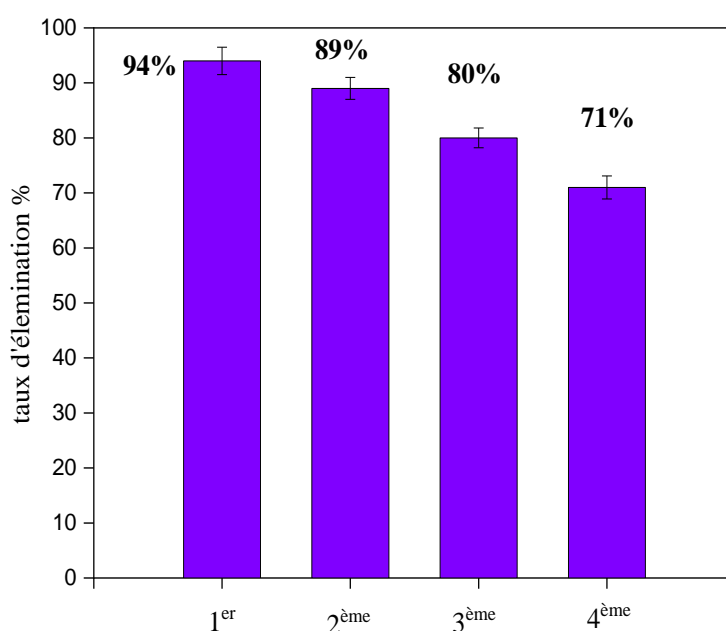
**Figure III- 34:** Schéma du mécanisme d'élimination du céfixime par le photocatalyseur CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS.

Notons que l'oxydation du polluant cible est principalement contrôlée par les espèces actives suivantes : O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et HO<sup>•</sup> (Song et al., 2017 b; Tayebie et al., 2020; Zeng et al., 2020) pour obtenir une élimination efficace du céfixime, comme le montrent les réactions ((III-4)à (III-8)) :



#### III. 4. 11. Efficacité de la réutilisation photocatalytique du CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS dans le procédé photocatalytique

Une étude de réutilisation du catalyseur CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PS a été réalisée afin d'évaluer sa stabilité. Après chaque cycle, le catalyseur a été récupéré du mélange réactionnel, lavé avec de l'eau distillée et séché à température ambiante, pour être réutilisé dans le cycle suivant d'élimination du CFX, les mêmes conditions expérimentales ont été maintenues pour les 4 cycles. Les taux d'abattement obtenus après 4 cycles pour le CFX sont rassemblés sous forme d'un histogramme dans la **FigureIII-35**.



**Figure III- 35:** Histogramme représentant l'élimination photocatalytique du céfixime en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  pour différents cycles, sous lumière visible,  $t = 180$  min.  $C_0 = 10$  mg/L,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1$  g/L, pH (3,5).

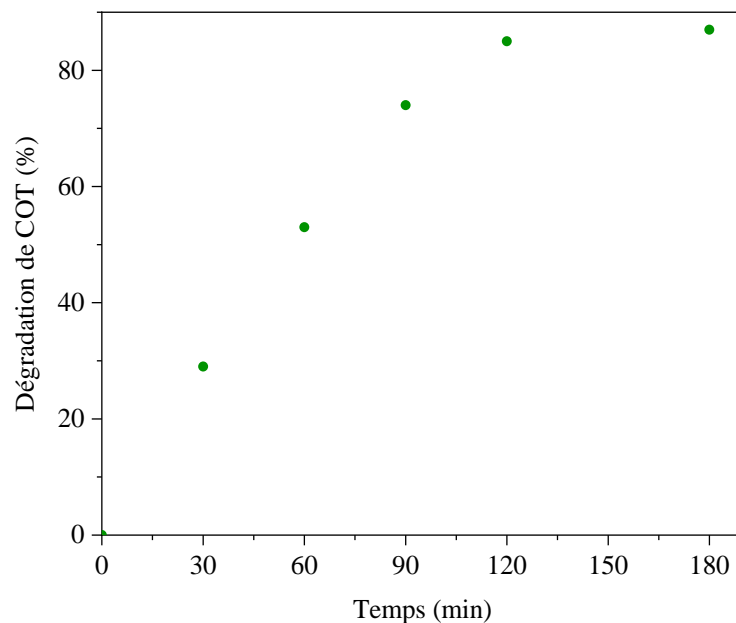
Les valeurs du rendement d'élimination du céfixime après 180 minutes de rayonnement à la lumière visible, pour différents cycles d'utilisation du photocatalyseur sont regroupées dans le **Tableau III-18**. Le catalyseur a présenté une légère diminution de l'efficacité d'élimination de près de 23%, du 1<sup>er</sup> cycle (94%) au 4<sup>ème</sup> cycle (71%), ce qui peut s'expliquer par la perte de catalyseur lors des opérations d'échantillonnage et de lavage ou par l'accumulation d'intermédiaires sur certains sites actifs empêchant le passage de la lumière visible (Alpay et al., 2020).

**Tableau III- 18:** Valeurs des rendements d'élimination du céfixime, sous rayonnement de la lumière visible, lors des différents cycles.  $C_{\text{céfixime}} = 10$  mg/L,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1$  g/L, pH (3,5).

| Cycle | 1 <sup>er</sup> | 2 <sup>ème</sup> | 3 <sup>ème</sup> | 4 <sup>ème</sup> |
|-------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| X(%)  | 94              | 89               | 80               | 71               |

Le carbone organique total a été choisi comme indice de minéralisation afin de démontrer que le processus photocatalytique peut-être efficace pour l'élimination du céfixime, des mesures

de COT ont été effectuées avec les mêmes paramètres de fonctionnement. La variation du COT en fonction du temps est illustrée dans la **Figure III-36**.



**Figure III- 36:** Dégradation du carbone organique total en présence du catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ .  $C_{\text{céfixime}} = 10 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}} = 1 \text{ g/L}$ , pH (3,5).

Les résultats obtenus montrent une dégradation du COT d'environ 87% pour le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  après un rayonnement de 180 min à la lumière visible. Ces résultats révèlent que le photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  est efficace pour l'élimination du céfixime.

### III. 4. 12. Conclusion

Dans ce chapitre, la photodégradation du céfixime par une série de catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-PS}$  a été étudiée dans un réacteur batch à l'échelle laboratoire.

La synthèse des catalyseurs purs a été réalisée par la méthode de coprécipitation, afin de supporter ces derniers à la surface du polystyrène la méthode ultrasonique à basse température a été adoptée. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisations. L'optimisation des conditions opératoires des catalyseurs a été effectuée.

Une étude basée sur l'effet de l'immobilisation du catalyseur pur à la surface du polystyrène a été effectuée. Les résultats obtenus ont révélé l'amélioration des propriétés optiques du catalyseur et par conséquent l'efficacité photocatalytique, tout en facilitant la

recupération du catalyseur après traitement. L'activité photocatalytique du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a été amélioré après immobilisation sur le polystyrène.

L'étude a révélé que le meilleur taux d'abattement a été obtenu en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS, avec un rapport massique  $[\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{PS}] = 0,04$  à une concentration de 1g/L, en milieu acide (pH = 3,5) sachant que ce pH est celui du milieu naturel, ce taux est obtenu après 180 minutes d'exposition aux rayonnements de lumière visible, il est estimé à 94%.

Les résultats de l'étude de recyclabilité du catalyseur immobilisé s'avèrent prometteurs, confirmant la stabilité et le maintien de l'activité du catalyseur et son efficacité même après plusieurs cycles d'utilisation pour l'élimination du céfixime.

---

## *Conclusion générale*

---

## **Conclusion générale**

Le développement industriel est à l'origine de l'augmentation rapide de toutes les formes de pollution. Une grande quantité de déchets organiques tels que (les hydrocarbures, pesticides, médicaments, colorants...), est rejetée dans les masses d'eau douce, ce qui a multiplié la pollution de l'eau, cette pollution est l'une des préoccupations principales car l'eau est indispensable à la survie des êtres vivants. La pollution de l'eau par les antibiotiques a gravement affecté la santé humaine, en raison de leur persistance et de leurs effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, même à de faibles concentrations. Dans ce contexte, il est important de mettre au point un procédé efficace et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques.

Plusieurs approches ont été proposées depuis plusieurs décennies, la photocatalyse basée sur l'utilisation des semi-conducteurs, constitue un moyen potentiel et un excellent choix pour la minéralisation des polluants organiques présents dans les eaux usées. Les semi-conducteurs tels que les spinelles de type chromite ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) se sont révélés être des photocatalyseurs potentiels pour le traitement des eaux usées.

À la fin du procédé photocatalytique, le problème de récupération des nanoparticules de catalyseur se pose de façon récurrente en raison de la difficulté de séparer ces particules de la solution traitée. Pour surmonter ces inconvénients, l'idée de déposer des catalyseurs de taille nanométrique sur un substrat approprié a suscité beaucoup d'intérêt et s'est avéré être l'alternative la plus économique et adéquate à ce problème. Dans ce contexte, l'élaboration de catalyseurs immobilisés à la surface d'un polymère, a été réalisée dans le but d'améliorer leur propriétés optiques et physiques et éviter les coûts élevés liés à la récupération des particules de catalyseur.

Dans cette étude, la dégradation photocatalytique du céfixime en présence de la lumière visible a été étudiée en présence de deux catalyseurs: la chromite de cuivre et la chromite de zinc synthétisées par la méthode de coprécipitation, les propriétés physicochimiques ont été caractérisées par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (SEM-EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse (BET) pour la détermination de la surface spécifique des catalyseurs et la spectroscopie de réflectance diffuse (DRS). La cinétique de l'élimination du céfixime a été suivie par UV/Visible. L'étude des différents procédés à savoir l'adsorption, la photolyse et la

photocatalyse a été réalisée, l'élimination du céfixime par adsorption sur le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$   $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a montré que les isothermes d'adsorption de type I étaient représentées par le modèle de Langmuir.

Une étude paramétrique a été effectuée pour les deux semi-conducteurs, dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres tels que (la concentration initiale en polluant, l'effet de la dose du catalyseur, l'influence du pH du mélange réactionnel), les résultats obtenus nous ont permis d'identifier les principaux paramètres influençant l'activité photocatalytique des deux catalyseurs.

L'élimination du céfixime par  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a été favorisée par une dose de catalyseur de 1g/L, une concentration initiale en polluant égale à 10mg/L et un pH acide (3,5), cette valeur correspond au pH naturel du milieu réactionnel. Un taux d'abattement de 60% a été obtenu après 180 minutes d'exposition à la lumière visible.

Pour la chromite de zinc,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , l'élimination du céfixime est favorisée par une dose de catalyseur de 1,2g/L et une concentration initiale en polluant égale à 10mg/L et un pH égal à 6. Un taux de d'abattement de 50% a été obtenu après 180 minutes d'exposition à la lumière visible.

L'étude cinétique de photodégradation des deux catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  s'est avérée être en accord avec le modèle cinétique de pseudo-premier ordre avec des coefficients  $R^2$  proches de 1. Une étude comparative entre les deux semi-conducteurs pour l'élimination du céfixime a indiqué que le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  présentait une meilleure efficacité comparée au  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ .

La photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation des catalyseurs représente l'option la plus prometteuse et la plus simple pour la photodégradation des contaminants organiques récalcitrants présents dans l'eau. Cependant, la difficulté de récupérer le semi-conducteur après traitement de l'eau à l'échelle laboratoire ou industrielle est parmi les problèmes qui entravent les applications photocatalytiques. Pour ce faire, nous avons déposé le catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ayant une activité photocatalytique importante à la surface du polystyrène en utilisant la technique de dépôt ultrasonique à basse température qui est peu couteuse et facile à réaliser.

Parmi les différents substrats utilisés dans la littérature le choix du polystyrène a été adopté pour sa stabilité, sa résistance aux UV, évitant ainsi son vieillissement et sa capacité à attirer les polluants organiques. Une étude d'adsorption à la surface du polystyrène a été réalisée, les résultats obtenus étaient en accord avec le modèle de Langmuir.

Différentes méthodes de caractérisations telles que le (DRX, UV-Vis, FTIR...) ont été appliquées pour confirmer l'immobilisation du catalyseur à la surface du polystyrène

Les spectres infrarouges obtenus ont clairement montré la présence des nanoparticules de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  dans la matrice du polystyrène, ces résultats confirment les résultats obtenus lors de l'analyse DRX. Les images observées par spectroscopie MEB confirment la bonne dispersion des nanoparticules de catalyseur dans la matrice polymérique, formant ainsi une surface irrégulière, ce qui prouve l'immobilisation du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  à la surface du polystyrène confirmant l'efficacité de la méthode de dépôt utilisé. Les mêmes résultats ont été obtenus pour la chromite de zinc ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS).

L'étude paramétrique effectuée a permis d'optimiser les conditions opératoires pour le traitement du polluant en présence du catalyseur supporté. L'étude de photodégradation a montré que le taux d'abattement du céfixime par le  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS a atteint 94% pour une concentration initiale en polluant égale à 10mg/L, une concentration de 1g/L de catalyseur et un pH évalué à (3,5). La quantité de catalyseur supporté à la surface du polystyrène a été optimisée avec un rapport massique  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ /PS de 0,04 /1.

L'étude de l'influence du procédé d'immobilisation sur l'efficacité de la dégradation du céfixime en présence des catalyseurs  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  a montré que le catalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS a présenté une amélioration remarquable de l'efficacité photocatalytique, un taux d'abattement de 94% a été obtenu, comparé au photocatalyseur pur qui était de 60%, Le même résultat a été obtenu avec  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS pour lequel, le taux d'abattement est passé de 50% à 75% obtenu avec le photocatalyseur immobilisé  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -PS, ce qui confirme que l'immobilisation du catalyseur sur la surface du PS a amélioré considérablement l'activité photocatalytique.

L'étude de minéralisation du céfixime sous rayonnement de la lumière visible, a confirmé l'efficacité du procédé photocatalytique en présence de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS, ainsi, un taux de minéralisation de 87% a été obtenu pour un temps d'exposition à la lumière visible de 180 minutes.

La recyclabilité du catalyseur est un facteur important qui détermine la stabilité et l'activité du catalyseur. Pour ce faire, un test de recyclabilité du  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS pour la photodégradation du céfixime a été effectuée, le catalyseur a été utilisé durant quatre cycles. Les résultats obtenus ont montré que le photocatalyseur  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -PS avait présenté une légère diminution de l'efficacité d'élimination de près de 23% à la fin du dernier cycle, ce qui peut être

expliqué par la perte d'une quantité de catalyseur lors des opérations d'échantillonnage et de lavage ou par l'accumulation d'intermédiaires sur certains sites actifs, empêchant le passage de la lumière visible, ce qui entraîne la diminution de la production des paires électron-trou. La chromite de cuivre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) supportée à la surface du polystyrène est non seulement très efficace sous la lumière visible et/ou solaire, mais peut également être réutilisée pour des séries multiples sans pertes significatives de l'activité photocatalytique.

Ainsi, d'un point de vue économique, ce procédé est non coûteux et ne nécessite pas de procédé de séparation et de récupération des particules de catalyseur.

# Perspectives

Comme perspectives de ce travail de recherche, quelques recommandations sont envisagées :

- tester des substrats différents pour développer des photocatalyseurs supportés ;
- effectuer une étude technico-économique du procédé d'élimination du céfixime par le catalyseur supporté sur le polystyrène;
- explorer la faisabilité et l'efficacité du procédé en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie;
- intensification du procédé photocatalytique en ajoutant d'autres entités oxydantes tels que les persulfates ;
- explorer d'autres combinaisons de catalyseurs ;
- identifier les produits intermédiaires pour une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation.

## Références bibliographiques

Abbasi, A.; Hamadani, M.; Salavati-Niasari, M.; Mortazavi-Derazkola, S., 2017: Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanostructures for removal of organic contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **500**, 276–284.

Akerdi, A. G.; Bahrami, S. H., 2019: Journal of Environmental Chemical Engineering Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, 103283.

Alpay, A.; Tuna, Ö.; Simsek, E. B., 2020: Deposition of perovskite-type LaFeO<sub>3</sub> particles on spherical commercial polystyrene resin: A new platform for enhanced photo-Fenton-catalyzed degradation and simultaneous wastewater purification. *Environmental Technology and Innovation*, **20**, 101175.

Antarnusa, G.; Jayanti, P. D.; Denny, Y. R.; Suherman, A., 2022: Materialia Utilization of co-precipitation method on synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / PEG with different concentrations of PEG for biosensor applications. *Materialia*, **25**, 101525.

Appalakutti, S.; Sonawane, S.; Bhanvase, B. A.; Mittal, V.; Ashokkumar, M., 2015: Process intensification of copper chromite (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle production using continuous flow microreactor. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **89**, 28–34.

Arora, R., 2019: Adsorption of heavy metals-a review. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 18pp. 4745–4750.

Arunachalam, P.; Nagai, K.; Amer, M. S.; Ghanem, M. A.; Ramalingam, R. J.; Al-Mayouf, A. M., 2021: Recent developments in the use of heterogeneous semiconductor photocatalyst based materials for a visible-light-induced water-splitting system-a brief review. *Catalysts*, **11**, 1–27.

Ata, R.; Sacco, O.; Vaiano, V.; Rizzo, L.; Tore, G. Y.; Sannino, D., 2017: Visible light active N-doped TiO<sub>2</sub> immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **348**, 255–262.

Baaloudj, O.; Nasrallah, N.; Kebir, Mohamed, Lotfi Khezami, A. A.; Assadi, A. A., 2021a: A comparative study of ceramic nanoparticles synthesized for antibiotic removal: catalysis characterization and photocatalytic performance modeling. *Environmental Science*

*and Pollution Research*, **28**, 13900–13912.

Baaloudj, O.; Nasrallah, N.; Kebir, M.; Guedioura, B.; Amrane, A.; Nguyen-Tri, P.; Nanda, S.; Assadi, A. A., 2021b: Artificial neural network modeling of cefixime photodegradation by synthesized CoBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, 15436–15452.

Baoum, A.; Amin, M. S.; Mohamed, R. M., 2020: Development of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite adopting decoration with polyaniline for acridine orange dye degradation. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, **10**, 1501–1510.

Barişçı, S.; Turkay, O.; Ulusoy, E.; Şeker, M. G.; Yüksel, E.; Dimoglo, A., 2018: Electro-oxidation of cytostatic drugs: Experimental and theoretical identification of by-products and evaluation of ecotoxicological effects. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 1820–1827.

Bayat, R.; Derakhshi, P.; Rahimi, R.; Safekordi, A. A.; Rabbani, M., 2019: A magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/perlite nanocomposite for photocatalytic degradation of organic pollutants under LED visible light irradiation. *Solid State Sciences*, **89**, 167–171.

Belver, C.; Bedia, J.; Rodriguez, J. J.; Gómez-Avilés, A.; Peñas-Garzón, M., 2019: Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanoscale Materials in Water Purification*, pp. 581–651.

Benrighi, Y.; Nasrallah, N.; Chaabane, T.; Sivasankar, V.; Darchen, A.; Baaloudj, O., 2021: Photocatalytic performances of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for cephalosporins removal : Structural , optical and electrochemical properties. *Optical Materials*, **115**, 111035.

Benrighi, Y.; Nasrallah, N.; Chaabane, T.; Belkacemi, H.; Bourkeb, K. W.; Kenfoud, H.; Baaloudj, O., 2022: Characterization and application of the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by sol–gel method for sunset yellow photodegradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **101**, 390–400.

Bickle, R. .; Gonzalez-Carreno, T.; Palmisano, L., 1991: A study of the interaction between iron(III)oxide and titanium(IV)oxide at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, **29**, 475–487.

Bilal, M.; Ihsanullah, I.; Hassan Shah, M. U.; Bhaskar Reddy, A. V.; Aminabhavi, T. M., 2022: Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, **321**, 115981.

Boudghene-Guerriche, A.; Chaker, H.; Aissaoui, M.; Chikhi, I.; Saidi-Bendahou, K.;

Moukhtari-Soulimane, N.; Fourmentin, S., 2020: Evaluation of Antibacterial and Antioxidant Activities of Silver-Decorated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *ChemistrySelect*, **5**, 11078–11084.

Brillas, E.; Sirés, I., 2015: Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **70**, 112–121.

Camposeco, R.; Castillo, S.; Navarrete, J.; Gomez, R., 2016: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, **266**, 90–101.

Cescon, A.; Jiang, J. Q., 2020: Filtration process and alternative filter media material in water treatment. *Water (Switzerland)*, **12**, 1–20.

Cheng, D.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Chang, S. W.; Nguyen, D. D.; Liu, Y.; Wei, Q.; Wei, D., 2020: A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. *Journal of Hazardous Materials*.

Cheng, P.; Lian, G., 2008: Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a hydrothermal route. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 2388–2390.

Chowdhury, P.; Sarathy, S. R.; Das, S.; Li, J.; Ray, A. K.; Ray, M. B., 2020: Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds : Determination of pH- dependent quantum yield and full-scale performance. *Chemical Engineering Journal*, **380**, 122460.

Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R., 2017: Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **209**, 358–371.

Crini, G.; Badot, P. M., 2008: Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **33**, 399–447.

Darkhosh, F.; Lashanizadegan, M.; Mahjoub, A. R.; Cheshme Khavar, A. H., 2019: One pot synthesis of CuFeO<sub>2</sub> @ expanding perlite as a novel efficient floating catalyst for rapid degradation of methylene blue under visible light illumination. *Solid State Sciences*, **91**, 61–72.

Das, S.; Mahalingam, H., 2019: Exploring the synergistic interactions of TiO<sub>2</sub>, rGO, and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst admixtures in a polystyrene nanocomposite photocatalytic film for wastewater treatment: Unary, binary and ternary systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,

7, 103246.

Das, S.; Mahalingam, H., 2020: Novel immobilized ternary photocatalytic polymer film based airlift reactor for efficient degradation of complex phthalocyanine dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **383**, 121219.

Devarajan, N.; Laffite, A.; Ngelikoto, P.; Elongo, V.; Prabakar, K.; Mubedi, J. I.; Piana, P. T. M.; Wildi, W.; Poté, J., 2015: Hospital and urban effluent waters as a source of accumulation of toxic metals in the sediment receiving system of the Cauvery River, Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 12941–12950.

Dolar, D.; Košutić, K.; Periša, M.; Babić, S., 2013: Photolysis of enrofloxacin and removal of its photodegradation products from water by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, **115**, 1–8.

Dong, Y.; Gao, M.; Song, Z.; Qiu, W., 2020: Chemosphere As ( III ) adsorption onto different-sized polystyrene microplastic particles and its mechanism. *Chemosphere*, **239**, 124792.

El-Shafai, N. M.; El-Khouly, M. E.; El-Kemary, M.; Ramadan, M. S.; Derbalah, A. S.; Masoud, M. S., 2019: Fabrication and characterization of graphene oxide–titanium dioxide nanocomposite for degradation of some toxic insecticides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **69**, 315–323.

Esmaeili, E.; Salavati-niasari, M.; Mohandes, F.; Davar, F., 2011: Modified single-phase hematite nanoparticles via a facile approach for large-scale synthesis. *Chemical Engineering Journal*, **170**, 278–285.

Ewis, D.; Ba-Abbad, M. M.; Benamor, A.; El-Naas, M. H., 2022: Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Applied Clay Science*, **229**, 106686.

Fang, S.; Yu, W.; Li, C.; Liu, Y.; Qiu, J.; Kong, F., 2019: Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics. *Science of the Total Environment*, **691**, 1119–1126.

Fenton, H. J. H., 1894: OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESENCE OF IRON. 899 LXXZII.-Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. *Journal of the Chemical Society*, **65**, 899–910.

FN, C.; MF, M., 2017: Factors Affecting Water Pollution: A Review. *Journal of Ecosystem & Ecography*, **07**, 6–8.

Frank, S. N.; Bard, A. J., 1977: Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Journal of Physical Chemistry*, **81**, 1484–1488.

Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A., 2000: Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **130**, 35–47.

Ge, X.; Meng, G.; Liu, B., 2022: Ultrasound-assisted preparation of LaFeO<sub>3</sub>/polystyrene for efficient photo-Fenton degradation of ciprofloxacin hydrochloride. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **115**, 390–401.

Ghorai, K.; Panda, A.; Hossain, A.; Bhattacharjee, M.; Chakraborty, M.; Bhattacharya, S. K.; Bera, P.; Kim, H.; Seikh, M. M.; Gayen, A., 2021: Anatase TiO<sub>2</sub> decorated CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: A versatile photocatalyst under domestic LED light irradiation. *Applied Surface Science*, **568**, 150838.

Ghosh, I.; Khamrai, J.; Savateev, A.; Shlapakov, N.; Antonietti, M.; König, B., 2019: Organic semiconductor photocatalyst can bifunctionalize arenes and heteroarenes. *Science*, **365**, 360–366.

Gingasu, D.; Mindru, I.; Patron, L.; Culita, D. C.; Calderon-Moreno, J. M.; Diamandescu, L.; Feder, M.; Oprea, O., 2013: Precursor method - A nonconventional route for the synthesis of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74**, 1295–1302.

Goud, M.; Sharma, A. K.; Jawalkar, C., 2016: A review on material removal mechanism in electrochemical discharge machining (ECDM) and possibilities to enhance the material removal rate. *Precision Engineering*, **45**, 1–17.

Guo, X.; Pang, J.; Chen, S.; Jia, H., 2018: Sorption properties of tylosin on four different microplastics. *Chemosphere*, **209**, 240–245.

Guo, X.; Chen, C.; Wang, J., 2019: Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics. *Chemosphere*, **228**, 300–308.

Guo, X.; Hu, G.; Fan, X.; Jia, H., 2020: Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **190**, 110118.

Hasanzadeh, V.; Rahmanian, O.; Heidari, M., 2020: Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*, **152**, 104261.

Hazaraimi, M. H.; Goh, P. S.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Wu, Z.; Subramaniam, M. N.; Lim, J. W.; Kanakaraju, D., 2022: The state-of-the-art development of photocatalysts for the degradation of persistent herbicides in wastewater. *Science of the Total Environment*, **843**.

Homem, V.; Santos, L., 2011: Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 2304–2347.

Hosseini, S. A.; Alvarez-Galvan, M. C.; Fierro, J. L. G.; Niaei, A.; Salari, D., 2013: MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Cu, and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stability. *Ceramics International*, **39**, 9253–9261.

Hosseini, S. G.; Sharifnezhad, H.; Fathollahi, M., 2019: Quantitative and Qualitative Characterization of Pure Copper Chromite Nanocomposites for Photodegradation of p-Nitrophenol in Aqueous Medium. *Journal of Electronic Materials*, **48**, 4207–4216.

Irfan, S.; Zhuanghao, Z.; Li, F.; Chen, Y. X.; Liang, G. X.; Luo, J. T.; Ping, F., 2019: Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst. *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, 6375–6389.

Jabbar, Z. H.; Graimed, B. H.; Okab, A. A.; Abdullah, M.; Ammar, S. H.; Khadim, H. J.; Shafiq, Y. A., 2023: Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management A review study summarizes the main characterization techniques of nano-composite photocatalysts and their applications in photodegradation of organic pollutants. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **19**, 100765.

Jafarinejad, S.; Jiang, S. C., 2019: Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, 103326.

Jahanshahi, R.; Sobhani, S.; Miguel, J., 2020: High Performance Magnetically Separable G-C 3 N 4 /  $\gamma$ -Fe 2 O 3 / TiO 2 Nanocomposite with Boosted Photocatalytic Capability towards the Cefixime Trihydrate Degradation under Visible-Light, 10114–10127.

Jaleh, B.; Shayegani Madad, M.; Farshchi Tabrizi, M.; Habibi, S.; Golbedaghi, R.; Keymanesh, M. R., 2011: UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **8**, 161–168.

Jiang, G.; Lin, Z.; Chen, C.; Zhu, L.; Chang, Q.; Wang, N.; Wei, W.; Tang, H., 2011: TiO<sub>2</sub> nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon*, **49**, 2693–2701.

Jun, B. M.; Lee, H. K.; Park, S.; Kim, T. J., 2022: Purification of uranium-contaminated radioactive water by adsorption: A review on adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, **278**, 119675.

Kakavandi, B.; Dehghanifard, E.; Gholami, P.; Noorisepehr, M.; MirzaHedayat, B., 2021: Photocatalytic activation of peroxydisulfate by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/rGO core–shell towards degradation and mineralization of metronidazole. *Applied Surface Science*, **570**, 126948.

Kassem, M. A.; El-fadl, A. A.; Nashaat, A. M., 2019: Structure , optical and varying magnetic properties of insulating M Cr<sub>2</sub> O<sub>4</sub> ( M <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Co , Zn , Mg and Cd ) nanospinels. *Journal of Alloys and Compounds*, **790**, 853–862.

Kaur, K.; Badru, R.; Singh, P. P.; Kaushal, S., 2020: Journal of Environmental Chemical Engineering Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 103666.

Keawboonchu, J.; Thepanondh, S.; Kultan, V.; Pinthong, N.; Malakan, W.; Robson, M. G., 2023: Integrated Sustainable Management of Petrochemical Industrial Air Pollution. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **20**, 2280.

Kinashi, K.; Kambe, Y.; Misaki, M.; Koshihara, Y.; Ishida, K.; Ueda, Y., 2012: Synthesis, characterization, photo-induced alignment, and surface orientation of poly(9,9-dioctylfluorene-alt-azobenzene)s. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **50**, 5107–5114.

Kıdak, R.; Doğan, Ş., 2018: Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**, 131–139.

Kumar Reddy, D. H.; Lee, S. M., 2012: Water Pollution and Treatment Technologies. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, **02**.

Kyzas, G. Z.; Fu, J.; Lazaridis, N. K.; Bikiaris, D. N.; Matis, K. A., 2015: New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. *Journal of Molecular Liquids*, **209**, 87–93.

Lannoy, A.; Bleta, R.; Machut-Binkowski, C.; Addad, A.; Monflier, E.; Ponchel, A., 2017: Cyclodextrin-Directed Synthesis of Gold-Modified TiO<sub>2</sub> Materials and Evaluation of

Their Photocatalytic Activity in the Removal of a Pesticide from Water: Effect of Porosity and Particle Size. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **5**, 3623–3630.

Laoufi, N. A.; Tassalit, D.; Bentahar, F., 2008: The degradation of phenol in water solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a helical reactor. *Global Nest Journal*, **10**, 404–418.

Laoufi, N. A.; Hout, S.; Tassalit, D.; Ounnar, A.; Djouadi, A.; Chekir, N.; Bentahar, F., 2013: Removal of a persistent pharmaceutical micropollutant by UV/TiO<sub>2</sub> process using an immobilized titanium dioxide catalyst: Parametric study. *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 32pp. 1951–1956.

Laoufi, N. A.; Bentahar, F., 2014: Pesticide removal from water suspension by UV/TiO<sub>2</sub> process: A parametric study. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 1947–1955.

Li, C.; Zong, L.; Li, Q.; Zhang, J.; Yang, J.; Jin, Z., 2016a: Photocatalytic Oxidation of Propylene on Pd-Loaded Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubes Under Visible Light Irradiation. *Nanoscale Research Letters*, **11**, 271.

Li, J.; Zhang, K.; Zhang, H., 2018: Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, **237**, 460–467.

Li, R.; Wang, J. J.; Zhou, B.; Awasthi, M. K.; Ali, A.; Zhang, Z.; Lahori, A. H.; Mahar, A., 2016b: Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. *Bioresource Technology*, **215**, 209–214.

Li, Y.; Wang, Y.; Jin, J.; Tian, Z.; Yang, W.; Graham, N. J. D.; Yang, Z., 2023: Enhanced removal of trace pesticides and alleviation of membrane fouling using hydrophobic-modified inorganic-organic hybrid flocculants in the flocculation-sedimentation-ultrafiltration process for surface water treatment. *Water Research*, **229**, 119447.

Lin, T. H.; Wu, M. C.; Chiang, K. P.; Chang, Y. H.; Hsu, J. F.; Hsu, K. H.; Lee, K. M., 2021: Unveiling the surface precipitation effect of Ag ions in Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers synthesized by one-step hydrothermal method for photocatalytic hydrogen production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **120**, 291–299.

Liu, J.; Ma, Y.; Zhu, D.; Xia, T.; Qi, Y.; Yao, Y.; Guo, X.; Ji, R.; Chen, W., 2018: Polystyrene Nanoplastics-Enhanced Contaminant Transport: Role of Irreversible Adsorption in Glassy Polymeric Domain. *Environmental Science and Technology*, **52**, 2677–2685.

Liu, Y.; Zhang, Q.; Xu, M.; Yuan, H.; Chen, Y.; Zhang, J.; Luo, K., 2019: Applied

Surface Science Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*, **476**, 632–640.

Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, G.; Yurdakal, S.; Brazzoli, M.; Garavaglia, L.; Palmisano, L., 2012: Extruded expanded polystyrene sheets coated by TiO<sub>2</sub> as new photocatalytic materials for foodstuffs packaging. *Applied Surface Science*, **261**, 783–788.

Lou, W.; Kane, A.; Wolbert, D.; Rtimi, S.; Assadi, A. A., 2017: Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **122**, 213–221.

Lu, Z. yang; Ma, Y. long; Zhang, J. tao; Fan, N. si; Huang, B. cheng; Jin, R. cun, 2020: Journal of Water Process Engineering A critical review of antibiotic removal strategies : Performance and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, **38**, 101681.

Luo, H. L.; Sheng, J.; Wan, Y. Z., 2008: Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/polystyrene core-shell nanospheres via microwave-assisted emulsion polymerization. *Materials Letters*, **62**, 37–40.

Magalhães, F.; Lago, R. M., 2009: Floating photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. *Solar Energy*, **83**, 1521–1526.

Malakootian, M.; Shahesmaeili, A.; Faraji, M.; Amiri, H.; Silva Martinez, S., 2020: Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, **134**, 292–307.

Mandal, S.; Natarajan, S.; Tamilselvi, A.; Mayadevi, S., 2016: Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: A magnetically recyclable catalyst for water/wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2706–2712.

Marinković Stanojević, Z. V.; Romčević, N.; Stojanović, B., 2007: Spectroscopic study of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from mechanically activated ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 903–907.

Martínez Vargas, D. X.; Rivera De la Rosa, J.; Lucio-Ortiz, C. J.; Hernández-Ramirez, A.; Flores-Escamilla, G. A.; Garcia, C. D., 2015: Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by sol-gel

synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 249–261.

Melki, R.; Laoufi, A. N.; Mouheb, A., 2021: Effects of iron ions, doping methods and nanotubular morphology on TiO<sub>2</sub> solar photocatalytic performance. *Water Science & Technology*, **83**, 1–13.

Meng, S.; Ling, Y.; Yang, M.; Zhao, X.; Osman, A. I.; Al-muhtaseb, A. H.; Rooney, D. W.; Yap, P. seng, 2023: Journal of Environmental Chemical Engineering Recent research progress of electrocatalytic reduction technology for nitrate wastewater : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, 109418.

Miller, J. D.; Nalaskowski, J.; Abdul, B.; Du, H., 2007: Surface characteristics of kaolinite and other selected two layer silicate minerals. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **85**, 617–624.

Mills, A.; Le Hunte, S., 1997: An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1–35.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D., 2010: ChemInform Abstract: Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *ChemInform*, **22**, 417–425.

Mobini, S.; Meshkani, F.; Rezaei, M., 2017: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst and its application in CO oxidation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 4906–4916.

Mohamad Idris, N. H.; Cheong, K. Y.; Kennedy, B. J.; Ohno, T.; Lee, H. L., 2022: Buoyant titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as high performance photocatalyst and peroxide activator: A critical review on fabrication, mechanism and application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 107549.

Mora, J. R.; Cervantes, C.; Marquez, E., 2018: New insight into the chloroacetanilide herbicide degradation mechanism through a nucleophilic attack of hydrogen sulfide. *International Journal of Molecular Sciences*, **19**, 1–13.

Mourid, E. H.; Lakraimi, M.; Legrouri, A., 2021: Removal and Release of the 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Herbicide from Wastewater by Layered Double Hydroxides. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**, 2116–2128.

Mousavi, Z.; Esmaeili-Zare, M.; Salavati-Niasari, M., 2015: Magnetic and optical properties of zinc chromite nanostructures prepared by microwave method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, **25**, 3980–3986.

Naghypour, D.; Amouei, A.; Ghasemi, K. T.; Taghavi, K., 2020: Removal of cefixime from aqueous solutions by the biosorbent prepared from pine cones: Kinetic and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*, **201**, 219–227.

Nair, V. R.; Kodialbail, V. S., 2020: Floating bed reactor for visible light induced photocatalytic degradation of Acid Yellow 17 using polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposites immobilized on polystyrene cubes. *Environmental Science and Pollution Research International*, **27**, 14441–14453.

Nanaji, K.; Siri Kiran Janardhana, R. K.; Rao, T. N.; Anandan, S., 2019: Energy level matching for efficient charge transfer in Ag doped - Ag modified TiO<sub>2</sub> for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, **794**, 662–671.

Nasir, A. M.; Jaafar, J.; Aziz, F.; Yusof, N.; Salleh, W. N. W.; Ismail, A. F.; Aziz, M., 2020: A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and applications for wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, **36**, 101300.

Nezar, S.; Laoufi, N. A., 2018: Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation. *Solar Energy*, **164**, 267–275.

Nguyen, N. T.; Dao, T. H.; Truong, T. T.; Nguyen, T. M. T.; Pham, T. D., 2020: Adsorption characteristic of ciprofloxacin antibiotic onto synthesized alpha alumina nanoparticles with surface modification by polyanion. *Journal of Molecular Liquids*, **309**, 113150.

Nishikawa, S., 1915: Structure of Some Crystals of Spinel Group. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, **8**, 199–209.

Palanisamy, G.; Pazhanivel, T.; Bhuvaneswari, K.; Bharathi, G.; Marimuthu, G.; Maiyalagan, T., 2020: Spinel oxide ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incorporated with ZnS quantum dots for application on visible light driven photocatalyst Azo dye degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **590**, 124505.

Pang, X.; Skillen, N.; Gunaratne, N.; Rooney, D. W.; Robertson, P. K. J., 2021: Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **402**, 123461.

Parvizi, E.; Tayebee, R.; Koushki, E.; Abdizadeh, M. F.; Maleki, B.; Audebert, P.; Galmiche, L., 2019a: Photocatalytic efficacy of supported tetrazine on MgZnO nanoparticles for the heterogeneous photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin. *RSC Advances*,

9, 23818–23831.

Parvizi, E.; Tayebee, R.; Koushki, E.; Abdizadeh, M. F.; Maleki, B.; Audebert, P.; Galmiche, L., 2019b: Photocatalytic efficacy of supported tetrazine on MgZnO nanoparticles for the heterogeneous photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin. *RSC Advances*, **9**, 23818–23831.

Patil, A. S.; Patil, A. V.; Dighavkar, C. G.; Adole, V. A.; Tupe, U. J., 2022: Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review. *Chemical Physics Letters*, **796**, 139555.

Pichel, N.; Vivar, M.; Fuentes, M., 2019: The problem of drinking water access: A review of disinfection technologies with an emphasis on solar treatment methods. *Chemosphere*, **218**, 1014–1030.

Poschmann, M.; Schürmann, U.; Bensch, W.; Kienle, L., 2018: The Hazardous Origin of Photocatalytic Activity of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **644**, 564–573.

Prabakar, D.; Suvetha K, S.; Manimudi, V. T.; Mathimani, T.; Kumar, G.; Rene, E. R.; Pugazhendhi, A., 2018: Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. *Journal of Environmental Management*, **218**, 165–180.

Prabhu, S.; Cindrella, L.; Kwon, O. J.; Mohanraju, K., 2018: Photoelectrochemical and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> heterostructures boosted by mutual interaction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **88**, 10–19.

Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y.; Yang, J.; Bahnemann, D. W.; Pan, J. H., 2019: Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO<sub>2</sub> photocatalysis: An overview. *Catalysis Today*, **335**, 78–90.

Reddy, K. R.; Karthik, K. V.; Prasad, S. B. B.; Soni, S. K.; Jeong, H. M.; Raghu, A. V., 2016: Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. *Polyhedron*, **120**, 169–174.

Remucal, C. K.; Manley, D., 2016: Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology*, **2**, 565–579.

Ren, X.; Gao, M.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Cao, X.; Wang, B.; Wang, X., 2020:

Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiOX : Effect of halogen element type and surface oxygen vacancy mediated mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **274**, 119063.

Sakr, G. B.; Yahia, I. S.; Fadel, M.; Fouad, S. S.; Romević, N., 2010: Optical spectroscopy, optical conductivity, dielectric properties and new methods for determining the gap states of CuSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **507**, 557–562.

Salehi, M.; Eshaghi, A.; Tajizadegan, H., 2019: Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell structure and its photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Alloys and Compounds*, **778**, 148–155.

Sandhu, S.; Krishnan, S.; Karim, A. V; Shriwastav, A., 2020: Photocatalytic denitrification of water using polystyrene immobilized TiO<sub>2</sub> as floating catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 104471.

Sarkar, S.; Akshaya, R.; Ghosh, S., 2020: Nitrogen doped graphene/CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for supercapacitors application: Effect of nitrogen doping on coulombic efficiency. *Electrochimica Acta*, **332**, 135368.

Sarker, A.; Kim, J. E.; Islam, A. R. M. T.; Bilal, M.; Rakib, M. R. J.; Nandi, R.; Rahman, M. M.; Islam, T., 2022: Heavy metals contamination and associated health risks in food webs—a review focuses on food safety and environmental sustainability in Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 3230–3245.

Seibert, D.; Zorzo, C. F.; Borba, F. H.; de Souza, R. M.; Quesada, H. B.; Bergamasco, R.; Baptista, A. T.; Inticher, J. J., 2020: Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Science of the Total Environment*, **748**, 141527.

Shammas, N. K., 2005: Coagulation and Flocculation Physicochemical Treatment Processes. *Physicochemical Treatment Processes*, **3**, 103–139.

Sharma, A., 2017: Hazardous Effects of Petrochemical Industries: A Review. *Recent Advances in Petrochemical Science*, **3**, 2–4.

Shen, X. C.; Li, D. C.; Sima, X. F.; Cheng, H. Y.; Jiang, H., 2018: The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column. *Environmental Research*, **166**, 377–383.

Sheydaei, M.; Shiadeh, H. R. K.; Ayoubi-Feiz, B.; Ezzati, R., 2018: Preparation of nano N-TiO<sub>2</sub>/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of

cefixime. *Chemical Engineering Journal*, **353**, 138–146.

Shooshtari, N. M.; Ghazi, M. M., 2017: An investigation of the photocatalytic activity of nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO on the photodegradation of cefixime trihydrate. *Chemical Engineering Journal*, **315**, 527–536.

Shubha, J. P.; Roopashree, B.; Patil, R. C.; Khan, M.; Shaik, M. R.; Alaqarbeh, M.; Alwarthan, A.; Mahmoud Karami, A.; Adil, S. F., 2023: Facile synthesis of ZnO/CuO/Eu heterostructure photocatalyst for the degradation of industrial effluent. *Arabian Journal of Chemistry*, **16**, 104547.

Singh, S.; Singh, P. K.; Mahalingam, H., 2014: Novel floating Ag<sup>+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>/polystyrene photocatalysts for the treatment of dye wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **53**, 16332–16340.

Song, B.; Tang, Q.; Li, Q.; Wu, W.; Zhang, H.; Cao, J.; Ma, M., 2017a: A novel in-situ synthesis and enhanced photocatalytic performance of Ag/AgI/AgBr/Sulfonated polystyrene heterostructure photocatalyst. *Materials Letters*, **209**, 622–625.

Song, J.; Wang, X.; Bu, Y.; Wang, X.; Zhang, J.; Huang, J.; Ma, R. R.; Zhao, J., 2017b: Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe-N- codoped TiO<sub>2</sub> on fly ash cenospheres. *Applied Surface Science*, **391**, 236–250.

Srinivas, M.; Devi, L. G., 2019: The Enhanced Photocatalytic Activity of Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Over the Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Under the Visible Light Irradiation: A Comparative Study. *Chemical Science Transactions*, **8**, 172–179.

Suhas; Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Singh, R.; Chaudhary, M.; Kushwaha, S., 2016: Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, **216**, 1066–1076.

Tajizadegan, H.; Naghibi, S.; Jamshidi, A.; Torabi, O.; Golabgir, M. H., 2017: In situ synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for application as an activated photocatalyst. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **14**, 173–184.

Tayebee, R.; Mohammadzadeh Kakhki, R.; Audebert, P.; Amini, M. M.; Salehi, M.; Mahdizadeh Ghohe, N.; Mandanipour, V.; Karimipour, G. R., 2018: A robust UV–visible light-driven SBA-15-PS/phthalhydrazide nanohybrid material with enhanced photocatalytic activity in the photodegradation of methyl orange. *Applied Organometallic Chemistry*, **32**, 1–11.

Tayebee, R.; Esmaeili, E.; Maleki, B.; Khoshniat, A.; Chahkandi, M.; Mollania, N., 2020: Photodegradation of methylene blue and some emerging pharmaceutical micropollutants with an aqueous suspension of WZnO-NH<sub>2</sub>@H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, **317**, 113928.

Thakur, A.; Kumar, P.; Singh, P.; Devi, P., 2019: Photocatalytic degradation of petrochemical pollutants. *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants: Challenges and Possibilities*. Elsevier Inc., pp. 127–141.

Tripathi, A. K.; , Nirmal Sudhir Kumar Harsh, N. G., 2007a: Fungal treatment of industrial effluents : a mini-review. *Life Science Journal*, **4(2)**, 78 – 81.

Tripathi, A. K.; , Nirmal Sudhir Kumar Harsh, N. G., 2007b: Fungal treatment of industrial effluents : a mini-review. *Life Science Journal*, **4(2)**, 78 – 81.

Vaiano, V.; Matarangolo, M.; Sacco, O., 2018: UV-LEDs floating-bed photoreactor for the removal of caffeine and paracetamol using ZnO supported on polystyrene pellets. *Chemical Engineering Journal*, **350**, 703–713.

Vaiano, V.; Chianese, L.; Rizzo, L.; Iervolino, G., 2021: Visible light driven oxidation of arsenite to arsenate in aqueous solution using Cu-doped ZnO supported on polystyrene pellets. *Catalysis Today*, **361**, 69–76.

van der Kraan, A. M.; Nonnekens, R. C. H.; Stoop, F.; Niemantsverdriet, J. W., 1986: Characterization of FeRu/TiO<sub>2</sub> and Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts after reduction and Fischer-Tropsch synthesis by Mossbauer spectroscopy. *Applied Catalysis*, **27**, 285–298.

Vasseghian, Y.; Almomani, F.; Dragoi, E. N., 2022: Health risk assessment induced by trace toxic metals in tap drinking water: Condorcet principle development. *Chemosphere*, **286**, 131821.

Vaya, D.; Surolia, P. K., 2020: Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. *Environmental Technology and Innovation*, **20**, 101128.

Veerakumar, P.; Sangili, A.; Saranya, K.; Pandikumar, A.; Lin, K. C., 2021: Palladium and silver nanoparticles embedded on zinc oxide nanostars for photocatalytic degradation of pesticides and herbicides. *Chemical Engineering Journal*, **410**, 128434.

Vozniuk, O.; Tabanelli, T.; Tanchoux, N.; Millet, J. M. M.; Albonetti, S.; Di Renzo, F.; Cavani, F., 2018: Mixed-oxide catalysts with spinel structure for the valorization of biomass: The chemical-loop reforming of bioethanol. *Catalysts*, **8**, 1–16.

Wan, T.; Lu, S.; Cheng, W.; Ren, J.; Wang, M.; Hu, B.; Jia, Z.; Li, Y.; Sun, Y., 2019: A spectroscopic and theoretical investigation of interaction mechanisms of tetracycline and polystyrene nanospheres under different conditions. *Environmental Pollution*, **249**, 398–405.

Wang, F.; Shih, K. M.; Li, X. Y., 2015: The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, **119**, 841–847.

Wang, J. C.; Li, Y.; Li, H.; Cui, Z. H.; Hou, Y.; Shi, W.; Jiang, K.; Qu, L.; Zhang, Y. P., 2019: A novel synthesis of oleophilic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polystyrene fibers by  $\Gamma$ -Ray irradiation for the enhanced photocatalysis of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **379**, 120806.

Wang, L.; Lu, J.; Li, L.; Wang, Y.; Huang, Q., 2020: Effects of chloride on electrochemical degradation of perfluorooctanesulfonate by Magnéli phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and boron doped diamond anodes. *Water Research*, **170**, 115254.

Wang, Q.; Zhang, C.; Li, R., 2023a: Plastic pollution induced by the COVID-19: Environmental challenges and outlook. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 40405–40426.

Wang, S.; Chen, J.; Zhang, S.; Zhang, X.; Chen, D.; Zhou, J., 2023b: Hydrochemical evolution characteristics, controlling factors, and high nitrate hazards of shallow groundwater in a typical agricultural area of Nansi Lake Basin, North China. *Environmental Research*, **223**, 115430.

Wankat, P. C., 1991: Adsorption engineering. *Reactive Polymers*, **14**, 269–270.

Wu, D.; Ge, X.; Huang, Y.; Zhang, Z.; Ye, Q., 2003:  $\gamma$ -Radiation synthesis of silver-polystyrene and cadmium sulfide-polystyrene nanocomposite microspheres. *Materials Letters*, **57**, 3549–3553.

Wu, N. L.; Lee, M. S., 2004: Enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 1601–1605.

Xing, Z.; Zhou, W.; Du, F.; Qu, Y.; Tian, G.; Pan, K.; Tian, C.; Fu, H., 2014: A floating macro/mesoporous crystalline anatase TiO<sub>2</sub> ceramic with enhanced photocatalytic performance for recalcitrant wastewater degradation. *Dalton Transactions*, **43**, 790–798.

Yazdanbakhsh, M.; Khosravi, I.; Goharshadi, E. K.; Youssefi, A., 2010: Fabrication of

nanospinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **184**, 684–689.

Yin, K.; Deng, Y.; Liu, C.; He, Q.; Wei, Y.; Chen, S.; Liu, T.; Luo, S., 2018: Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process. *Chemical Engineering Journal*, **346**, 298–306.

Yu, F.; Li, Y.; Han, S.; Ma, J., 2016: Chemosphere Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, **153**, 365–385.

Zeng, D.; Yu, C.; Fan, Q.; Zeng, J.; Wei, L.; Li, Z.; Yang, K.; Ji, H., 2020: Theoretical and experimental research of novel fluorine doped hierarchical Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres with excellent photocatalytic performance for removal of Cr(VI) and organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, **391**, 123607.

Zhang, J.; Li, L.; Xiao, Z.; Liu, D.; Wang, S.; Zhang, J.; Hao, Y.; Zhang, W., 2016: Hollow Sphere TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Prepared by Self-Assembly with Polystyrene Colloidal Template for Both Photocatalytic Degradation and H<sub>2</sub> Evolution from Water Splitting. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **4**, 2037–2046.

Zhang, L.; Xing, Z.; Zhang, H.; Li, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Li, L.; Zhou, W., 2015: Multifunctional floating titania-coated macro/mesoporous photocatalyst for efficient contaminant removal. *ChemPlusChem*, **80**, 623–629.

Zhang, L.; Ran, J.; Qiao, S. Z.; Jaroniec, M., 2019a: Characterization of semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **48**, 5184–5206.

Zhang, P.; Kang, L.; Zheng, Y.; Zhang, T.; Zhang, B., 2022: Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on mechanical properties and durability of metakaolin-fly ash blend alkali-activated sustainable mortar incorporating manufactured sand. *Journal of Materials Research and Technology*, **18**, 3553–3563.

Zhang, R.; He, J.; Cai, L., 2023: Self-assembly of nanoflower-like MIL-125(Ti)/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hierarchical tandem heterojunctions for enhanced visible-light degradation of antibiotic contamination. *Inorganic Chemistry Communications*, **150**, 110504.

Zhang, Z.; Bai, L.; Li, Z.; Qu, Y.; Jing, L., 2019b: Review of strategies for the fabrication of heterojunctional nanocomposites as efficient visible-light catalysts by modulating excited electrons with appropriate thermodynamic energy. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 10879–10897.

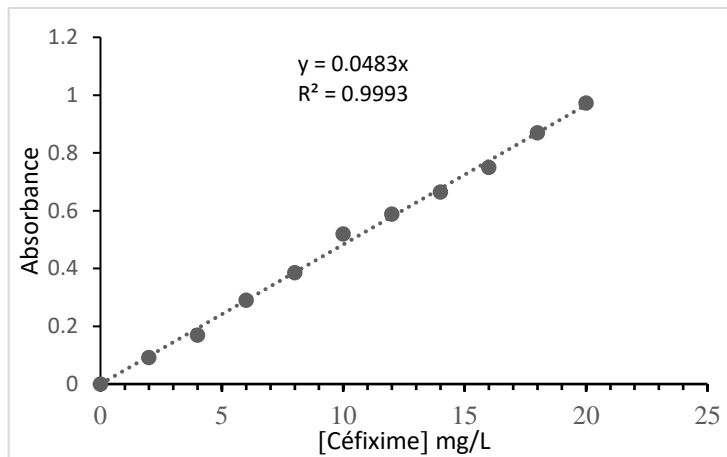
Zhu, L.; Shen, D.; Luo, K. H., 2020: A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. *Journal of Hazardous Materials*, **389**, 122102.

## ANNEXE

### A. Courbes d'étalonnage des appareils utilisés

#### A. 1. Courbe d'étalonnage de l'UV-Visible

La **Figure A-1** représente la courbe d'étalonnage du céfixime. Une série de solutions d'étalonnage qui sont préparées en dissolvant des quantités croissantes du céfixime dans l'eau distillé. Un ensemble d'étalonnage composé de huit solutions, couvrant une gamme de concentrations allant de zéro à 20 mg/L. les absorbances des solutions céfixime préparées ont été obtenues à une longueur d'onde de 288 nm par le spectromètre UV-Visible.



**Figure A-1** : Courbe d'étalonnage obtenue lors du dosage de Céfixime.

### B. Techniques de caractérisation des semi-conducteurs

La connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux préparés telles que, la composition, la morphologie et la structure cristalline, sont des paramètres clés pour la connaissance de ses performances photocatalytiques (Song et al., 2017 a). Il est aussi important de connaître la phase cristalline active ou le mélange de phases, la morphologie, la surface spécifique et les propriétés optiques du photocatalyseur. Les techniques les plus utilisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR/ ATR), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie par Energie Dispersive de rayons-X (EDX), la spectroscopie UV-visible et la détermination de la surface spécifique par la méthode BET. Comprendre le principe de fonctionnement de ces techniques de caractérisation est essentiel pour interpréter les résultats expérimentaux, et analyser les paramètres influant sur les performances du catalyseur.

#### B.1. Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est un outil de caractérisation très utile non destructive et rapide largement appliquée pour identifier la phase cristalline et la composition des photocatalyseurs (Sandhu et al., 2020). L'identification structurale peut être réalisée en comparant le diffractogramme du matériau synthétisé avec un diffractogramme standard précédent rapporté dans la littérature. Cette technique de caractérisation est largement utilisée par les chercheurs travaillant sur les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, car elle permet de déterminer l'orientation cristalline du photocatalyseur synthétisé, un paramètre structurel clé qui a un impact direct sur l'activité photocatalytique.

Dans notre étude, les caractérisations par DRX ont été réalisées à l'aide d'un appareil de diffraction des rayons X (DRX) Panalytical X'Pert dans le domaine de  $(2\theta)$  ( $20-65^\circ$ ) à température ambiante et dans l'air ambiant. Les échantillons solides synthétisés ont été finement broyés avec un broyeur manuel pour obtenir une poudre homogène, ensuite disposés sur des supports adéquats, puis soumis à des rayons X monochromatiques Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) qui se diffractent à des directions qui dépendent de la taille, la forme et la disposition des atomes du matériau.

## **B.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR/ ATR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment utilisée pour l'analyse structurale et composition des matériaux organiques, inorganiques, cristallins ou amorphes. Cette technique permet d'identifier certaines liaisons chimiques au sein d'un matériau (Das et al., 2019; Boudghene-Guerriche et al., 2020; Ren et al., 2020). La lumière infrarouge est utilisée pour scanner des matériaux par un rayonnement infrarouge allant de  $10\,000$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ , une partie du rayonnement peut passer à travers et une partie peut être absorbé par l'échantillon et former une énergie rotative et/ou vibratoire. Le signal produit, peut être converti en un spectre au niveau du détecteur, généralement compris entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre produit représente l'empreinte moléculaire du matériau étudié. Par conséquent, l'analyse FTIR est considérée comme un outil utile pour l'identification chimique, car chaque structure chimique ou molécule peut générer un spectre unique (empreinte spectrale)(Jaleh et al., 2011).

Les spectres IR des matériaux étudiés ont été enregistrés sur un spectromètre IR à transformée de Fourier modèle Perkin Elmer, dans la gamme spectrale  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Les semi-conducteurs synthétisés ont été échantillonnés sous forme de pastille KBr. Quant aux échantillons contenant le polystyrène le mode ATR dans de le domaine de fréquence  $4000-450$

cm<sup>-1</sup> a été utilisé. Les échantillons à analyser ont été utilisés directement sous forme de poudre sans pastillage.

### **B.3. Spectrophotométrie UV-visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique fréquemment utilisée dans la caractérisation des photocatalyseurs car elle fournit des informations sur les propriétés optiques et permet de connaître la gamme de longueur d'onde dans laquelle le semi-conducteur absorbe la lumière (Parvizi et al., 2019 b; Benrighi et al., 2022). L'analyse UV-visible est basée sur l'interaction de la lumière avec un échantillon. Tout d'abord l'échantillon solide étudié est broyé modérément de façon à ce que la taille moyenne de ses grains soit relativement importante par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Puis porté sur un support adéquat et soumis à un faisceau lumineux. Ce dernier est absorbé puis réfléchi et transmis. La réflexion de la lumière incidente peut être spéculaire ou diffuse ; cette dernière est également appelée diffusion. Les deux réflexions peuvent être collectées à l'aide d'une sphère d'intégration. Par ce processus un spectre d'absorption est enregistré dans la gamme de longueurs d'onde des UV-visible, généralement de 190 à 900 nm. La spectrophotométrie UV-visible est également un outil utile pour déterminer l'énergie de la bande interdite (E<sub>g</sub>) d'un semi-conducteur. Pour ce faire, l'approximation du tracé de Tauc est généralement utilisée (Jahanshahi et al., 2020).

Dans l'analyse UV-visible de nos échantillons un spectromètre UV-visible de type Jasco (V650) a été utilisé.

### **B.4. Imagerie par MEB-EDX**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou SEM : Scanning electron microscopy en anglais) est une technique non destructive, couramment utilisée pour étudier les propriétés morphologiques des matériaux, telles que la forme et la taille, la composition de surface, la dispersion et le mélange des phases (Parvizi et al., 2019 b; Alpay et al., 2020). Dans cette technique, la surface d'un échantillon est balayée par un faisceau d'électrons de faible énergie, allant de 1 à 30 keV. L'interaction de ces électrons permet la production d'électrons rétrodiffusés qui à leurs tours sont collectés et absorbés par des détecteurs, ce qui permet de générer des images à haute résolution affichés sur l'écran de l'ordinateur. Les images à haute résolution produites par l'analyse MEB affichent des informations liées aux caractéristiques de la morphologie de l'échantillon. Dans le cas d'un photocatalyseur immobilisé les différentes phases sont clairement visualisées sur les images.

La spectrométrie par Energie Dispersive de rayons-X (EDX ou EDS) est une méthode d'analyse utilisée pour déterminer la composition élémentaire des échantillons solides de façon élémentaire quantitative, basée sur l'interaction de l'échantillon solide avec la lumière (protons ou des électrons), ce qui entraîne la génération des rayons X caractéristiques dépendent de l'identité de l'atome, formant ainsi le spectre EDX.

Dans notre étude la microscopie MEB-EDX a été réalisée en fixant les échantillons sur un ruban de carbone puis imagés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 650 couplé au QUANTAX Bruker Esprit 1.9 EDX spectromètre.

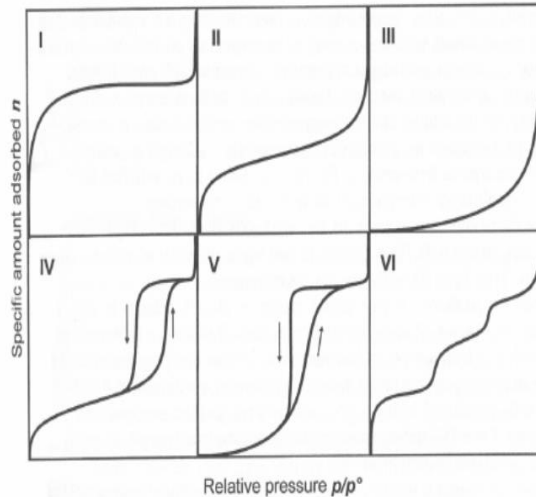
### **B.5. Surface spécifique par la méthode BET**

L'analyse BET est une méthode importante pour estimer l'aire de surface, le volume des pores et le diamètre des pores des nanomatériaux ou des poudres. Dans cette technique, le phénomène d'adsorption gaz-solide est adopté (Sandhu et al., 2020). Elle étudie l'adsorption de N<sub>2</sub> sur la surface d'un solide à la température d'ébullition de l'azote liquide, faisant intervenir des forces intermoléculaires (Van der Waals), analysé sur une base volumétrique à température constante. Le volume de gaz adsorbé (azote dans notre cas) peut être mesurée à partir du gaz N<sub>2</sub> adsorbé sur la surface de l'échantillon, ce qui donne lieu à un isotherme d'adsorption.

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption sont souvent classées en six types, comme la montre la **Figure B-2**. La forme de l'isotherme nous informe sur l'homogénéité du solide étudié. Les isothermes de type I ont généralement été associées aux matériaux solides purement microporeux. L'adsorption a lieu même à de très faibles pressions relatives donnant une condensation capillaire. Le type II est lié aux échantillons des non poreux ou macroporeux caractérisés par une adsorption monocouche puis multicouche sur les surfaces. Les types I et II et se trouvent dans les zéolites et les carbones micro-mésoporeux. Le type III est dédié aux solides à faible capacité d'adsorption, ce type d'isotherme apparaît lors de l'utilisation d'une surface non polaire avec des molécules polaires. Le type IV correspond aux solides mésoporeux dans lesquels la condensation capillaire a lieu à des pressions plus élevées en plus de l'adsorption multicouche à des pressions plus faibles. Le type V est observé sur les solides mésoporeux. Le type VI est associé aux matériaux très homogènes et non poreux. Cependant, les isothermes d'adsorption d'un matériau poreux réel représentent généralement une combinaison de ces types. Très souvent, un matériau mésoporeux contient également différentes quantités de micropores, ce qui donne lieu à une combinaison de ces types. Les données de l'isotherme d'adsorption sont

couramment utilisées pour déterminer la surface spécifique d'un matériau (Zhang et al., 2019 a).

Les surfaces spécifiques des échantillons synthétisés ont été déterminées en utilisant l'adsorption d'azote à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un analyseur (Quanta chrome Autosorb). Tous les échantillons ont été dégazés à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  avant les mesures BET.



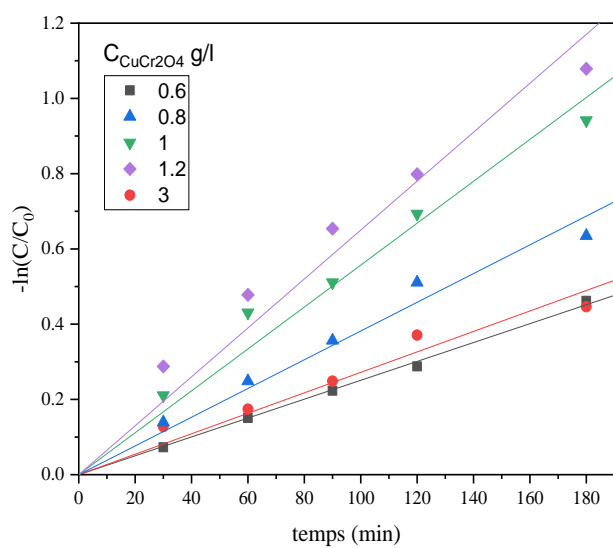
### B.6. Détermination du point de charge zéro

Le point de charge zéro représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives d'une surface. Les valeurs du pH de point de charge zéro des matériaux utilisés dans cette étude ont été déterminées par la méthode utilisée par (Darkhosh et al., 2019). Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 212) muni d'une électrode de verre (HANNA : Hi : 1131).

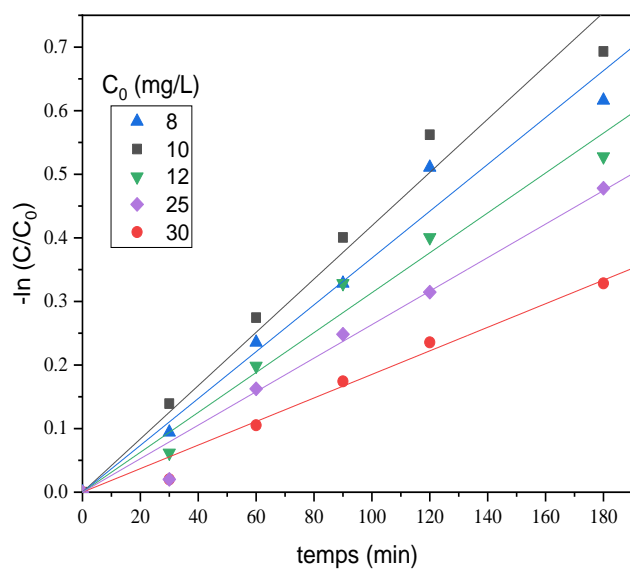
Cette méthode consiste à mettre dans une série de béchers de 50 mL du  $\text{kCl}$  (0,1 M) en ajustant le pH des solutions à des valeurs variant entre 2 et 12 en ajoutant des quantités bien précises de  $\text{HCl}$  (0,1) ou  $\text{NaOH}$ . Dans chaque bécher nous avons introduit une dose du matériau. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante pendant 48h. Le pH final des filtrats a été mesuré.

**Figure B-2 : Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC.**

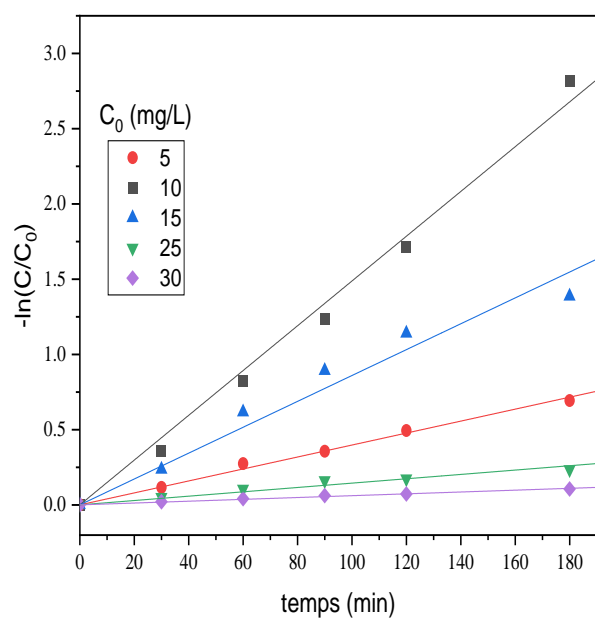
ccucr



**Figure C-1 :** Modèle cinétique de la photodégradation du céfixime en présence de différentes concentrations en  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} (3,5)$ ).



**Figure C-2 :** Modèle cinétique de la photodégradation du céfixime en présence de différentes concentrations initiales en  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ( $C_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 1,2\text{g/L}$ ,  $\text{pH} (6)$ ).



**Figure C-3 :** Modèle cinétique de la photodégradation du céfixime en présence de différentes concentrations initiales ( $C_{CuCr2O4-PS} = 1\text{g/L}$ , pH (3,5)).