

N° d'ordre : 01/2016-M/G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène  
Faculté de Génie Mécanique et de Génie de procédés



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**En : GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie de l'environnement**

**Par : HACHI Wassila**

**Sujet**

**Elimination d'un polluant émergent par photocatalyse sur un oxyde semi conducteur**

Soutenu publiquement, le 22 /05/ 2016, devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> N. YEDDOU-MEZENNER	Professeur à l'USTHB	Président
M <sup>me</sup> F. KAOUAH	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M <sup>r</sup> M. BELMADANI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M <sup>r</sup> M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Examineur

# **REMERCIEMENTS**

## **Remerciements**

*En premier lieu, je remercie le bon Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des sciences de génie des procédés industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger sous la direction de Mme **Farida KAOUAH**.*

*Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Madame **Farida KAOUAH**, Professeur à l'USTHB, pour son investissement, ses conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique, de son inépuisable patience et de la qualité de son encadrement scientifique. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*J'adresse également mes remerciements au chef d'équipe Madame **Zoubida BENDJEMA**, Professeur à l'USTHB et au Directeur du laboratoire LSGPI pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Vos encouragements et vos conseils m'ont permis d'aller au bout de cette aventure. Soyez assuré de ma profonde gratitude.*

*J'exprime mes sincères remerciements et ma reconnaissance à Mme **Nacéra YEDDOU-MEZENNER**, Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Mohamed BELMADANI**, Professeur à l'USTHB pour l'intérêt et le temps qu'il a consacré à l'examen de ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.*

*Mes vifs remerciements s'adresse également à Monsieur **Mohamed TRARI**, Professeur à l'USTHB, qui par ses conseils judicieux nous a fait profiter de son expérience dans le domaine, pour sa disponibilité à mon égard et pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de participer au jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.*

*J'exprime aussi mes sincères remerciements à toute l'équipe du Laboratoire des sciences de génie des procédés industriels, **T. BERRAMA, H. TIZI, D. HAMANE & H. ZEMMOURI**. Ces remerciements s'adressent tout particulièrement à **Y. BOUHAMIDI, L. NOURI, L. BRAHMI, Madame A. SEMSOUM, A. YENNOUNE, Madame C. OUSSALAH, A. BERRIBER & S. DADOU** pour leur attention, pour leurs aides précieuses et leurs soutiens.*

*Que Monsieur **Salim BOUMAZA**, Maître de Conférences à l'USTHB, trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour les discussions fructueuses, pour son aide et pour son apport scientifique précieux.*

*Je remercie vivement Monsieur **Farid. KAOUAH** chargé de cours à l'USTHB, pour sa précieuse aide et son soutien indéfectible.*

*A celle qui m'a donné la vie, l'air que je respire, mon modèle dans la vie, ma source d'inspiration, sans toi je ne serai ce que je suis, merci maman.*

*Je remercie ainsi mes proches pour leur soutien inconditionnel au cours de ces années.*

*Enfin, un grand merci à tous ceux que j'ai omis de citer et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

# **RESUME**

## **Résumé**

L'industrialisation et l'utilisation dans la vie courante d'un nombre croissant de produits chimiques sont responsables de la dissémination dans l'environnement de substances variées, persistantes, bioréfractaires et toxiques, nommées «polluants émergents».

Les procédés d'oxydation avancée, par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre, vu l'inefficacité des techniques traditionnelles de traitement de polluants, qu'elles soient physico-chimiques ou biologiques. Parmi ces POAs, la photocatalyse hétérogène s'avère une technique prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par ce type de polluants. Son efficacité résulte d'une oxydation par voie radicalaire initiée par l'attaque d'une entité radicalaire très réactive générée dans le milieu ( $\cdot\text{OH}$ ).

Dans cette étude, nous avons appliqué la photocatalyse hétérogène pour le traitement d'une eau contaminée par un perturbateur endocrinien à savoir le bisphénol A dans une suspension aqueuse d'oxyde zinc (ZnO) en utilisant deux sources de lumière : une lampe UV pour le rayonnement artificiel et le soleil comme rayonnement naturel. Afin d'évaluer les performances de ce procédé, l'influence de quelques paramètres tels que : la concentration en catalyseur, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution et l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a été examinée. L'étude paramétrique a montré que la dégradation du bisphénol A est améliorée avec la diminution de la concentration initiale en polluant et que la vitesse de dégradation est plus rapide aux faibles concentrations. Il ressort également de l'étude comparative entre les deux sources de rayonnement que la photocatalyse solaire est plus efficace pour la dégradation du bisphénol A. En effet, un taux de dégradation de l'ordre de 100 % peut être atteint sous certaines conditions. En outre l'étude cinétique a montré que le modèle de Langmuir- Hinshelwood décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux pour le système considéré.

L'efficacité de ce procédé est considérable, ce qui permet d'envisager son application à un effluent réel en amont ou en aval d'une station d'épuration des eaux usées en utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable et gratuite.

# **ABSTRACT**

**Abstract**

Recently, the industrialization and using of an increasing number of chemicals are responsible for the dissemination in the environment of a variety substances that are persistent, toxic and biorefractory, named "emerging pollutants".

The advanced oxidation techniques are a powerful and green process compared by the traditional technologies. Among them, heterogeneous photocatalysis turns out a promising technique for the water treatment of this kind of pollutants. Its efficacy results from an oxidation radical-initiated by the attack of a highly reactive radical entity generated in the medium ( $\bullet\text{OH}$ ).

In this study, we applied heterogeneous photocatalysis for the treatment of contaminated water by an endocrine disruptor namely bisphenol A in a zinc oxide aqueous suspension (ZnO) using two light sources: a UV lamp as an artificial radiation and the sun as a natural radiation.

In order to evaluate the process performances, the influence of some parameters such as : the catalyst concentration, pollutant initial concentration, solution pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition was examined. Parametric study showed that the bisphenol A degradation was improved with decrease of the pollutant initial concentration as well as the degradation rate was faster than that observed at low concentrations.

From the comparative study between the both radiation sources, several observation can be drawn : the solar photocatalysis is more effective for the bisphenol A degradation, a degradation rate of about 100% can be achieved under certain conditions. And the Langmuir-Hinshelwood model adequately describe the experimental results for the considered system.

The process effectiveness is considerable, which allows to consider its application to a real effluent upstream or downstream of a sewage treatment plant wastewater by using the sun as a renewable and free energy.

# **SOMMAIRE**

## *SOMMAIRE*

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Polluants émergents.....	4
I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 concept d'un polluant émergent.....	4
I.1.3 Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement.....	5
I.1.4 Méthodes de détection et d'analyse des polluants émergents.....	6
I.1.5 Conclusion.....	7
I.1.6 Impact sur les êtres vivants et l'environnement.....	7
I.1.6.1 Effets potentiels sur la faune et la flore.....	7
I.1.6.2 Effets potentiels sur l'homme.....	9
I.1.7 Réglementation.....	9
I.1.8 Composés industriels : Bisphénol A.....	10
I.1.9 Procédés de traitement.....	11
I.1.10 Conclusion.....	12
I.2 Généralités sur les procédés d'oxydation avancée.....	13
I.2.1 Introduction.....	13
I.2.2 Différents procédés d'oxydation.....	14
I.2.3 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs.....	14
I.2.4.1 Principe de la photocatalyse.....	15
I.2.4.2 Photocatalyseur.....	16
I.2.4.3 Sources lumineuses.....	17
I.2.3.4 Applications de la photocatalyse solaire.....	19
I.2.3.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	19
I.2.3.6 Cinétique de dégradation photocatalytique.....	19
I.2.3.7 Photocatalyse à base de ZnO.....	21
I.2.5 Travaux antérieurs.....	21
I.4 Conclusion.....	28

Chapitre II : Techniques et méthodologies expérimentales

II.1	Introduction.....	29
II.2	Matériels et méthodes.....	29
II.2.1	Bisphénol A.....	29
II.2.2	Photocatalyseur (Matériau semi-conducteur).....	30
II.2.3	Sources d’irradiation.....	30
II.2.4	Procédure expérimentale.....	32
II.2.4.1	Préparation des solutions aqueuses du bisphénol A.....	32
II.2.4.2	Photodégradation.....	32
II.2.5	Techniques analytiques.....	32
II.2.5.1	Structure du catalyseur.....	32
II.2.5.2	Zétamétrie- pH (IEP).....	32
II.2.5.3	Analyse et quantification de la concentration du bisphénol A.....	32
II.2.5.4	Mesure de pH.....	33
II.2.5.5	Demande chimique en oxygène (DCO).....	33

### **Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion**

III.1	Introduction.....	34
III.2	Caractérisation du photocatalyseur.....	34
III.2.1	Propriétés optiques de ZnO.....	34
III.2.2	Diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.2.3	Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	35
III.2.4	pH isoélectrique (pHIEP).....	36
III.3	Etude de la photodégradation du bisphénol A.....	37
III.3.1	Essais préliminaires.....	37
III.3.1.1	Evolution spectrale du bisphénol A.....	37
III.3.1.2	Influence de la puissance de la source lumineuse.....	37
III.3.1.3	Influence des différents procédés sur l’élimination du bisphénol A.....	38
III.3.2	Etude paramétrique de la photodégradation du bisphénol A.....	40
III.3.2.1	Influence de la concentration en catalyseur.....	40
III.3.2.2	Influence de la concentration initiale en bisphénol A.....	44
III.3.2.3	Influence du pH de la solution.....	47

II.3.2.4	Influence de la concentration de $H_2O_2$ .....	50
III.3.3	Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....	52
	Conclusion générale.....	54
	Références bibliographiques.....	56

# **LISTE DES FIGURES**

*LISTE DES FIGURES***Chapitre I**

Figure I.1 :	Principaux procédés de génération de radicaux hydroxyles.....	13
Figure I.2 :	Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.....	15
Figure I.3 :	Spectre solaire.....	17
Figure I.4 :	Ensoleillement moyen annuel dans le monde.....	18

**Chapitre II**

Figure II.1 :	Structure chimique du bisphénol A.....	29
Figure II.2 :	Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.....	31
Figure II.3 :	Dispositif expérimental.....	31

**Chapitre III**

Figure III.1 :	Transition optique directe de ZnO.....	34
Figure III.2 :	Spectre de diffraction-RX de ZnO.....	35
Figure III.3 :	Micrographie des grains de ZnO (MEB).....	36
Figure III.4 :	Détermination du pH isoélectrique du ZnO.....	36
Figure III.5 :	Evolution spectrale du bisphénol A au cours de la photodégradation.....	37
Figure III.6 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes puissances de la lampe.....	38
Figure III.7 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents procédés (ZnO/UV lampe).....	39
Figure III.8 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents procédés (ZnO/UV solaire).....	40
Figure III.9 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations d'oxyde de zinc : ZnO/UV solaire.....	41
Figure III.10 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations d'oxyde de zinc : ZnO/UV lampe.....	41
Figure III.11 :	Evolution de constante de vitesse Kapp en fonction de la concentration du catalyseur pour les deux sources d'irradiation.....	42
Figure III.12 :	Evolution de la DCO au cours de la photocatalyse du bisphénol A sous irradiation artificielle.....	44

Figure III.13 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations initiales pour le système ZnO/UV lampe.....	45
Figure III.14 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations initiales pour le système ZnO/UV solaire.....	45
Figure III.15 :	Evolution de la constante de vitesse $K_{app}$ en fonction de la concentration initiale du bisphénol A pour les deux sources d'irradiation.....	46
Figure III.16 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents pH pour le système ZnO/UV lampe.....	48
Figure III.17 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents pH pour le système ZnO/UV solaire.....	48
Figure III.18 :	Evolution de la constante de vitesse $K_{app}$ pour différents pH pour les deux sources d'irradiation.....	50
Figure III.19 :	Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations de $H_2O_2$ pour le système ZnO/UV lampe...	51
Figure III.20 :	Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation du bisphénol A en présence de ZnO.....	52

# **LISTE DES TABLEAUX**

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

Tableau I.1 :	Liste de quelques perturbateurs endocriniens.....	5
Tableau I.2 :	Exemples d'effets avérés des polluants émergents.....	8
Tableau I.3 :	Concentration du bisphénol A détectés dans les rivières et les sédiments des rivières de Baden-Württemberg.....	8
Tableau I.4 :	Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région.....	18
Tableau I.5 :	Propriétés électriques du ZnO.....	21

## Chapitre II

Tableau II.1 :	Caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A.....	30
----------------	--	----

## Chapitre III

Tableau III.1 :	Conditions opératoires des différents procédés.....	39
Tableau III.2 :	Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en catalyseur.....	43
Tableau III.3 :	Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.....	47
Tableau III.4 :	Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour différents pH.....	49
Tableau III.5 :	Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour différents concentration du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence de UV lampe.....	51
Tableau III.6 :	Constantes cinétiques de réaction et d'adsorption du bisphénol A à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	53

# **LISTE DES SYMBOLES**

## *LISTE DES SYMBOLES*

- **Lettres Latines**

**C** : Concentration du polluant à l'instant t (mg.L<sup>-1</sup>).  
**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du polluant (mg.L<sup>-1</sup>).  
**C<sub>e</sub>** : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).  
**C<sub>ZnO</sub>** : Concentration du catalyseur (g.L<sup>-1</sup>).  
**e<sup>-</sup><sub>BC</sub>** : Electron de la bande de conduction.  
**(e<sup>-</sup>/t<sup>+</sup>)** : Paire électron/trous.  
**K<sub>ads</sub>** : Constante d'adsorption (L.mg<sup>-1</sup>).  
**k<sub>app</sub>** : Constante de vitesse apparente (min<sup>-1</sup>).  
**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>).  
**k<sub>r</sub>** : Constante de vitesse de la réaction (min<sup>-1</sup>.g.L<sup>-1</sup>).  
**q<sub>e</sub>** : Quantité de polluant adsorbé par unité d'adsorbant à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>).  
**q<sub>max</sub>** : Capacité ultime d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>).  
**r** : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).  
**R** : Rendement.  
**r<sub>0</sub>** : Vitesse initiale (mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).  
**S<sub>BET</sub>** : Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).  
**t** : Temps.  
**t<sup>+</sup><sub>BV</sub>** : Trous dans la bande de valence.  
**t<sub>1/2</sub>** : Temps de demi-réaction.

- **Lettres grecques**

**λ** : Longueur d'onde (nm).  
**hγ** : Energie d'un photon de lumière (eV).  
**α** : Coefficient d'absorption optique.  
**θ** : Taux de recouvrement de la surface par le substrat.

- **Abréviations**

**AMM** : Autorisation de mise sur le marché.  
**BC** : Bande de conduction.  
**BPA** : Bisphénol A.  
**BV** : Bande de valence.  
**DCE** : Directive Cadre Européenne.  
**DCO** : Demande chimique en Oxygène (mg O<sub>2</sub>. L<sup>-1</sup>).  
**DDT** : Dichlorodiphényltrichloroéthane.  
**E<sub>gap</sub>** : Largeur de la bande interdite.  
**ERE** : Evaluation du risque environnemental.  
**PBT** : Composés toxiques persistants et bioaccumulables.  
**PE** : Polluant émergent.  
**POAs** : procédés d'oxydation avancés.  
**STEPS** : stations d'épuration.  
**UE** : union européenne.  
**UV** : ultra violet.

# **INTRODUCTION GENERALE**

## *INTRODUCTION GENERALE*

La croissance évidente des problèmes environnementaux est due à une combinaison de plusieurs facteurs puisque l'impact environnemental des activités humaines a augmenté considérablement en raison de la croissance de la population mondiale, et des activités industrielles.

Avec la révolution industrielle et la croissance démographique, de nombreuses substances chimiques telles que les produits pharmaceutiques, les hormones, les produits phytosanitaires, les colorants, métaux lourds etc., ont fait leur apparition et parallèlement à ce développement, le rejet des eaux chargées en ces substances polluantes dites «polluants émergents» dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé. Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. De ce fait, le traitement de l'eau est devenu une préoccupation actuelle avec deux objectifs majeurs à savoir : comment traiter toutes les eaux usées rejetées, entre autres celles contenant des produits très toxiques, non biodégradables et nocifs à l'environnement et comment réparer les dégâts déjà causés aux eaux naturelles rendues impropres à la consommation ?

L'Algérie est considérée comme un pays semi-aride à aride, où les ressources en eau se font rares et subissent de fortes pressions anthropiques. La réutilisation des eaux épurées est considérée comme une alternative intéressante pour les demandes les moins exigeantes en matière de qualité de l'eau. Ces eaux épurées peuvent faire l'objet d'un traitement complémentaire ou « affinage » dans le but d'une réutilisation à des fins agricoles (irrigation), industrielles (circuits de refroidissement, lavages) ou collectifs (lavages des voiries et des véhicules municipaux, arrosage des plantations, des parcs et des terrains de sports, alimentation des réseaux incendie). Ces possibilités de réutilisation des eaux épurées ont déjà trouvé des applications dans plusieurs pays dans le monde dont l'Europe qui a instauré des règles sanitaires et des politiques pour économiser l'eau et préserver durablement les ressources d'eau douce. L'Algérie vient de mettre en exécution un décret exécutif fixant les spécifications des eaux épurées destinées à des fins d'irrigation (**Journal Officiel de la république Algérienne N°41 du 15 juillet 2012, Arrêté interministériel « les spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation »**).

Ainsi, l'épuration des eaux de rejet a fait l'objet d'une redynamisation et d'une attention particulière dans les récents programmes du gouvernement. Certes l'enjeu est important cependant, les stations de traitement les plus récentes ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables et les procédés mis en place tels que les traitements physico-chimiques ou biologiques sont coûteux et consommateurs d'énergie. Faisant face à cette situation, il est primordial de développer de nouvelles techniques de dépollution moins coûteuses et faiblement dépendantes des combustibles fossiles à travers de nouveaux modèles de gestion intégrés dans une conception de développement durable.

Ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les procédés d'oxydation avancée (POAs), qui appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Ils ont

pour but la minéralisation complète des polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et autres composés minéraux tels que Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, etc. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application (**Goetz et al., 2009**). Cette technique qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une lumière adéquate, permet d'oxyder complètement la plupart des polluants organiques biorécalcitrants. En outre, elle présente un avantage par rapport à d'autres technologies en essor, de conduire à une minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

L'utilisation des énergies renouvelables, particulièrement l'énergie solaire, dans les différents domaines du développement connaît une importance accrue au niveau mondial. Cette utilisation serait bénéfique à l'Algérie qui est exposée au soleil la majeure partie de l'année et doit tirer profit de cette énergie qui a l'avantage d'être une ressource inépuisable. D'autant plus qu'à part le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque, plusieurs autres secteurs utilisateurs pourraient en profiter notamment le traitement et l'épuration des eaux polluées. En effet, ce secteur utilise des procédés tels que les traitements physico-chimiques et les boues activées qui sont coûteux et « énergivores ». Le traitement des eaux usées par les énergies renouvelables constitue une alternative fiable et approuvée qui contribue à la préservation de l'environnement.

Dans le cadre de la continuité des travaux de recherche du laboratoire sur les procédés d'oxydation avancée, l'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt d'un procédé d'oxydation avancée photocatalytique dans la dégradation d'un polluant organique difficilement biodégradable. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la dégradation photocatalytique d'un perturbateur endocrinien ; le bisphénol A. Le choix de cette molécule repose sur son utilisation intensive dans plusieurs industries notamment les industries plastiques (**Erlor et al., 2010**) et sa grande stabilité chimique.

Les principaux objectifs de ce travail portent sur :

- L'optimisation des conditions opératoires.
- L'étude de la cinétique de dégradation d'un polluant émergent modèle, le bisphénol A.
- L'étude comparative du traitement photocatalytique sous deux sources de rayonnement (solaire et artificiel).

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres et une annexe.

Le premier chapitre sera consacré à une revue bibliographique sur les polluants émergents et leur impact sur l'environnement, les procédés d'oxydation avancée (POAs), notamment la photocatalyse hétérogène sous irradiation naturelle et artificielle.

Le deuxième chapitre décrira le matériel et les méthodes expérimentales qui ont permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse physico-chimique seront également présentés.

Le troisième chapitre portera sur l'interprétation des résultats expérimentaux relatifs à l'étude de la photocatalyse d'une suspension aqueuse à l'échelle laboratoire d'un polluant émergent (le bisphénol A) sous deux sources d'irradiation : le soleil comme source de rayonnement naturelle et une lampe UV comme source artificielle. L'optimisation des conditions

opératoires ainsi que la modélisation des cinétiques de dégradation du polluant seront présentées.

En conclusion, Une synthèse des travaux sera présentée, en donnant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives technologiques et scientifiques proposées.

**CHAPITRE I :**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.

### I.1 Polluants émergents

#### I.1.1 Introduction

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduisent à l'utilisation de nombreuses substances chimiques. Le profil de ces dernières, retrouvées dans différentes matrices (air, eau, sol) n'est pas unique. En effet, on peut identifier la présence de composés en grande quantité ( $> \text{mg/L}$ ), puis d'autres en quantité plus faible ( $\mu\text{g/L}$  et moins) et ce grâce à l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale. Dans cette dernière catégorie, les composés chimiques sont nommés polluants émergents (PE). On peut notamment identifier les cyanotoxines, les retardateurs de flamme organophosphatés, les plastifiants, les perturbateurs endocriniens, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, les sous-produits de désinfection, les organométalliques, les pesticides, les surfactants et leurs métabolites (Wille et al., 2012). Ces composés ont été également appelés polluants bioréfractaires, ils ne sont que peu ou pas du tout affectés par les traitements des stations d'épuration et par les phénomènes d'auto épuration naturelle. Leur présence dans les sols, les eaux superficielles et souterraines constituent alors un problème récurrent dans le monde, car elle est fortement soupçonnée d'avoir de lourdes conséquences sur la santé humaine et animale. En outre ce type de polluant a suscité de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des pouvoirs publics à raison du potentiel de leurs effets écotoxicologiques à faibles concentrations (Kolpin et al., 2002; Janssen et al., 2003; Tsai, 2006; Halden et al., 2010).

Pour la plupart de ce type de composés, il existe peu de données relatives à l'évaluation des risques pour la faune et l'Homme. Il est aussi difficile de prédire leur devenir dans l'environnement aquatique et leur degré de toxicité. Le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement de ces substances s'est donc récemment accru. Il en ressort une présence évidente de ces produits dans les milieux terrestres et aquatiques et aussi que les effluents des stations d'épuration sont une source majeure de pollution.

Dans ce sens, nous présenterons dans ce qui suit les voies d'entrée de ces contaminants dans l'environnement, les niveaux de concentration rencontrés dans les milieux récepteurs, les effets probables que ces composés peuvent avoir sur les êtres vivants ainsi que les méthodes de détection et d'analyse.

#### I.1.2 Concept d'un polluant émergent

Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce terme regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. Il s'agit bien souvent de substances pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchées et pour lesquelles les données sont rares. En effet, grâce aux avancés technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis.

Toutefois, la liste de polluants qualifiés d'émergent ne cesse d'évoluer. Le tableau I.1 illustre quelques perturbateurs endocriniens recensés par différentes organisations mondiales.

**Tableau1.1** : liste de quelques perturbateurs endocriniens.

<b>Perturbateurs endocriniens</b>	<b>UKEA</b>	<b>USEPA</b>	<b>OSPAR</b>	<b>JEA</b>	<b>WWF</b>
<b>Stéroïde</b>					
Ethinylestradiol	X		X		
17 $\beta$ -estradiol	X		X		
Estrone	X		X		
Mestranol			X		
Diethylstilbestrol	X		X	X	X
<b>Alkylphénols</b>					
Nonylphénol	X	X	X	X	X
Nonylphénol éthoxylate	X		X		
Octylphénol	X	X	X	X	
Octylphénol éthoxylate	X				
<b>Polyaromatiques</b>					
Polychlorobiphényles	X	X	X	X	X
Retardant de flamme bromé			X	X	X
Poly-aromatiques		X			
<b>Composés Oxygénés</b>					
Phtalates	X	X	X	X	X
Bisphénol A	X	X		X	X
<b>Pesticides</b>					
Atrazine	X	X	X	X	X
Simazine	X	X	X	X	X
Dichlorvos	X				
Endosulfane	X	X	X	X	X
Trifluraline	X	X			X
Déméton-S-méthyle	X				
Diméthoate	X				X
Linuron					X
Chlordane	X		X	X	X
Dieldrine	X	X	X	X	X
Hexachlorobenzène	X		X	X	X
Pentachlorophénol	X	X		X	X
<b>Autres</b>					
Dioxines et furanes	X		X	X	X
Tributylétain	X	X	X	X	
<b>UKEA</b> : United Kingdom Environment Agency (Agence de l'Environnement du Royaume-Uni) <b>USEPA</b> : United States environmental Protection Agency (Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement) <b>OSPAR</b> : Oslo and Paris Commission (Oslo et Paris Commission) <b>JEA</b> : Japan Environment Agency (Agence de Japan Environnement) <b>WWF</b> : World Wildlife Fund (Fond mondial pour la nature)					

### I.1.3 Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement

Les sources ponctuelles et diffuses sont les deux grandes voies d'entrée des polluants émergents dans l'environnement. Concernant les sources ponctuelles, ce sont des points d'entrée fixes des contaminants et sont plus faciles à maîtriser. Ces sources concernent les effluents des stations d'épuration, les eaux usées industrielles, les eaux usées domestiques ainsi que les lixiviats des décharges, etc. Le flux déversé est variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité.

Quant aux sources diffuses, elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines sont quelques exemples de ce type de sources.

En outre, les travaux effectués par **Farré et al., (2008) et Mompelat et al., (2009)** ont montré que les effluents des stations d'épuration sont identifiés comme une des voies majeures d'entrée des polluants émergents. En effet, les traitements conventionnels de ces stations ne permettent pas une élimination complète de ce type de polluant. Ces derniers se retrouvent donc dans les effluents et sont rejetés dans l'environnement.

Dans une autre recherche, **Andreozzi et al., (2003)** ont réalisé des analyses sur les effluents des stations d'épuration de différents pays Européens. Ces chercheurs ont montré que ces analyses ont permis de détecter plusieurs polluants émergents avec des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Dans une autre étude, **Deblonde et al., (2011)** ont déterminé la concentration de quelques polluants émergents en l'occurrence les phtalates, les produits pharmaceutiques et le bisphénol A dans les eaux usées, les eaux affluents dans les STEPS et les effluents de ces STEPS. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'abattement des produits pharmaceutiques est le plus faible comparé à ceux du bisphénol A et des phtalates. L'utilisation continuelle de ces composés fait qu'ils sont fréquemment rencontrés en entrée, en sortie des stations d'épuration, dans les eaux de surface ; et sont ainsi qualifiés de « pseudo persistants ».

En plus des effluents des STEPS, il existe d'autres voies d'entrée des polluants émergents dans l'environnement. Ces dernières sont souvent liées à l'utilisation intensive de nombreux composés et à leur mode d'application. À titre d'exemple, les antibiotiques à usage vétérinaire peuvent être dispersés par les excréments d'animaux alors que les composés contenus dans les produits à usage ménager peuvent entrer dans l'environnement par les lixiviats des décharges municipales. Il s'avère indispensable de considérer la nature et l'utilisation des composés afin d'identifier leurs différentes voies d'entrée.

#### **1.1.4 Méthodes de détection et d'analyse des polluants émergents**

Récemment les méthodes analytiques de détection et de quantification des polluants émergents présents dans les différents compartiments environnementaux (air, eaux et sol) se sont développées. Ces dernières sont également mises en œuvre pour évaluer d'une part l'efficacité des traitements appliqués à ces derniers et d'autre part d'évaluer les effets de ces contaminants sur la santé et l'écosystème.

Ces méthodes font appel aux analyses physico- chimiques et aux tests biologiques. Les méthodes physico-chimiques permettent de quantifier et de caractériser la structure du polluant par chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplées à des détecteurs spécifiques ou universels. Cependant cette approche reste limitée du fait que pour la plus part des détecteurs mis en œuvre, la mesure ne permet de quantifier que les molécules déjà identifiées. La précision ou encore la sensibilité des méthodes est en relation directe avec les détecteurs utilisés. Par ailleurs, ces méthodes ne renseignent pas sur les effets probables des polluants sur les être vivants.

De ce fait, les tests biologiques s'avèrent une approche complémentaire à celle de l'analyse physico-chimique pour l'étude des polluants. Ces tests permettent à la fois de mettre

en évidence la présence des polluants et leurs effets sur les êtres vivants.

En général, ces tests se limitent aux effets toxiques et aux effets de perturbation endocrinienne.

Concernant les bioessais de toxicité, ils ont été développés pour évaluer l'effet des substances xénobiotiques sur les organismes biologiques. Ils peuvent être réalisés sur une seule espèce ou plusieurs espèces d'organisme ou sur des cellules ou des tissus. Par ailleurs, ils peuvent être des tests de toxicité aiguës, subaiguës, chroniques ou des essais sur la reproduction. Les bioessais les plus utilisés pour la surveillance de l'environnement utilisent les daphnies, les micro-algues, les bactéries marines (**Martinez et al., 2008**).

Quant aux bioessais pour la perturbation endocrinienne, ils ont été développés pour la détection des perturbateurs endocriniens. Parmi ces tests, on distingue des tests biochimiques, des tests utilisant des cellules et des tests sur des organismes (faune). Ces bioessais renseignent sur la toxicité des composés et les possibles effets de synergie ou d'antagonisme liés à la multiplicité des substances présentes dans un environnement donné. Toutefois, ils ne permettent pas d'identifier la nature ou la structure du polluant responsable de l'effet observé. Ainsi, les approches intégrant à la fois les méthodes d'analyse physico chimiques et les bioessais permettent d'avoir une information complète sur la pollution, c'est-à-dire, la structure du polluant, la concentration et l'effet sur un système biologique donné.

Il ressort des travaux réalisés sur la détection des polluants émergents que les méthodes physico chimiques telles que les couplages chromatographie liquide/UV et chromatographie/spectrométrie de masse sont les plus utilisées. Concernant les bioessais, les tests sur les organismes semblent les plus adaptés pour représenter les effets dans l'environnement.

### **I.1.5 Conclusion**

Les polluants émergents sont présents dans différentes matrices environnementales à des concentrations variables allant de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au  $\text{mg.L}^{-1}$ . Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges. Les êtres vivants se retrouvent ainsi exposés à une multitude de substances qui peuvent avoir des effets néfastes sur eux. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces substances peuvent avoir sur l'homme, la faune et la flore.

### **I.1.6 Impact sur les êtres vivants et l'environnement**

#### *I.1.6.1 Effets potentiels sur la faune et la flore*

Les principales questions environnementales liées à la présence de polluants émergents dans l'environnement sont notamment les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Dans ce contexte, plusieurs études (**Flint et al., 2012 ; Fossi et al., 1999 ; Rochester J. R., 2013 ; Liao C. et Kannan K. A., 2014**) ont été réalisées afin d'identifier les effets probables de ces polluants sur la faune et la flore.

Les études de toxicité les plus rencontrées, citées par la littérature (**Welshons et al., 2006 ; Rogers et al., 2013**) sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Elles sont réalisées in vivo, chez l'animal à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. Le tableau I.2 représente quelques exemples d'effets avérés des polluants émergents.

**Tableau I.2:** Exemples d'effets avérés des polluants émergents

Produits	Effets	Organismes	Références
Anti-inflammatoires (ibuprofène, diclofenac...)	Cytotoxicité Inhibition de la bioluminescence	Truite arc en ciel Vibrio Fischeri	<b>Schnell et al., 2009</b> <b>Farré et al., 2001</b>
Antibiotique (tétracycline)	Inhibition de la croissance	Algues	<b>Ferreira et al., 2007</b>
Produits industriels (Bisphénol A)	Perturbateur endocrinien : baisse de la qualité du sperme, développement du cancer de sein et de la prostate etc.	Rat, souris, cellules	<b>Staples et al., 2000</b> <b>Birkett et Lester, 2003</b> <b>Richter et al., 2007</b>
Hormone stéroïde (17 $\beta$ - œstradiol)	Perturbateur endocrinien : Baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle	Poissons	<b>Russo et al., 2002</b> <b>Bjerselius et al., 2001</b> <b>Birkett et Lester, 2003</b>

En plus des effets cités précédemment, il existe d'autres dans le milieu naturel. Un des exemples est la contamination accidentelle du lac Apopka en Floride par des insecticides organochlorés (en particulier le DDT) qui a perturbé le système endocrinien des alligators conduisant ainsi à leur féminisation (**Crisp et al., 1997**).

Un autre exemple mettant en évidence la présence de perturbateurs endocriniens dans l'environnement est la forte production de vitellogénine (VTG) (protéine naturellement produite chez les poissons femelles sous le contrôle d'œstrogènes, par les poissons mâles exposés aux effluents des stations d'épuration (**Purdon et al., 1994**). En effet la concentration de la VTG est de 33  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  après une semaine d'exposition alors qu'elle atteint 373  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  après trois semaines d'exposition. A titre d'exemple, le tableau I.3 regroupe les concentrations obtenues d'un polluant émergent en l'occurrence le bisphénol A, dans les différents milieux récepteurs.

**Tableau I.3:** Concentration du bisphénol A détecté dans les rivières et les sédiments des rivières de Baden-Württemberg ( **Bolz et al., 2001**)

	Eaux de rivière		Sédiments	
	Nombre d'échantillon	[BPA] (ng/L)	Nombre d'échantillon	[BPA] (ng/L)
<b>Körsch</b>	8	<72	3	3-7
<b>Krähenbach</b>	9	<50	2	nd/2
<b>Danube</b>	3	<68	1	nd
<b>Erns</b>	2	<50	nd	nd
<b>Neckar</b>	1	<50	2	6/15

nd : non déterminé, BPA: bisphénol A.

### *I.1.6.2 Effets potentiels sur l'homme*

Les effets des contaminants en général et ceux des polluants émergents en particulier sont difficiles à mettre en évidence à raison que l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimé en fonction des tests sur les animaux et les cellules

Une étude menée par **Vigueras- Villasenor et al., (2006)** a montré que l'exposition aux substances à action endocrine induisant une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer le même effet chez les humains.

Dans une autre recherche, **Russo et al.,(2002)** ont montré que les perturbateurs endocriniens tels que la 17 $\beta$  œstradiol et le bisphénol A sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein et de la prostate, des désordres métaboliques incluant la résistance à l'insuline, du trouble des systèmes hépatiques et reproducteurs etc.

### **I.1.7 Réglementation**

Du fait de la toxicité et du risque sanitaire et environnemental posés par les polluants émergents, l'Union Européenne a récemment mis en place des stratégies et des normes. D'un point de vue réglementaire, la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) fixe un certain nombre d'objectifs environnementaux afin d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau à l'Horizon 2015. Elle impose notamment une bonne qualité des eaux souterraines qui ne doivent pas venir altérer la qualité des eaux de surface dont elles soutiennent les débits et les écosystèmes associés.

De ce fait, deux catégories de substances ont été définies dans l'Union Européenne. Les substances prioritaires, composés présentant des risques pour le milieu aquatique dont les concentrations doivent être surveillées dans les eaux de surface et répondre aux normes de qualité environnementale. Les substances dangereuses prioritaires qui sont des composés toxiques, persistants et bioaccumulables (PBT). La DCE impose également la réduction progressive des rejets de substances prioritaires pour l'environnement aquatique et la suppression des substances PBT le tout d'ici 2021.

Par ailleurs, la liste des substances prioritaires n'est pas définitive, la norme prévoit une révision de cette liste tous les 5 ans. En effet, selon la fréquence, les concentrations et les effets dans l'environnement, un composé peut être ajouté à la liste de ces substances. Ainsi, l'Union Européenne finance plusieurs travaux de recherche sur les polluants émergents afin de déterminer leur rémanence dans l'environnement et leurs effets toxiques. Récemment, les biberons contenant du Bisphénol A ont été interdits de vente et d'utilisation par l'Union européenne.

Pour les produits pharmaceutiques, il existe un système de régulation des médicaments ayant pour but de garantir l'efficacité et la sécurité du médicament. Tout médicament est donc soumis à une étude afin d'obtenir l'autorisation de mise sur le marché (AMM). La sûreté du médicament doit garantir l'absence d'effets néfastes sur le patient et l'environnement. La prise en compte du risque sur l'environnement reste aujourd'hui très limitée. En effet, elle est obligatoire pour les médicaments destinés à être administrés collectivement dans un cheptel d'animaux, par contre les médicaments à usage humain sont exempts de l'évaluation des risques pour l'environnement. En outre, le risque sur l'environnement est estimé par l'évaluation du

risque environnemental (ERE). Toutefois, comme l'ERE est récente, il n'existe pas de données relatives aux effets environnementaux pour de nombreux médicaments mis sur le marché. Les seules données disponibles sont fournies par quelques études écotoxicologiques. Ainsi, il s'avère difficile d'établir une liste prioritaire des résidus médicamenteux à surveiller dans l'environnement.

Concernant les composés soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens, l'UE a établi une stratégie sur le court, le moyen et le long terme. Dans ce sens plusieurs objectifs ont été définis.

A court terme, il s'agit d'établir une liste prioritaire de substances afin d'évaluer leur rôle dans la perturbation endocrinienne, des programmes permettant d'estimer les voies d'exposition ainsi que les effets de ces substances et de mettre également en place des programmes de recherche sur la présence des perturbateurs endocriniens dans l'eau potable.

Quant au moyen terme, il s'agit d'identifier les perturbateurs endocriniens, d'évaluer leur toxicité et de lancer un important dispositif de recherche et de développement.

À long terme, il s'agit d'instaurer une législation vis-à-vis des perturbateurs endocriniens.

Pour le court terme, 575 substances ont été évaluées dont 320 ont présenté des effets avérés de perturbation endocrinienne, 109 n'ont pas été retenues par manque de données suffisantes et 147 ont été exclues de l'évaluation.

Pour la réglementation en France, il n'existe pas de réglementation particulière sur les polluants émergents. Cependant, le gouvernement a déjà pris certaines mesures au travers des plans et des programmes de recherche. Ces derniers visent à limiter les pollutions des eaux et des sols dues aux pesticides et à certaines substances potentiellement dangereuses, notamment les perturbateurs endocriniens et les substances médicamenteuses, d'améliorer et de réduire les risques liés aux rejets de médicaments dans l'environnement. En somme, la réglementation en Europe vise à connaître les effets probables des polluants émergents, à réduire à la source l'apport de ces polluants et à réduire, voir éliminer ce type de composés dans l'environnement.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à une seule catégorie de polluants émergents et pour laquelle il a été choisi un composé modèle ; le bisphénol A pour les produits industriels. Ce composé a été choisi pour son niveau de rémanence dans l'environnement et ses effets probables sur les êtres vivants.

### **I.1.8 Composés industriels : Bisphénol A**

Au cours des dernières années, la composition des eaux usées a considérablement changé, avec l'apparition de composés organiques toxiques tels que les perturbateurs endocriniens. Ces derniers sont des composés exogènes ou des mélanges qui altèrent la fonction normale du système endocrinien et par conséquent, entraînent des effets néfastes pour les organismes (**Esplugas et al. 2007**). La présence de ce type de polluant dans les eaux usées doit être prise en considération en raison de leur toxicité potentielle pour les humains et les espèces aquatiques (**Auriol et al.,2006 ; Barouti et al.2000 ; Desbro et al.,1998 ; Huang et Sedlak, 2001**). Le bisphénol A (BPA), perturbateur endocrinien typique, est en général produit en grande quantité ; environ 14 milliards de kg de BPA sont produits annuellement dans le monde (**Erlar et Novak, 2010**). Monomère de divers matériaux polymères, le BPA est largement utilisé

dans l'industrie pour la production de polycarbonate, des résines époxydes, des résines de polyester- styrène, des insaturés résistants à la corrosion et des retardateurs de flamme. A raison de son utilisation intensive, le BPA est devenu l'un des polluants les plus répandus dans l'environnement (**Zhao et al., 2008**). Il peut entrer dans l'environnement par perte durant sa fabrication, par relargage des produits finis (**Fromme et al., 2002**) et par les effluents des STEPs, car il n'est pas complètement dégradé dans les filières de traitement des STEPs (**Staples et al., 2000**). De nombreuses études ont confirmé la présence du BPA dans les eaux de surface, les eaux usées municipales et industrielles (**Stasinakès et al., 2008 b, Chang et al., 2013, Rodríguez et al., 2010, Liao et al., 2012**).

Bien que le bisphénol A, a été utilisé depuis plus d'un siècle, les effets de l'exposition humaine ou les risques potentiels sur la santé n'ont été que récemment pris en compte. Le bisphénol A est considéré comme un composé perturbateur endocrinien qui provoque des effets néfastes sur la reproduction, le développement et les réseaux de neurones. Il a été également associé à des troubles métaboliques, notamment le diabète et l'obésité (**Morrissey et al., 1987**), à un risque accru de fausse couche et de maladies cardiovasculaires chez l'homme et au potentiel carcinogène de la glande mammaire de la souris (**Acevedo et al., 2013**). En outre, d'autres travaux ont montré que de faibles concentrations du bisphénol A dans les écosystèmes aquatiques ont eu des effets indésirables (**Gehring et al., 2002, Oehlmann et al., 2000**). Même à des concentrations inférieures à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , le bisphénol A présente une activité œstrogénique. Ainsi, il est souhaitable de réaliser des contrôles de qualité des eaux permettant une diminution des expositions humaines à ce type de polluant. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les polluants émergents en général et les perturbateurs endocriniens en particulier ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il s'avère nécessaire de traiter les effluents et les eaux contaminées par ces substances jusqu'à leur quasi-totale élimination.

### I.1.9 Procédés de traitement

Les répercussions nocives sur l'écosystème et sur les êtres vivants liées aux polluants émergents en général et au bisphénol A en particulier sont d'autant plus graves car ce dernier est un composé majeur de plusieurs filières de l'industrie du plastique avec des concentrations variables selon leur activité (**Lijun et al., 2015**). Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer ce type de polluant. Cette dépollution nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, chimiques et biologiques.

- **Procédés physiques**

Ce sont des méthodes physiques séparatives qui consistent à séparer les polluants de l'eau. Ils sont appliqués pour l'élimination des solides en suspension, des liquides non miscibles et des polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple l'adsorption (sur charbon actif, zéolite...) (**Katsigiannis et al., 2015 ; Sha Peng et al., 2015**), les techniques membranaires (micro filtration, ultra filtration...)( **Jiyong Heo et al., 2012 ; Brahim et al., 2013**). Ces procédés présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Toutefois, le principal inconvénient de ces procédés est qu'ils ne détruisent pas les polluants mais les transfèrent d'une phase à l'autre (**Daghir et al. 2012 ; Ozcan et al., 2004 ; Tahir et Rauf 2006**). Pour palier à cet inconvénient, un couplage avec une

autre technique de destruction du polluant récupéré s'avère nécessaire.

- **Procédés chimiques**

Ils sont généralement appliqués pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante. En effet, l'oxydation partielle des polluants, produit des molécules pouvant être biodégradables. Ils peuvent également être appliqués au traitement d'eaux usées chargées de polluants résistants aux méthodes de biodégradations et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique. Ces procédés ayant la propriété de minéraliser partiellement ou totalement de nombreux composés organiques sont basés sur l'irradiation UV de l'eau à traiter en présence d'eau oxygénée ( $H_2O_2/UV$ ), d'ozone ( $O_3/UV$ ) ou d'une combinaison des deux ( $O_3/H_2O_2/UV$ ) qui peut améliorer l'efficacité d'élimination. Par ailleurs, cette efficacité est fonction de la structure du contaminant et de la dose de l'oxydant (**Huber et al., 2005**).

- **Procédés biologiques**

Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental et rentrent donc bien dans la liste des technologies économiques utilisables pour le traitement de l'eau. L'épuration biologique de l'eau est basée sur la dégradation de substances indésirables par des microorganismes en milieu anaérobie ou aérobie (boues activée, lagunage, lit bactérien). Ils font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique, ou l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques, récalcitrants etc., pour lesquels les procédés physico chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux, ou difficiles à mettre en oeuvre. Néanmoins les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les polluants le plus toxiques (**Hamitouche et al., 2012**). En outre, bien qu'ils soient moins onéreux, ces procédés restent souvent insuffisant dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et / ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boue nécessitant des opérations supplémentaires.

- **Procédés thermiques :**

Les traitements thermiques utilisent des températures relativement élevées pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et h

alogène. Le procédé thermique le plus utilisé est l'incinération (**Karagiannidis et al., 2013**). Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient être donc limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises (**Santos et al., 2013**).

### **I.1.10 Conclusion**

Il ressort de cet aperçu bibliographique que les polluants émergents notamment les perturbateurs endocriniens sont responsables des nuisances dans la mesure où ils sont toxiques et non biodégradables. L'élimination de ce type de polluants par plusieurs méthodes proposées dans la littérature est souvent inopérante et ne fait, en général, que déplacer cette pollution d'une phase à une autre. En outre, la majorité de ces procédés demande des investissements et des coûts de fonctionnement élevés, notamment lorsqu'ils sont appliqués pour les effluents à haut débit. Les résultats de nombreux travaux portant sur l'application des procédés d'oxydation

avancée (POAs) pour le traitement des eaux contaminées par divers polluants ont montré l'intérêt et les potentialités de ces procédés. En effet, ces derniers sont non sélectifs et ont une capacité d'oxydation des radicaux hydroxyles très élevée (Guimaraes et al., 2012). En outre, ils ont permis à la fois d'augmenter les performances et de réduire le temps de traitement notamment sous irradiation naturelle impliquant ainsi un gain en énergie.

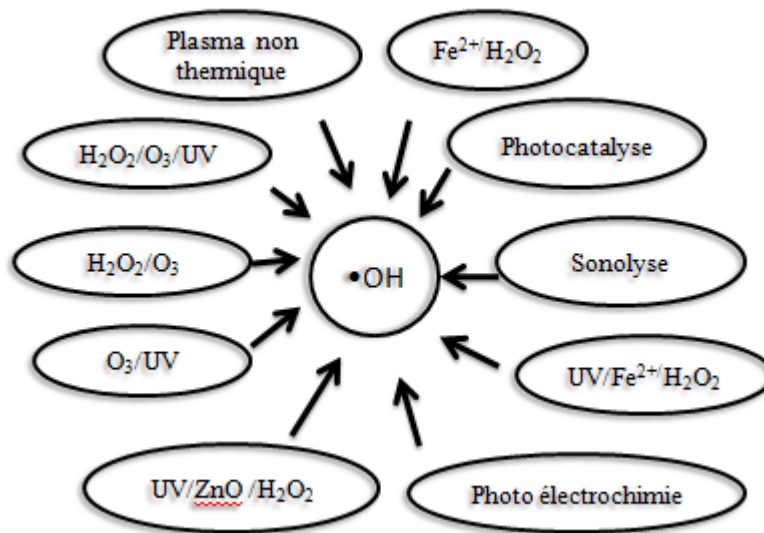
Par conséquent, notre étude porte sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée (photocatalyse hétérogène) en vue d'éliminer le bisphénol A en solution aqueuse. La suite de cette synthèse bibliographique sera alors consacrée aux concepts de base de la photocatalyse ainsi qu'aux mécanismes mis en jeu.

## I.2 Généralités sur les procédés d'oxydation avancée

### I.2.1 Introduction

Les traitements conventionnels des STEPs ne sont pas adaptés aux micropolluants organiques, réfractaires, toxiques et non biodégradables. Ainsi ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement, rapides, moins onéreux et plus adaptés à ce type de polluants, tels que les procédés d'oxydation avancée (POAs). En effet, ces derniers, par leur caractère non polluant (minéralisation totale), constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte et du développement durable.

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la génération in situ d'espèces radicalaires dotées d'un pouvoir oxydant fort, telles que les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui peuvent être produits par différents procédés (figure I.1)



**Figure I.1:** Principaux procédés de génération de radicaux hydroxyles.

Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de double liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des

composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Néanmoins, cela peut aussi représenter un inconvénient dans certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte activité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu.

### I.2.2 Différents procédés d'oxydation

Selon la phase de la réaction (homogène ou hétérogène) et de la méthode employée pour la production des radicaux HO<sup>•</sup>, les POAs peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- **Procédés d'oxydation homogène**

Les radicaux sont générés par une réaction chimique, fenton, ozone à pH élevé ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- **Photolyse homogène UV**

Ces procédés emploient la photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub> en solution homogène pour générer les radicaux HO<sup>•</sup>.

- **Photocatalyse hétérogène**

Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur à large bande interdite tel que TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, etc.

- **Radiolyse**

Des espèces <sup>•</sup>OH , H<sup>•</sup> , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.

- **Procédés électrochimiques d'oxydation**

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

- **Procédés électriques et sonochimiques**

Ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique de différence de potentiel (ddp) relativement élevée, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température etc. La composition du milieu doit être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des HO<sup>•</sup> par des composés organiques et/ou inorganiques.

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur l'application de la photocatalyse hétérogène en vue d'éliminer le polluant choisi. Ainsi, la suite de ce chapitre sera focalisée sur la description du principe, des mécanismes mis en jeu ainsi que de la modélisation de ce procédé.

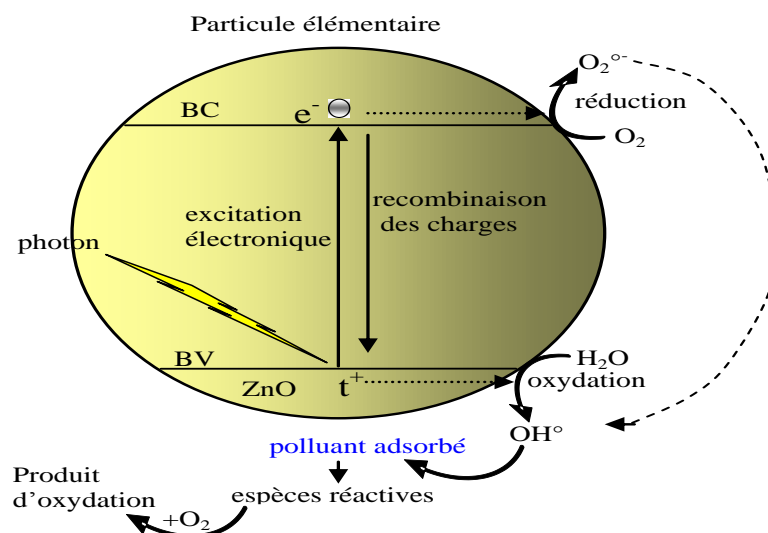
### I.2.3 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par **A. E. Becquerel en 1839**. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment «titane blanc» utilisé dans les peintures ont été observées. **Fujishima et Honda (1972)** ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO<sub>2</sub>. Quatre ans plus tard, **Carey et al. (1976)** réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO<sub>2</sub>. Depuis, de nombreux travaux de recherche concernant

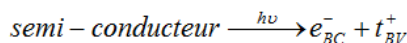
l'application des semi-conducteurs en photocatalyse ont été menés (lijun et al., 2015) ; (Bôstjan et al., 2016).

### 1.2.3.1 Principe de la photocatalyse

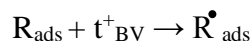
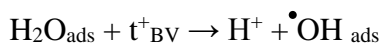
Généralement le concept de photocatalyse peut être défini à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur. Ce dernier est un matériau semi-conducteur dont l'absorption de photons permet le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, séparées énergétiquement par une bande interdite (band gap) (Cazoir D.A., 2011), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif ( $t^+$ ), et un site de réduction : un électron (figure I.2).



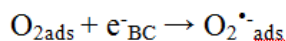
**Figure I.2 :** Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique (Li et al, 2012).



Les trous  $t^+$  réagissent avec des donneurs d'électrons tels que le réactif R adsorbé à la surface du catalyseur pour donner une espèce radicalaire  $R_{\text{ads}}^\bullet$ , ils peuvent également réagir avec l'eau absorbée ; déjà présente dans le milieu ou produite pendant la réaction pour former des radicaux hydroxyles OH selon les réactions suivantes (Tsai et al., 2009)



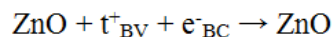
Les électrons ( $e^-$ ) présents dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde  $O_2^\bullet$  (Fenoll et al, 2012). Cette réaction est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



Les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  formés vont attaquer les liaisons carbone-carbone des molécules organiques adsorbées  $\text{R}_{\text{ads}}$ , conduisant à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé (**Chun et al., 2013**).

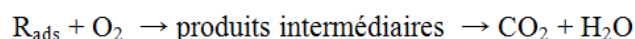


En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison  $t^+/e^-$ , cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde (**Hoffmann et al., 1995**)



Cette dernière réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison  $t^+/e^-$  est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ de 99,9 % (**Ahmed et al., 2011**).

En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



De même qu'en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles (**Herrmann J.M., 1999**):

- 1- transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle ;
- 2- adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ;
- 3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface;
- 4- désorption des produits de la réaction;
- 5- transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

### 1.2.3.2. Photocatalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : ce sont les espèces adsorbées qui par rupture des liaisons intramoléculaires, forment des liaisons avec la surface. La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non-toxicité et la stabilité dans l'obscurité au contact du milieu réactionnel et sous l'irradiation. Ces considérations sont importantes dans un procédé de traitement des eaux. Les photocatalyseurs sont généralement utilisés sous forme de poudres en suspension. Ils peuvent aussi être attachés ou incorporés à des supports immobiles.

L'application de la photocatalyse utilisant plusieurs photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc....) à grande échelle n'a cessé de se développer.

### I.2.3.3 Sources lumineuses

La distribution spectrale de la lumière émise par une source lumineuse et sa puissance sont les deux principaux paramètres déterminant le choix d'une source lumineuse.

La lumière naturelle (solaire) et artificielle (lampe) sont les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse.

#### ➤ Irradiation solaire

La Terre reçoit environ  $1,7 \times 10^{14}$  kW de rayonnement solaire, ce qui représente  $1,5 \times 10^{18}$  kWh par an. Les radiations extraterrestres ont une intensité de  $1367 \text{ W.m}^{-2}$  et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, mais réduite entre 280 nm et 4000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages) (Fröhlich C., 1981).

Le spectre solaire (figure I.3) est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou «couleurs». En effet, elle est composée de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est liée à leur longueur d'onde par la relation (I.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

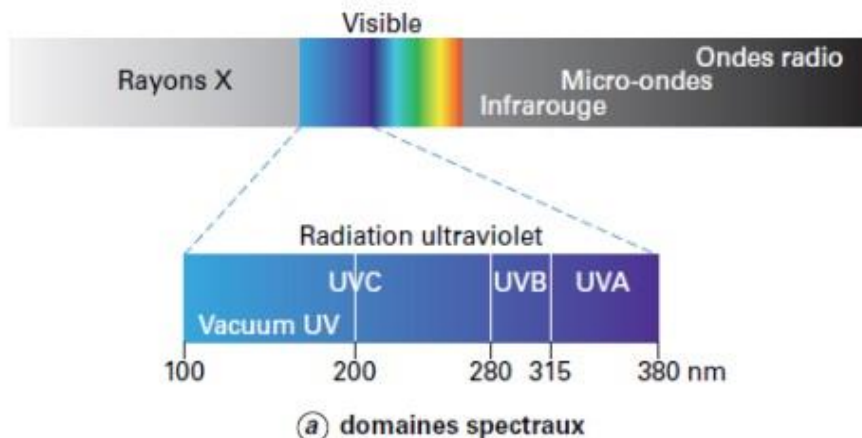
avec :

$h$  : constante de Planck ;

$\nu$  : fréquence (Hz)

$C$  : vitesse de la lumière ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$\lambda$  : longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )



**Figure I.3:** Spectre électromagnétique.

La durée d'exposition d'un lieu au soleil (ensoleillement) est un paramètre important pour l'installation de plates formes solaires pour la photocatalyse.

La figure I.4 montre que l'Algérie dispose d'un potentiel solaire très important dû à son positionnement géographique privilégié. Les taux d'irradiation solaire déterminés par satellites par l'Agence Spatiale Allemande (DLR), montrent des niveaux d'ensoleillement exceptionnels

de l'ordre de 1200 kWh.m<sup>-2</sup> dans le Nord du Grand Sahara. Par contre, les meilleurs taux d'irradiation solaire en Europe sont de l'ordre de 800 kWh.m<sup>-2</sup>, limités à la partie sud de l'Europe. Suite à une évaluation par satellites, l'Agence Spatiale Allemande (A.S.A) a conclu, que l'Algérie présente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen, soit: 169.000 TWh pour le solaire thermique, 13,9 TWh pour le solaire photovoltaïque et 35 TWh pour l'éolien (LAMY M. L., 2004).

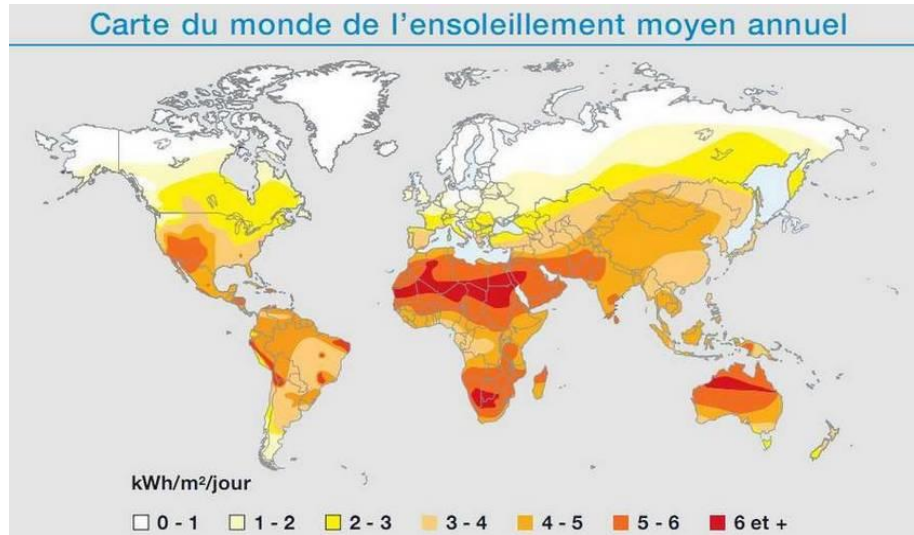


Figure I.4: Ensoleillement moyen annuel dans le monde (Mefti et al., 2002).

La durée moyenne d'ensoleillement dans le Sahara algérien est de 3500 heures, ce potentiel peut constituer un facteur important de développement durable dans cette région, s'il est exploité de manière économique. Le tableau I.4 donne le taux d'ensoleillement pour chaque région de l'Algérie. La durée d'ensoleillement sur la quasi-totalité du territoire national dépasse les 2000 heures annuellement et atteint les 3900 heures (Hauts plateaux et Sahara). L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1 m<sup>2</sup> est de l'ordre de 5 kWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700 kWh.m<sup>-2</sup> au Nord et 2263 kWh.m<sup>-2</sup> au sud du pays (Bentouba et al., 2010).

Tableau I.4: Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région

Régions	Régions côtières	Hauts plateaux	Sahara
Superficie	4%	10%	86%
Durée moyenne d'ensoleillement (Heures/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh.m <sup>-2</sup> )	1700	1900	2650

➤ **Irradiation artificielle**

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de

longueurs d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de sources de radiation:

- les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 365,5 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe, ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm.
- les lampes à incandescence composées d'un mince filament d'alliage de tungstène qui est à l'intérieur d'une ampoule de verre, contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton).
- Les lampes fluorescentes : un tube fluorescent est constitué d'un cylindre de verre dans lequel est introduite, après avoir dégazé, une petite quantité de gaz (néon, krypton, vapeur de mercure). La tension électrique appliquée entre les électrodes augmente la vitesse des atomes de vapeur et en se heurtant les uns aux autres à grande vitesse, ils multiplient la création d'ions, pendant laquelle ils perdent une partie de leur énergie émise sous forme de lumière. Dans les tubes au néon, cette lumière est utilisée directement pour l'éclairage.

#### *1.2.3.4. Applications de la photocatalyse solaire*

Le traitement de l'eau doit se faire sur de grands volumes et par conséquent, l'utilisation de la lumière artificielle pourrait engendrer un surcoût trop important pour les pays en développement, d'où la nécessité d'utiliser la lumière naturelle (soleil abondant dans les pays de l'hémisphère Sud), comme source énergétique. Plusieurs études en photocatalyse solaire (**Malato et al., 2000 ; Robert et al, 2004 ; Haroune et al., 2014**) ont déjà montré son efficacité. En effet, les matériaux utilisés sont économiques et efficaces, la source d'énergie est renouvelable et le coût d'entretien est relativement faible.

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Plusieurs stations solaires sont actuellement en fonctionnement de par le monde. La station solaire d'Almeria (P.S.A), située dans le sud de l'Espagne (**Herrmann J.M., 2000**) a montré l'efficacité de l'énergie solaire pour dégrader un grand nombre de polluants des eaux. Une nouvelle station de traitement des eaux par photocatalyse solaire a été également développée à Almeria en Espagne pour traiter des eaux de rinçage de bouteilles de pesticides. Ce traitement a pu atteindre un taux de minéralisation supérieur à 80%. Cette eau est réutilisée à nouveau pour le rinçage des bouteilles ou déchargée pour l'irrigation à travers un filtre à charbon actif (**Blanco et al., 2009**).

#### *1.2.3.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène*

Les paramètres opératoires (pH de la solution, masse du semi-conducteur, concentration initiale en polluant, source d'irradiation, intensité de la lumière, turbidité, etc.) ainsi que ceux qui sont liés aux propriétés du semi-conducteur (surface spécifique, gap, taille des cristallites, etc.) affectent le taux de réaction photocatalytique. Dans ce sens, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de considérer les paramètres ayant un effet notable sur le taux de dégradation.

#### *1.2.3.6 Cinétique de dégradation photocatalytique*

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène (**Yong et al., 2012 ; Koutantou et al., 2013**) et permet de modéliser les données

expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de polluant sur le semi-conducteur.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

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

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique ( $r$ ) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du semi-conducteur, notée ( $q_e$ ), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté ( $\theta$ ) (équation I.2).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{q_e}{q_{\max}} = k_{app} C \quad (I.2)$$

La combinaison de l'équation de Langmuir (Eq. I.2) et (Eq. I.3) conduit à la relation I.4.

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.3)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (I.4)$$

Où

$k_r$  est la constante de vitesse de la réaction ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $K_{ads}$  la constante d'adsorption du polluant ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration à l'instant  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente ( $\text{min}^{-1}$ ).

Pour des faibles concentrations ( $K_{ads} C \ll 1$ ) l'intégration de l'équation (I.4) conduit à une équation cinétique de premier ordre (Eq. I.5).

$$\ln \left( \frac{C}{C_o} \right) = -k_r K_{ads} \cdot t = -k_{app} \cdot t \quad (I.5)$$

La combinaison des équations I.2 et I.4 conduit à une relation linéaire (I.6)

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r k_{ads}} + \frac{C_o}{k_r} \quad (I.6)$$

## I.2.3.7 Photocatalyse à base de ZnO

## ➤ Introduction

La photocatalyse hétérogène avec ZnO sous l'action de la lumière UV-Visible est une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées et pour la potabilisation de l'eau. Cependant l'efficacité globale de ZnO est limitée à la région de l'Ultraviolet ( $\lambda < 400$  nm), qui ne représente que  $\approx 4\%$  de l'énergie solaire arrivant à la surface de la terre. Ainsi, l'élargissement du spectre d'absorption de ZnO vers le visible est devenu un déficit capital dans la recherche sur les semi-conducteurs.

## ➤ Caractéristiques de l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis les années 2000 en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité (Bechambi et al., 2015). Le tableau (I.5) présente quelques propriétés de ZnO.

Tableau I.5 : Propriétés électriques du ZnO (Xiao et al., 2006)

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique (J.kg.°C) à 20°C	37
à 1000°C	4
E <sub>gap</sub> (eV) à 27°C.	3.1~ 3.2
Force de cohésion des excitons (meV).	60
Liaison Zn-O (Å).	2,016
Liaison O-O (Å).	5,303
Liaison Zn-Zn (Å).	5,304
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	5.72

## I.3 Travaux antérieurs

Notre travail porte sur l'étude de l'élimination du bisphénol A par photocatalyse. La suite de cette synthèse bibliographique sera alors focalisée sur ce type de procédé. Nous présentons alors dans ce qui suit quelques travaux relatifs au traitement du bisphénol A utilisant ce type de procédés.

Les travaux effectués par Cleveland et al., (2014) ont porté sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée (Fenton) en vue d'un traitement d'une eau contaminée par le bisphénol A.

Les auteurs ont montré que le taux de dégradation atteint au bout de 6 h est de 97 % pour un rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/BPA de 4, un pH égal à 3 et une concentration en catalyseur égal à 0.5 g.L<sup>-1</sup>. Ils ont également montré que les intermédiaires et les produits d'oxydation formés lors de la dégradation du BPA ne sont pas toxiques. En outre, ils ne présentaient aucune toxicité biologique et les cinq cycles d'oxydation utilisant le même catalyseur ont conduit à une bonne élimination du BPA confirmant la bonne stabilité du catalyseur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /nanotubes de carbone.

**Lei et al. (2013)**, ont utilisé dans leurs travaux des nanotubes de carbone comme adsorbant pour éliminer un perturbateur endocrinien (le bisphénol A F). Il a été constaté que la cinétique est d'ordre 2, que l'isotherme d'équilibre est décrite par le modèle de Langmuir et qu'une capacité maximale de  $89 \text{ mg.g}^{-1}$  est atteinte à 298K. En outre, les essais menés en Batch ont montré que le processus d'adsorption est spontané, endothermique et contrôlé simultanément par le transfert de masse externe et la diffusion intra particulaire. Quant à la régénération du matériau en présence d'éthanol comme éluant, elle a permis d'obtenir un rendement d'élimination significatif après 8 cycles, indiquant ainsi la stabilité du matériau utilisé.

Dans un autre travail, **Brahima et al.,(2013)**, ont utilisé un bioréacteur à membrane submergée pour le traitement d'un effluent synthétique contenant du bisphénol A (BPA). Ces chercheurs ont mis en évidence l'importance de ce procédé étant donnée qu'il conduit à une élimination totale du BPA, de 61% des ions phosphates et nitrates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) et à un abattement de 99% de la DCO. Ils ont également constaté qu'une augmentation du taux de charge volumétrique de 0 à  $21.6 \text{ g.m}^{-3}/\text{j}$  n'affecte pas les performances de ce procédé mais le taux d'élimination diminue rapidement pour un taux supérieur à  $21.6 \text{ g. m}^{-3}/\text{j}$ . En outre, après 84 heures de fonctionnement, il se produit un encrassement de la membrane dû principalement à l'accumulation de la suspension solide et le développement d'un biofilm à la surface.

L'élimination de trois composés œstrogénique : bisphénol A (BPA), 17b- estradiol ( $\text{E}_2$ ) et 17a-éthynyl-estradiol ( $\text{EE}_2$ ) par adsorption sur divers charbons activés en poudre a été étudiée par **Yeomin et al.,(2003)**. Les résultats montrent une élimination significative de ces trois composés. Néanmoins, le type de charbon utilisé ainsi que sa dose ont une influence notable sur le taux d'adsorption. Ce dernier augmente dans l'ordre  $\text{BPA} < \text{EE}_2 < \text{E}_2$  avec un rendement variant de 31 à 99%. De plus, les essais menés avec les deux charbons les plus performants leur ont permis de confirmer la faisabilité de ce procédé pour l'élimination des trois composés œstrogénique avec un taux supérieur à 99%, des eaux potables, ayant une concentration initiale égale ou supérieure à  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Les travaux de **Jiyong et al., (2012)** ont eu pour objectif d'appliquer l'ultrafiltration avec trois types de membranes commerciales pour traiter un effluent contaminé par le bisphénol A (BPA) et le 17-b estradiol ( $\text{E}_2$ ). Les expériences réalisées en absence et en présence de la matière organique naturelle (MON) ont montré que l'adsorption est le mécanisme le plus important pour la rétention des composés hydrophobes et dépend du coefficient de partage octanol-eau. Ils ont également constaté que le transfert du BPA et du  $\text{E}_2$  est fortement influencé par la présence de MON qui peut induire un colmatage de la membrane par le blocage des pores. En outre, ce procédé a permis d'obtenir une élimination significative des deux polluants

En 2015, un catalyseur composite à base de  $\text{TiO}_2$  et de charbon de bois ( $\text{TiO}_2\text{-CB}$ ) a été synthétisé par **Lijun et al.**, en utilisant le procédé dip-sol-gel suivi d'une calcination. La capacité d'adsorption ainsi que l'activité photocatalytique de ce composite élaboré ont été évaluées par le taux d'élimination du bisphénol A (BPA). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'efficacité de ce matériau, étant donnée, qu'il conduit à une bonne activité photocatalytique. Ces chercheurs ont attribué ces résultats à l'existence d'un effet synergétique entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique sur ce matériau.

**Zhijian et al.,(2014)** ont utilisé dans leurs travaux un matériau composite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CAP}$ , préparé par un procédé immersion –calcination, comme adsorbant pour l'élimination du bisphénol A (BPA). Ils ont montré que l'équilibre d'adsorption est décrit par le modèle de Freundlich, le modèle de pseudo- second ordre, permet de corrélérer de manière satisfaisante les données expérimentales et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante. La capacité maximale obtenue est de 771.2 et de 727.2 $\text{mg.g}^{-1}$  pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CAP}$  et le CAP respectivement. En outre, l'étude thermodynamique a révélé que le processus est spontané et exothermique.

Les travaux de **Keun et al., (2005)** ont porté sur l'élimination de trois perturbateurs endocriniens le bisphénol A ; l'amitrol et le nonylphénol par adsorption sur un charbon actif en grain(CAG). Cette étude a révélé que l'adsorption sur CAG est très efficace pour l'élimination des perturbateurs endocriniens ayant une valeur élevée du coefficient de partage. Il a été également montré que l'ordre d'efficacité est nonylphénol > bisphénol A> amitrol.

La biodégradation du bisphénol A (BPA), polluant émergent, dans l'eau, utilisant deux souches : *Sphingomonas* Sp. (BP7) et *Sphingomonas* (BP.11R) en présence d'un charbon actif a été étudiée par **Hayato et al., en 2008**. Une dégradation significative du BPA a été enregistrée pour une concentration égale à 300  $\text{mg.L}^{-1}$ . En outre, la libération du principal intermédiaire (4-hydroxy acétophénone) produit par la dégradation du BPA, n'a pas été observée dans le milieu réactionnel. Ces chercheurs ont également montré que la régénération du charbon actif était possible en utilisant ce type de bactérie ce qui suggère que l'immobilisation de ces dernières sur un charbon actif est très efficace pour l'élimination des perturbateurs endocriniens.

Les travaux de **Xinyue et al., (2014)** ont porté sur la synthèse de nanoparticules de  $\text{CuFeO}_2$  et son utilisation en tant que catalyseur dans le procédé Fenton (Hétérogène) pour la dégradation du bisphénol A(BPA). Une dégradation totale du BPA ainsi qu'un abattement de 85% du COT ont été enregistrés après 120 et 180 min respectivement. De plus, les essais avec le matériau régénéré plusieurs fois, ont montré que l'efficacité de la dégradation reste toujours élevée (notable) indiquant la stabilité de ce catalyseur ainsi que sa réutilisation pour la dégradation du BPA.

Une zéolite modifiée par le chitosan (Z-CH) a été synthétisée par **Sha peng et al., (2015)** en vue de l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination du bisphénol A (BPA) en absence et en présence de NaCl. L'étude de différents paramètres opératoires, menée en batch, a révélé que la présence de NaCl a une influence considérable sur le taux d'adsorption du BPA. En effet, ce dernier est neuf fois plus élevé en présence de NaCl. Une capacité maximale (77.82  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) est obtenue avec une dose de (Z-CH) égale à 1 $\text{g.L}^{-1}$ , une concentration initiale en BPA égale à 100  $\text{mol.L}^{-1}$  et une concentration en NaCl égale à 1.68  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

L'élimination des bisphénols A (BPA) ; F(BPF) et AF (BPAF) par photocatalyse sur un catalyseur synthétisé à base de  $\text{TiO}_2$  déposé sur des fibres de verre a été étudiée par **Boštjan et al., (2015)**. Une dégradation totale des trois polluants a été obtenue après 4 heures d'irradiation. En outre, aucune activité œstrogénique n'a été observée indiquant une minéralisation complète des polluants ainsi que leurs intermédiaires produits lors de la dégradation. Il a été également constaté que la stabilité du BPAF irradié en présence d'UV est nettement plus élevée que celle du BPA et du BPF.

Ils ont attribué ce résultat à la présence des groupes fluors liés à l'atome central dans le BPA F responsables de la toxicité.

L'étude menée par **Katsigiannis et al.,(2015)** a eu pour objectif d'évaluer l'efficacité d'un charbon actif en grain (CAG), en lit fixe, pour l'élimination de polluants émergents en l'occurrence les perturbateurs endocriniens le bisphénol A(BPA), le triclosan (TCS) et les anti-inflammatoires non stéroïdiens l'ibuprofène (IBP), le naproxène (NPX) et le Kétoprofène (PNK). Les résultats ont montré que ce procédé conduit à une élimination significative de ces polluants après 5 jours de fonctionnement. Toutefois, il a été constaté que le taux d'adsorption des perturbateurs endocriniens est relativement plus élevé comparé à celui des anti-inflammatoires. En effet, il est de l'ordre de 74.7 ; 86.7 ; 57.4 ; 65.6 et de 61.4% pour le BPA ; TCS ; IBU ; NPX et PNK pour une hauteur de lit de 8 cm. En augmentant la hauteur à 16 cm, une élimination totale de ces polluants a été observée. En outre, l'activité microbiologique, observée au cours des expériences, permet de stabiliser les courbes de percée conduisant à une augmentation du temps de service de la colonne. Les données expérimentales ont été également ajustées aux modèles de Bohart-Adams, de Thomas et de Yoon- Nelson.

**Qian Sui et al., (2011)** ont comparé l'efficacité d'un charbon commercial en poudre (CAP) et celle d'un nouveau charbon mésoporeux préparé à base de silice (CMS) pour l'élimination du bisphénol A (BPA), en solution aqueuse. Ils ont observé que la cinétique est d'ordre 2 avec une constante égale à  $0.00049 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  qui est nettement plus élevée que celle obtenue pour l'adsorption du BPA sur le CAP. Les résultats obtenus sont bien représentés par le modèle de Freundlich avec une capacité qui diminue avec l'augmentation de la température. En outre, aucun effet n'a été observé dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 9. Cependant, pour un pH compris entre 9 et 13, une diminution significative de la capacité d'adsorption été observée.0.3

**Koutantou et al., (2013)** ont étudié la dégradation photocatalytique d'un œstrogène synthétique 17-éthynyl-estradiol (EE<sub>2</sub>). L'oxyde de zinc (ZnO) immobilisé sur un substrat en verre a été synthétisé et utilisé en tant que photocatalyseur, quant aux rayonnements, ils ont été fournis par un simulateur solaire. Diverses matrices à savoir l'eau ultra pure, les eaux usées et les eaux potables ont été utilisées en vue de l'élimination du EE<sub>2</sub> avec une concentration initiale variant de 50 à 200 mg.L<sup>-1</sup>. L'efficacité du traitement a été évaluée en fonction du flux, de la dose du photocatalyseur et de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajouté. La dégradation de ce polluant suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante apparente qui augmente avec le flux de photons et la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 100 mg.L<sup>-1</sup>. Cependant, l'effet de la concentration du catalyseur est insignifiant. Il a été également constaté que la cinétique est deux fois plus rapide avec l'eau ultra pure comparée à celle des eaux usées, due à la compétition des oxydants entre le polluant et les composés des eaux (matière organique et ions). En outre, pour une réutilisation du catalyseur, 21 fois, l'efficacité de la photodégradation reste toujours élevée mais avec un temps d'irradiation plus long (31.5h).

Les travaux de **Bifen et al.,(2010)** ont porté sur la synthèse d'un photocatalyseur à base de TiO<sub>2</sub> dopé par Zr en utilisant le procédé sol-gel. Une plus grande activité photocatalytique pour la dégradation du BPA a été obtenue avec le TiO<sub>2</sub> dopé par le Zr, sous irradiation UV comparée à celle de TiO<sub>2</sub> pur, ainsi qu'une minéralisation totale du BPA. Ces auteurs ont attribué ce résultat au déplacement progressif des bandes de conduction vers le haut avec la teneur en Zr conduisant à une forte réduction des électrons photogénérés ce qui améliore la

photoactivité. Quelques paramètres expérimentaux ont été considérés afin d'optimiser le taux de photo dégradation du BPA à savoir la concentration initiale en BPA, l'intensité d'irradiation, le pH de la solution initiale et la présence d'anions organiques et inorganiques. Les résultats ont montré que le taux maximal de dégradation du BPA est obtenu à pH 9 et que l'ajout des phosphates et des sulfates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) améliore la réaction photocatalytique, alors que l'ajout des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  a un effet négatif sur le taux de dégradation.

Dans une autre recherche, **Rossano et al., (2008)** se sont intéressés à la préparation d'un catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  modifié par le cobalt ( $\text{Co-TiO}_2$ ) en utilisant la méthode d'imprégnation amorcée. L'étude de l'effet de l'ajout du cobalt sur les performances de  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur pour la dégradation du 4-chlorophénol et du BPA montre que l'oxyde modifié présente une photoactivité élevée à la fois sous irradiation UV-visible ( $\lambda > 360 \text{ nm}$ ) et la lumière visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) et que cette amélioration dépend de la quantité des espèces ajoutées et du traitement thermique final dans l'étape de préparation. Ces auteurs ont également montré que  $\text{Co-TiO}_2$  est plus actif que  $\text{TiO}_2$  pur pour la réduction de l'oxygène dans l'obscurité qui est une réaction importante dans les procédés généraux photocatalytiques.

Un nouveau photocatalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  déposé sur de l'argent a été synthétisé par **Rengaraj et al., (2006)** en utilisant le procédé sol-gel à ultrason assistée. Ce catalyseur a été utilisé pour la dégradation d'un perturbateur endocrinien : le BPA sous irradiation UV en vue de déterminer ses propriétés photocatalytiques. La présence d'Ag dans  $\text{TiO}_2$  améliore de manière significative l'oxydation du BPA et la dégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre. En outre, une étude des mécanismes d'oxydation photocatalytique a été réalisée en vue de clarifier les étapes de la photo oxydation du BPA et de les relier aux propriétés du catalyseur et aux conditions expérimentales utilisées. Les résultats obtenus par ces chercheurs montrent que les nanoparticules de Ag déposées sur  $\text{TiO}_2$  agissent comme des sites d'accumulation d'électrons où la réduction des espèces adsorbées telles que l'oxygène se produit. La réduction accrue de l'oxygène à travers une meilleure séparation électrons-trous dans les particules de  $\text{Ag-TiO}_2$  par rapport aux particules pures de  $\text{TiO}_2$ , a permis d'augmenter le taux de dégradation du BPA. De plus, lors de la dégradation du BPA, les deux groupes méthyles présents dans le BPA sont attaqués par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et / ou  $\text{HOO}^\bullet$  ayant un fort pouvoir oxydant, suivi ensuite par le clivage des deux groupes phényles. Par ailleurs, la photo minéralisation conduisant au gaz  $\text{CO}_2$  observée est due au processus d'oxydation impliquant les acides carboxyliques et les aldéhydes.

**Wenlong et al.,(2012)** ont étudié l'effet des ions inorganiques et de la matière organique dissoute sur l'élimination photocatalytique de l'activité œstrogénique en présence de  $\text{TiO}_2$  à partir des effluents secondaires de traitement des eaux usées municipales. Les résultats ont montré que la présence des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  ont un effet négatif sur l'élimination photocatalytique de l'activité œstrogénique dans une eau synthétique à raison de leur forte adsorption à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Toutefois, un faible impact a été observé lors de l'élimination de cette activité dans les effluents secondaires avec l'ajout de ces ions. Ce résultat a été attribué au fait que la MOD présente dans un effluent réel d'eaux usées joue un rôle plus important dans l'inhibition de cette activité comparée aux ions organiques. En outre, l'analyse par fluorescence et spectroscopie de masse des effluents secondaires dopés de composés polaires, révèle qu'une importante quantité de MO telle que l'acide humique, fulvique a non seulement un effet notable sur l'inhibition de cette activité œstrogénique et est également responsable de la hausse

temporaire de cette activité durant le processus photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$ .

**Bechambi et al., (2015)** ont axé leurs travaux sur la synthèse d'un catalyseur à base de ZnO dopé avec du carbone avec différents rapports molaires par la méthode hydrothermale. Les résultats obtenus révèlent que ce catalyseur présente une excellente photo activité vis-à-vis de la dégradation du BPA sous irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène. En effet, dans les conditions optimales, un taux de dégradation du BPA de 100% et une minéralisation de 70% ont été enregistrés après 24 h d'irradiation. La dégradation photocatalytique suit une cinétique de pseudo premier ordre suivant le modèle de Langmuir Hinshelwood. En outre, le mécanisme de dégradation a été étudié par l'analyse des intermédiaires.

**Sánchez-Polo et al., (2013)** ont comparé l'efficacité de plusieurs procédés d'oxydation à base de rayonnement UV (UV ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ; UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et UV/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour l'élimination du BPA en solution aqueuse. Ils ont constaté que le rayonnement UV est inefficace pour la dégradation du BPA, cependant l'ajout des promoteurs radicalaires ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a amélioré de manière significative cette dégradation à raison de la génération de radicaux ( $\text{HO}^\bullet$  ;  $\text{SO}_4^\bullet$  ;  $\text{CO}_3^\bullet/\text{HCO}_3^\bullet$ ). L'effet le plus notable du pH sur la dégradation du BPA a été observé avec le système UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  suivi par les systèmes UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et UV/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pour tous les systèmes examinés, une efficacité d'élimination du BPA dans les eaux usées, a été obtenue en raison de leur forte teneur en matière organique naturelle (MON) qui peut absorber le rayonnement UV et générer des triplets d'état excités et diverses espèces réactives de l'oxygène. Par ailleurs, pour les trois systèmes (UV ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ; UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et UV/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ; il a été constaté que le COT diminue considérablement après 5 min d'irradiation et que la toxicité des intermédiaires est supérieure, similaire et inférieure à celle du BPA avec les trois systèmes respectivement.

L'effet de différents types de stabilisants (absorbeurs d'UV, stabilisants de type amine à empêchement stérique) sur la photodégradation du polycarbonate de bisphénol A (PC.BPA) a été examiné par **Diepens et Gijssman (2010)**. Il a été observé que tous les stabilisateurs utilisés ont conduit à une diminution du taux de dégradation et que la meilleure stabilisation du PC .BPA est obtenue avec l'irradiation par des rayonnements UV nocifs. Les UVA ont donné les meilleurs résultats bien que les piègeurs de radicaux provoquent une diminution importante de la dégradation. L'irradiation d'une couche de PC. BPA stabilisée déposée sur une couche de PC.BPA non stabilisée par des rayonnements UVA conduit à une diminution de la vitesse de dégradation du PC.BPA instable due à la diminution de l'intensité d'irradiation.

Le dopage d'un composite à base d'un carbone graphitique mésoporeux et d'un polymère par le palladium ( $\text{Pd}/\text{mg p-C}_3\text{N}_4$ ) a été réalisé par **Chun et al.,(2013)**. Ce dernier utilisé en tant que photocatalyseur pour la dégradation du BPA améliore l'absorption de la lumière dans le domaine UV-visible. La majeure partie du Pd dopé sous forme de palladium métallique ( $\text{Pd}^0$ ) peut agir en tant que piègeur d'électrons et faciliter la séparation des trous photogénérés et les paires d'électrons ce qui améliore considérablement le rendement photocatalytique. L'étude cinétique montre que la constante de vitesse croît avec la quantité de Pd et qu'un maximum est obtenu avec un pourcentage massique en Pd égal à 1.5%. Il a été également constaté qu'un taux de 99% est atteint avec une concentration initiale en BPA égale à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et une concentration en catalyseur égale à  $0.5 \text{ g.L}^{-1}$  après 360 min d'irradiation avec la lumière solaire simulée. De plus, ce catalyseur a montré une importante stabilité ainsi qu'une photoactivité élevée vis-à-vis du BPA dans un large domaine de pH (3 - 11). Après une réutilisation de ce catalyseur plusieurs fois, l'efficacité de la photodégradation reste toujours

élevée et sans photo-corrosion. L'étude du mécanisme de photodégradation révèle que les radicaux hydroxyles, les trous photogénérés ainsi que les radicaux superoxydes sont responsables de la photodégradation du BPA avec les radicaux superoxydes les plus impliqués.

Dans une autre recherche, **Nan lu et al., (2013)** se sont intéressés à la cinétique de dégradation du BPA en utilisant un catalyseur composite  $H_3P_{12}O_{40}/TiO_2$  ainsi que la toxicité du BPA et ses intermédiaires de dégradation. Ces chercheurs ont montré que dans les conditions optimales (concentration initiale en BPA =  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , pourcentage massique du catalyseur = 6.3% et pH 8.2), la cinétique suit le modèle de pseudo premier ordre et que la constante cinétique est 4 fois plus élevée que celle obtenue avec  $TiO_2$ . Ils ont également montré que les radicaux hydroxyles produits de l'électro réduction de l'oxygène dissous avec les électrons via des réactions en chaîne sont les principales espèces réactives de l'oxygène. Par ailleurs, l'analyse des intermédiaires de dégradation du BPA révèle la présence du 4-isopropanol phénol, de l'hydroquinone, de l'acide 4-hydroxybenzoïque et du phénol. Après 12 h d'irradiation et pour une concentration initiale en BPA égale à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , une minéralisation de 77% a été obtenue et aucune toxicité vis-à-vis de la *Daphnia Magna* (*D.magna*) n'a été observée, indiquant la forte capacité d'oxydation de ce photocatalyseur.

L'élimination du bisphénol A en présence de  $TiO_2$  ou  $ZnO$ , immobilisé sur des plaques en verre et, sous irradiation solaire simulée a été étudiée par **Zacharakis et al.,(2013)**. L'effet du temps d'irradiation, de la concentration initiale en BPA, de la quantité de catalyseur immobilisé, des matrices d'eau (eaux usées, eau potable et eau pure), de la concentration en  $H_2O_2$  et de la présence d'autres perturbateurs endocriniens dans le milieu sur la cinétique de dégradation a été examiné. Il a été observé un accroissement du taux de conversion du BPA avec la hausse de la quantité de catalyseur immobilisé et de la concentration en  $H_2O_2$ . En outre, la dégradation du BPA suit une cinétique de pseudo premier ordre indiquant que la concentration initiale en BPA n'a pratiquement aucun effet sur le taux de dégradation final. Par ailleurs, il a été constaté que la dégradation du BPA dans les eaux usées est cinq fois plus lente que celle dans l'eau pure, que la présence d'autres perturbateurs endocriniens dans le milieu n'a aucun effet sur la dégradation du BPA et ne modifie pas considérablement sa cinétique.

La cinétique de dégradation du bisphénol A, utilisant des nanoparticules de  $ZnO$  immobilisé comme photocatalyseur a été étudiée par **Yong et al., (2012)**. Quelques paramètres ayant un effet sur le taux de dégradation ont été optimisés. L'étude de la dégradation du BPA dans les conditions optimisées révèle que dans le cas du film issu de nanoparticules, l'efficacité photocatalytique n'est pas corrélée de manière remarquable à la température de calcination utilisée dans le procédé de revêtement. Par ailleurs, les films de nanoparticules de  $ZnO$  sérigraphiés obtenus dans les conditions optimales ont conduit à une activité photocatalytique similaire à celle de  $ZnO$  en suspension aqueuse. Une efficacité de dégradation de 90% est atteinte dans les conditions optimales. Il a été également constaté que l'évolution de la vitesse de dégradation en fonction du taux est linéaire et que la cinétique du BPA en présence de  $ZnO$  immobilisé est en bon accord avec la loi de vitesse de pseudo premier ordre.

L'étude menée par **Xin Xiao et al., (2012)** a porté sur une synthèse rapide d'un catalyseur ( $Bi_7O_9I_3$ ), assistée par micro ondes, procédé simple et économique du point de vue énergétique et sur les performances photocatalytiques de la lumière visible induite par le catalyseur élaboré pour la dégradation du BPA. Un taux de dégradation de 99% est atteint avec  $Bi_7O_9I_3$  synthétisé avec une puissance de 400 W, un taux de chauffage de 180s, une

concentration initiale en BPA de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et une dose en catalyseur de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  après 60min en présence de lumière visible. La dégradation du BPA suit une cinétique de pseudo premier ordre suivant le modèle de Langmuir – Hinshelwood avec une constante de vitesse 16 fois plus grande que celle d'un catalyseur commercial ( $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ ). En outre, deux principaux intermédiaires ont été identifiés en utilisant la HPLC couplée à la spectrométrie de masse et un mécanisme de photodégradation a été proposé. Cette étude a également montré que le catalyseur synthétisé présente une capacité de minéralisation significative et une bonne stabilité au cours du processus de dégradation suggérant son application dans la photodégradation d'autres polluants réfractaires.

#### **I.4 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons d'abord rapporté des généralités sur les polluants émergents. Il ressort que ces derniers sont présents dans les divers compartiments de l'environnement (air, eau et sol). Provenant de plusieurs sources : des rejets de l'activité industrielle, des rejets de l'activité domestique et des activités agricoles, ils sont responsables de nuisances dans la mesure où ils sont toxiques et non biodégradables. Les stations d'épurations équipées de traitements conventionnels ne permettent pas une élimination complète de ces contaminants. Une réponse possible à cette problématique est d'intégrer au traitement de cette pollution la mise en œuvre de procédés d'oxydation avancés (POA) dont la photocatalyse et plus particulièrement la photocatalyse hétérogène qui fera l'objet de notre étude. Dans ce sens, nous avons rappelé les concepts de base de ce procédé, tels que le principe de cette technique, les propriétés des semi-conducteurs, les mécanismes mis en jeu ainsi que la modélisation de ce phénomène.

**CHAPITRE II :**  
**TECHNIQUES ET METHODOLOGIES**  
**EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE II : TECHNIQUES ET METHODOLOGIES EXPERIMENTALES

### II.1 Introduction

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes assignés de porter notre contribution au traitement des eaux contaminées par un polluant émergent, un perturbateur endocrinien, le Bisphénol A (BPA), par un procédé d'oxydation avancée en l'occurrence la photocatalyse hétérogène. Il s'agit d'examiner les potentialités de ce procédé ayant pour principale caractéristique un taux de dégradation important.

Dans ce chapitre nous présenterons, le polluant modèle choisi, le bisphénol A, le photocatalyseur utilisé ainsi que ses propriétés, la description du montage conçu au cours de cette étude, ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi de la photodégradation et le mode opératoire adopté durant les manipulations.

### II.2 Matériels et méthodes

#### II.2.1 Bisphénol A

L'étude de la photocatalyse a été réalisée sur un perturbateur endocrinien : le bisphénol A. Le choix de ce polluant résulte d'une part de sa fréquence dans différentes matrices environnementales (Bolz et al.,2001) et d'autre part, par sa faible biodégradabilité et sa toxicité. La structure chimique du BPA est représentée sur la figure II.1. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau II.1.

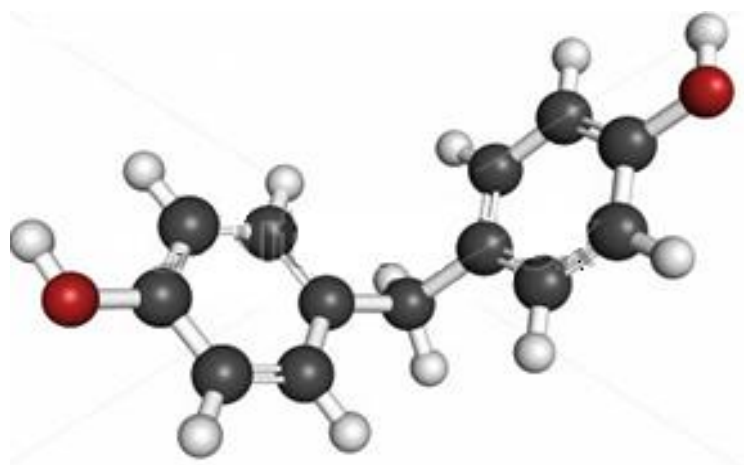
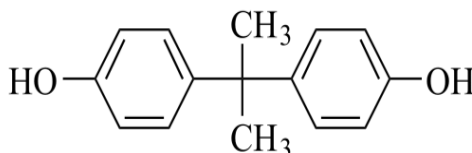


Figure II.1 : Structure chimique du bisphénol A

**Tableau II.1:** caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A

Caractéristiques	Perturbateur endocrinien
Nom commercial	Bisphénol A
Nomenclature IUPAC	4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane
Formule brute	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	228.28
Température de fusion (°C)	152
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )	0.30
Pression de Vapeur (mPa à 25 °C)	0.0053
Log K <sub>oct-eau</sub>	3.4
K <sub>oc</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	715
P <sub>ka</sub>	9.6
λ (nm)	226

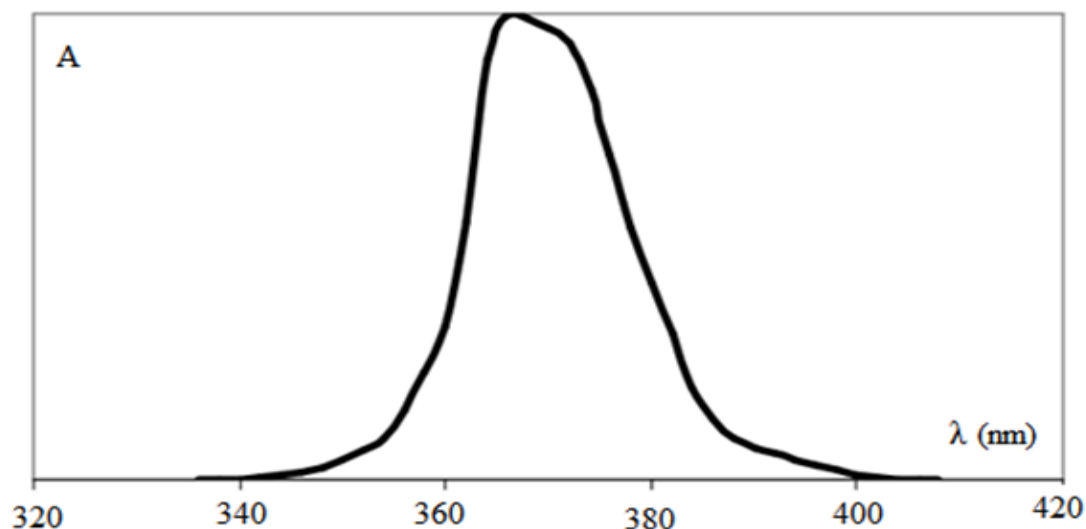
### II.2.2 Photocatalyseur

L'oxyde de zinc (ZnO) utilisé dans cette étude est un produit commercialisé par la société Merck de pureté 99 %, de taille comprise entre 0,1 et 4 μm et de surface spécifique S<sub>BET</sub> d'environ 9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

La méthode de la réflectance diffuse a été utilisée pour déterminer le gap. Ce dernier a été évalué à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) fonctionnant dans la gamme (190-1100 nm), équipé d'une sphère d'intégration PTFE est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine (300-700 nm). La bande interdite (E<sub>g</sub>) de cet oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe (αhν)<sup>n</sup> en fonction de l'énergie du photon incident (hν); la valeur de n = 2 correspond à la transition directe.

### II.2.3 Sources d'irradiation

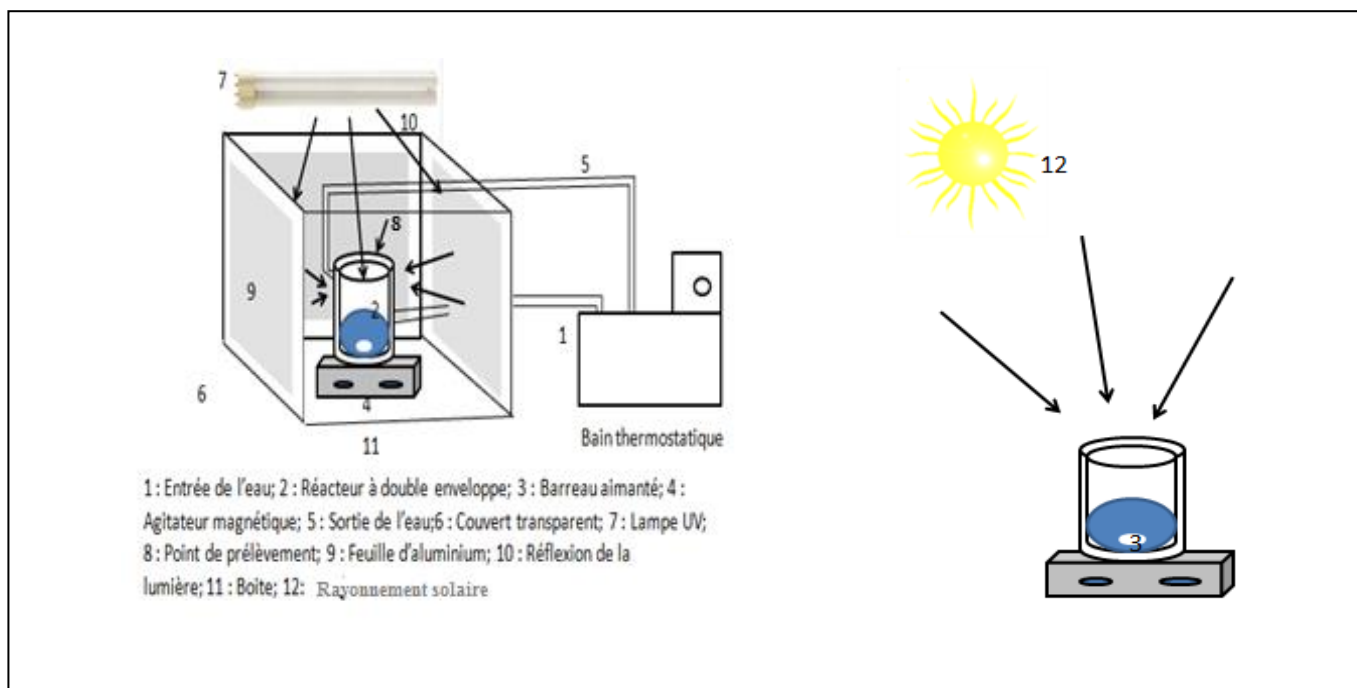
La dégradation photocatalytique du bisphénol A a été réalisée en présence de deux sources d'irradiation différentes à savoir le rayonnement naturel solaire et le rayonnement artificiel utilisant une lampe de type UV Philips PL-L 24 W/10/4P de 24 W de puissance avec un maximum d'émission à 365 nm. La figure II.2 représente la distribution spectrale de la lampe.



**Figure II.2 :** Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.

Cette lampe est montée sur un support orienté de manière à être parallèle au plan du réacteur. Le système est placé dans une enceinte de protection afin d'éviter la perte des rayonnements UV.

Tous les essais de photocatalyse ont été réalisés dans un réacteur à double paroi (en pyrex) de capacité égale à 500 ml, placé dans une boîte où les faces intérieures de cette dernière sont recouvertes par des feuilles d'aluminium afin d'assurer la bonne propagation de la lumière dans tous les sens autour du réacteur. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique quant à la température, elle est maintenue grâce à un bain thermostatique (figure II.3).



**Figure II.3 :** Dispositif expérimental

## II.2.4. Procédure expérimentale

### II.2.4.1. Préparation des solutions aqueuses du bisphénol A

Toutes les solutions du BPA sont obtenues par dilution à partir d'une solution mère de 0.1 g. L<sup>-1</sup>. Cette concentration est inférieure à la limite de solubilité généralement admise pour le polluant choisi. Cette solution mère est stockée à l'obscurité, par dissolution sous agitation magnétique, pendant 24h, du soluté dans l'eau distillée. Elle est renouvelée tous les mois.

### II.2.4.2. Photodégradation

- Procédé UV/ZnO

Toutes les expériences ont été réalisées sous lumière solaire ou artificielle en utilisant le dispositif décrit précédemment. Une quantité requise de semi-conducteur a été rajoutée à des solutions aqueuses du BPA. Le mélange est soumis à une agitation magnétique toute la nuit dans le noir afin d'assurer d'une part une dispersion du catalyseur et d'autre part d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Des prélèvements ont été effectués dans le but de déterminer le taux d'adsorption du BPA par le semi-conducteur. Ensuite des échantillons ont été prélevés après irradiation dans un intervalle de temps régulier au niveau du réacteur, centrifugés à 3000 tr min<sup>-1</sup> et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

- Procédé UV/ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Toutes les expériences ont été effectuées selon le même protocole que celui décrit précédemment, en ajoutant le peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations. La concentration en BPA, en catalyseur et pH de la solution ont été fixés à 20 mg.L<sup>-1</sup>, 0.2 g.L<sup>-1</sup> et pH libre respectivement.

## II.2.5. Techniques analytiques

### II.2.5.1 Structure du catalyseur

La morphologie de surface du catalyseur a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est un microscope de type JEOL JSM 6360. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type PAN alytical X'Pert-Pro MPD PW3040/60 XRD.

### II.2.5.2. Zétamétrie- pH (IEP)

La valeur du pH isoélectrique (pH<sub>IEP</sub>) a été déterminée à l'aide d'un Zétamètre, modèle Zetasizer Nano-ZS selon le protocole d'**Olgun et Atar (2009)** (Annexe I).

### II.2.5.3. Analyse et quantification de la concentration du bisphénol A

La méthode d'analyse utilisée dans notre étude est la spectrophotométrie UV-visible. L'évolution de la concentration du BPA en fonction du temps et l'enregistrement des spectres d'absorption ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau de type SPECORD 210 PLUS couplé à un logiciel d'acquisition Win Aspect Plus. L'analyse

des concentrations résiduelles du polluant a été suivie par un défilement des spectres à des longueurs d'onde variant entre 200 et 400 nm. La courbe d'étalonnage est représentée en Annexe II.

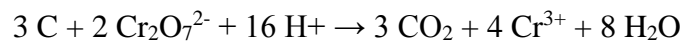
#### *II.2.5.4 Mesure de pH*

Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Hanwa. Le pH de la solution est ajusté par ajout d'une solution de HCl (0,1 N) ou de NaOH (0,1 N).

#### *II.2.5.5 Demande chimique en oxygène (DCO)*

La Demande Chimique en Oxygène correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques par les oxydants chimiques forts. Cette méthode est souvent utilisée dans les laboratoires municipaux et industriels pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires.

Afin de vérifier si le polluant organique subit une minéralisation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. Cette quantité est exprimée en mg d'O<sub>2</sub> par litre d'échantillon. La DCO se mesure en oxydant la matière organique au moyen de bichromate de potassium en excès ; l'équation bilan de la réaction est illustrée ci-dessous :



L'analyse a été effectuée par un DCO-mètre modèle Hach DRB 200-1, dont le mode opératoire est décrit en Annexe III.

**CHAPITRE III**

**RESULTATS EXPERIMENTAUX ET  
DISCUSSION**

## CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### III.1 Introduction

Afin d'examiner l'efficacité des procédés photocatalytiques utilisant une source d'irradiation naturelle (solaire) ou artificielle (lampe UV), une étude comparative a été réalisée. La dégradation photocatalytique s'est portée sur un polluant émergent à savoir le bisphénol A comme produit industriel.

Après avoir décrit au chapitre précédent les moyens expérimentaux mis en œuvre, les résultats de la caractérisation du photocatalyseur ainsi que ceux de la dégradation du polluant choisi par le biais du procédé appliqué seront présentés dans ce chapitre, en optimisant les différents paramètres mis en jeu (quantité de catalyseur utilisé, concentration en polluant et pH de la solution).

### III.2. Caractérisation du photocatalyseur

Les principales caractéristiques physicochimiques du photocatalyseur utilisé dans cette étude sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible du solide, par réflectance diffuse, diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.2.1 Propriétés optiques de ZnO

La valeur de la largeur de la bande interdite ( $E_{\text{gap}}$ ) de ZnO déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ , ( $h\nu$  énergie incidente, coefficient d'absorption optique et  $n = 2$ ) (Figure III. 1 ) est égale à  $3,2 \pm 0,02$  eV.

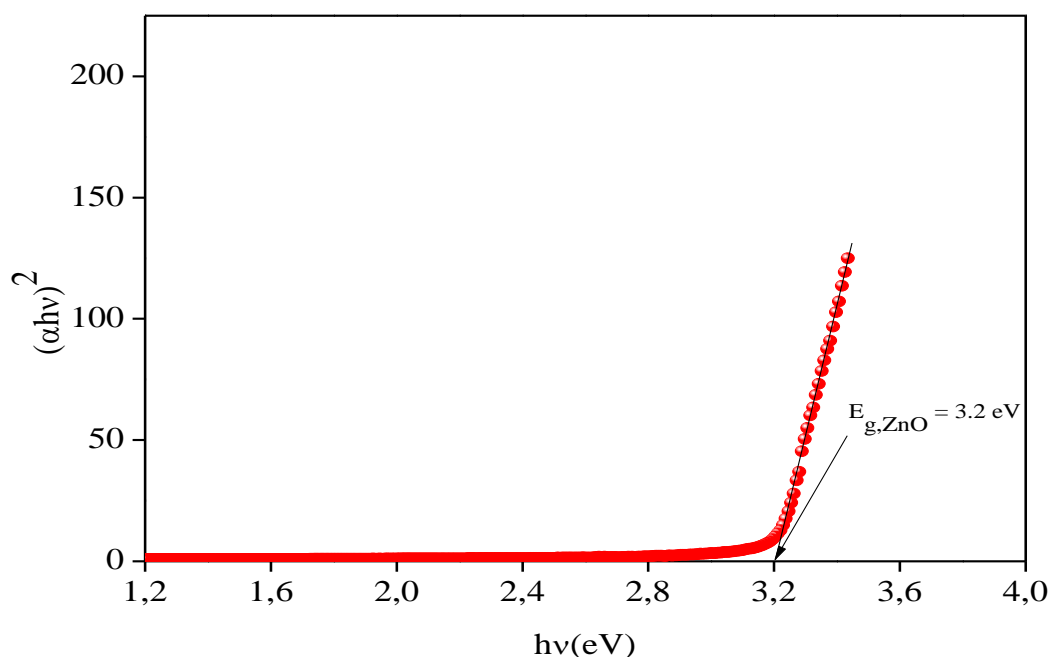


Figure III.1 : Transition optique directe de ZnO.

Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par **Hariharan et al., (2009)**.

### III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau, ainsi que leurs proportions relatives et les tailles de leurs domaines cohérents de diffraction. L'échantillon a été broyé dans un mortier, déposé et immobilisé sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse. L'appareil utilisé est équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K d'une longueur d'onde  $\lambda$  égale à 1,5406 nm. Le balayage a été effectué à  $5^\circ$  avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas. L'identification des pics s'est faite à l'aide du logiciel Xpovder et la base de données PDF2. Le diffractogramme de ZnO est représenté sur la figure III.2.

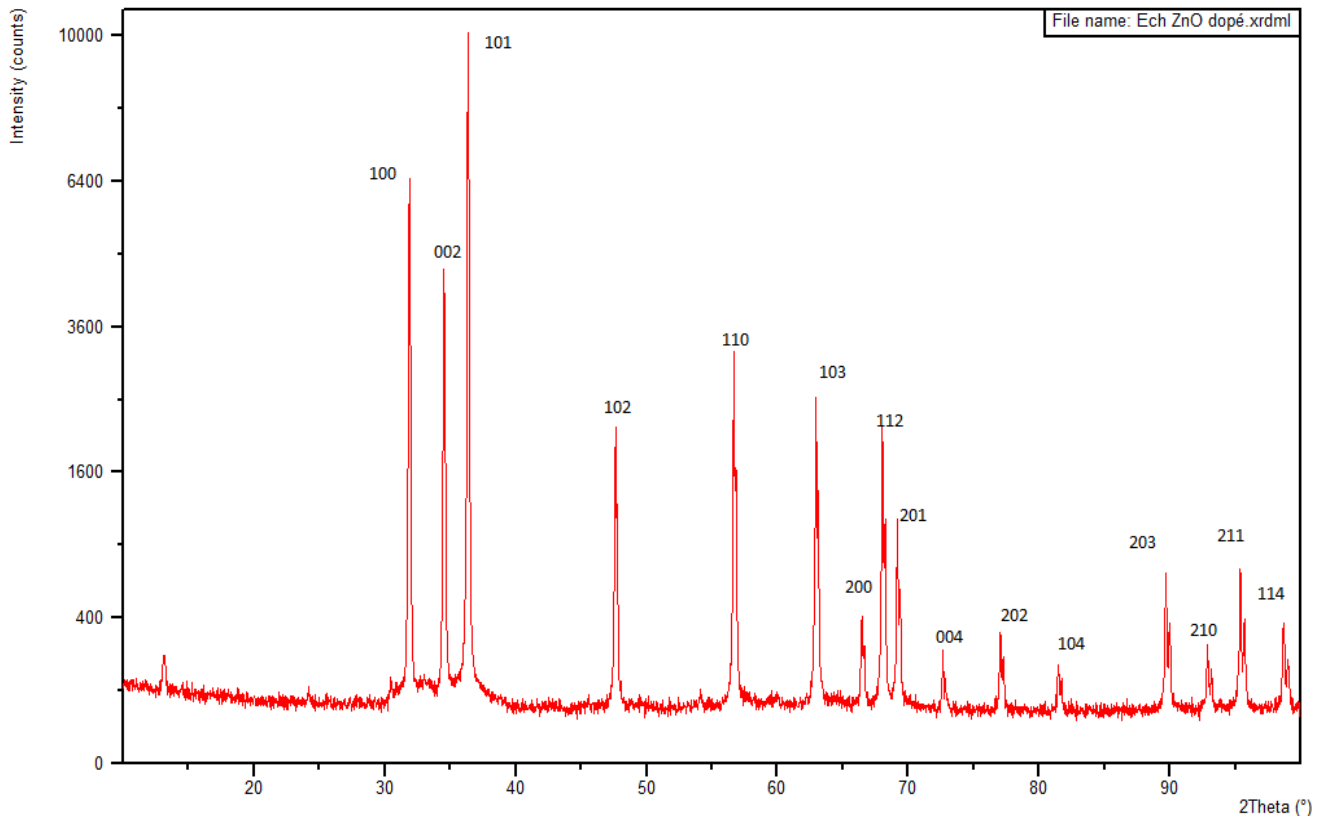


Figure III.2 : Spectre de diffraction-RX de ZnO.

Les pics apparaissant à  $32,1^\circ$ ,  $34,7^\circ$  et  $36,5^\circ$ , correspondent à la structure hexagonale wurtzite dont les constantes de réseau sont:  $a = 0,32$  nm et  $c = 0,52$  nm selon les fichiers ASTM standards.

### III.2.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

L'échantillon est élaboré sous forme de pastille par voie sèche à l'aide d'une presse mécanique. La pastille est ensuite frittée dans un four à une température de  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h et enfin métallisée à l'aide d'un pulvérisateur. L'observation au MEB (Figure III. 3) révèle l'existence d'une structure poreuse dans la surface du catalyseur.

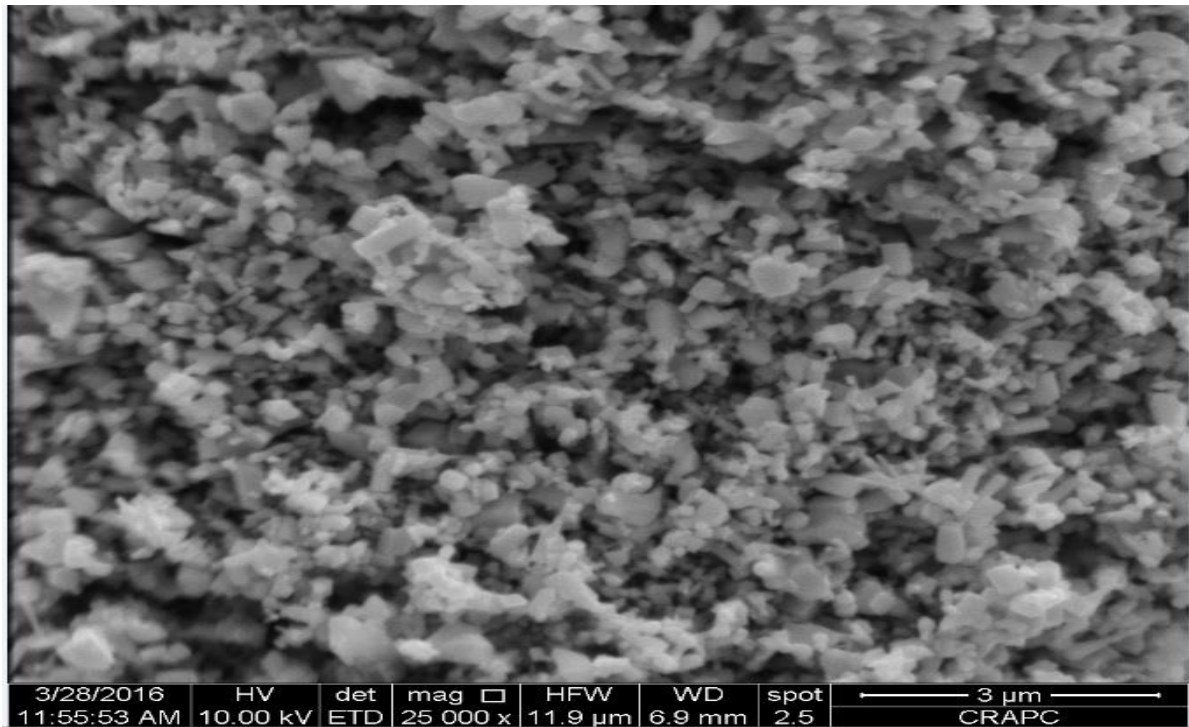


Figure III.3 : Micrographie des grains de ZnO (MEB)

### III.2.4 pH isoélectrique ( $pH_{IEP}$ )

Le tracé du potentiel Zeta en fonction du pH initial (figure III.4) permet d'évaluer le  $pH_{IEP}$ . Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de l'abscisse à l'origine correspond au  $pH_{IEP}$  du catalyseur. La valeur obtenue de ce paramètre égale à 9.2 est similaire à celle trouvée par **Brunelle (1978)**.

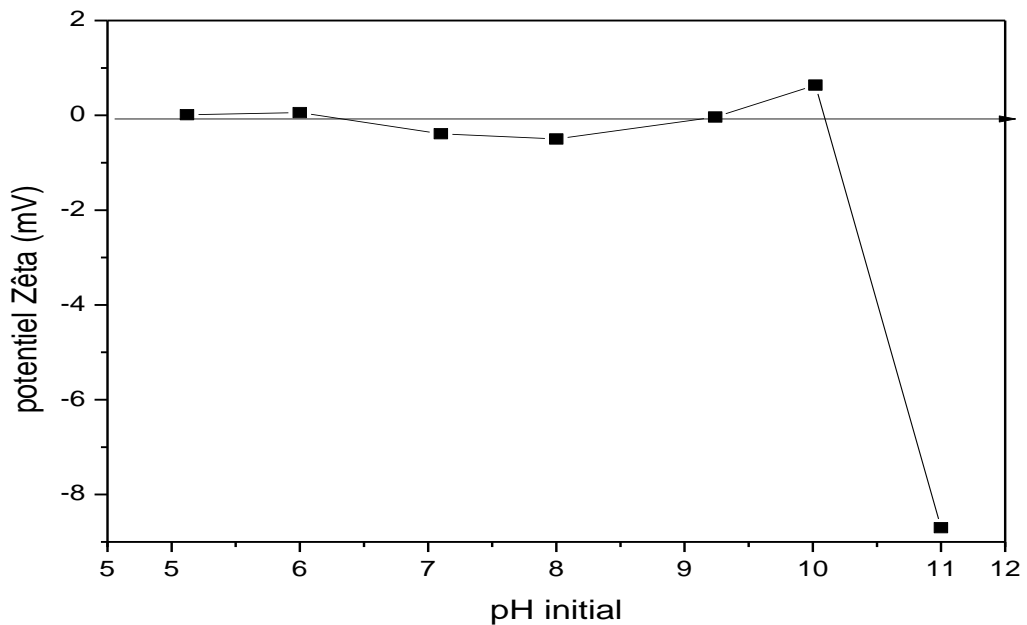


Figure III.4 : Détermination du pH isoélectrique du ZnO

### III.3 Etude de la photodégradation du bisphénol A

Les polluants émergents présents dans différents compartiments environnementaux sont des produits toxiques et non biodégradables. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un perturbateur endocrinien à savoir le bisphénol A.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la dégradation du bisphénol A par photocatalyse hétérogène en présence de l'oxyde de zinc (ZnO). Ce traitement photocatalytique est mis en œuvre sous deux sources d'irradiation différentes, la lumière solaire naturelle à l'Université des Sciences et de la Technologie (USTHB) et la lumière Ultraviolette provenant d'une lampes de 24 W. Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation, nous nous sommes intéressés à l'effet de quelques paramètres à savoir :

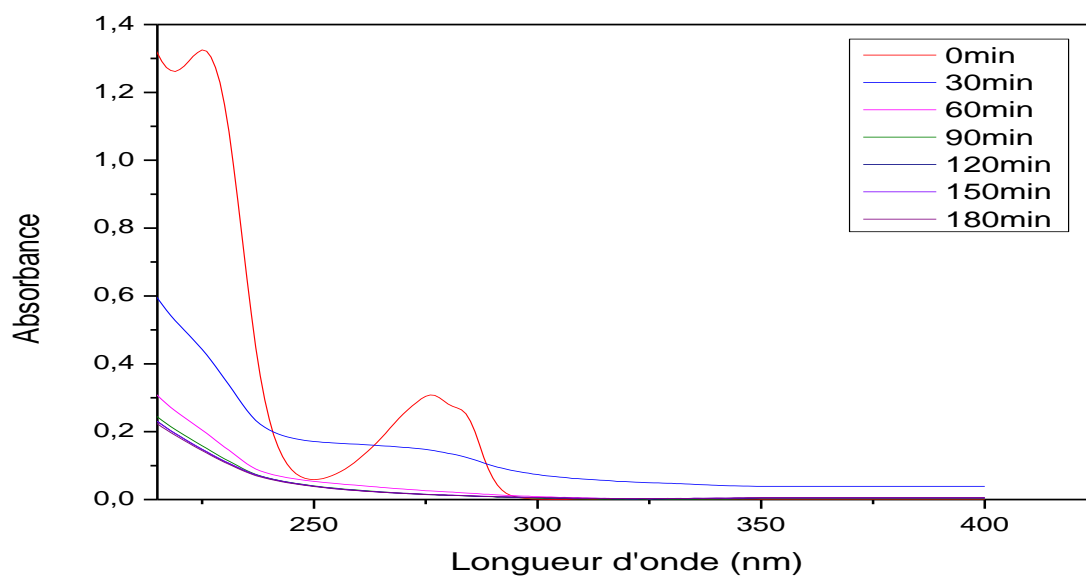
- La quantité de catalyseur.
- La concentration initiale en BPA.
- Le pH de la solution.

Cette étude a été précédée de tests préliminaires afin de déterminer le procédé le plus performant parmi ceux intervenant dans la photocatalyse comme l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse proprement dite. L'effet, de la puissance de la source lumineuse a été également examiné.

#### III.3.1. Essais préliminaires

##### III.3.1.1 Evolution spectrale du bisphénol A

La figure III.5 représente l'évolution spectrale d'une solution aqueuse de bisphénol A, lors de sa photo-oxydation par UV/ZnO.



**Figure III.5 :** Evolution spectrale du bisphénol A au cours de la photodégradation

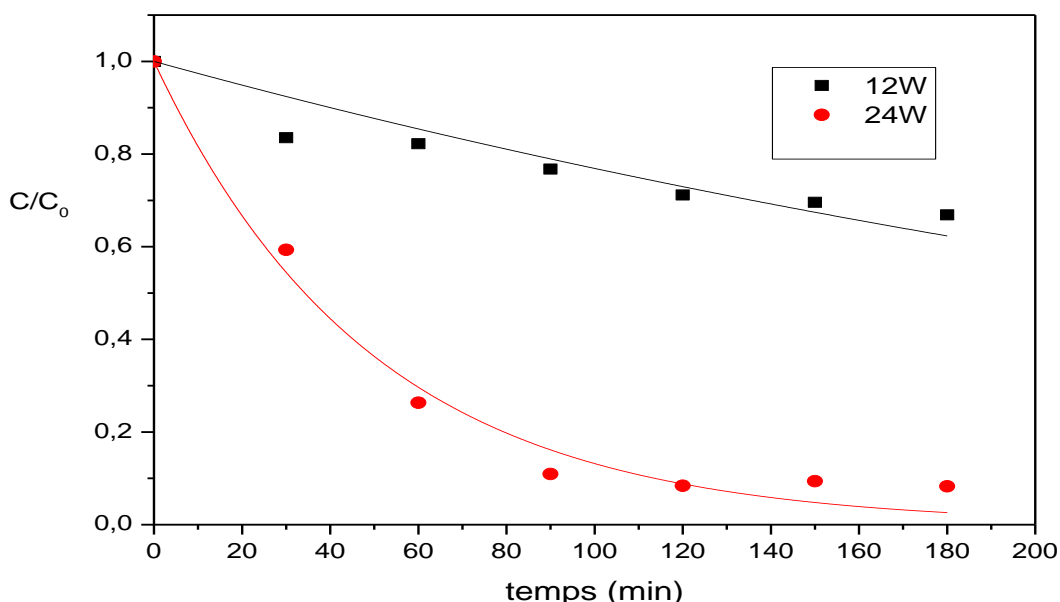
$$C_0 = 20\text{mg.L}^{-1} ; C_{\text{ZnO}} = 0.2\text{g.L}^{-1} ; \text{pH libre}$$

Il ressort de cette figure que le processus photocatalytique est lié à une disparition progressive des bandes d'absorption indiquant la destruction des bandes essentielles, caractérisant les transitions au niveau des cycles et des liaisons avec l'oxygène.

### III.3.1.2 Influence de la puissance de la source lumineuse

Deux lampes, émettant dans l'ultraviolet, de différentes puissances (12 et 24 W) ont été utilisées, afin d'étudier l'influence de la puissance lumineuse sur l'efficacité de la réaction photocatalytique. Les essais de la dégradation photocatalytique du BPA ont été effectués à pH libre, en maintenant une concentration initiale de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  en BPA et  $0.2 \text{ g.L}^{-1}$  en ZnO.

Les résultats représentés sur la figure III.6 montrent que la vitesse de dégradation, pour une puissance de 24 W est plus importante que pour une puissance de 12 W. Le taux de dégradation atteint au bout de 180 min est de 91.90 % pour une puissance de 24 W, alors qu'il n'est que de 31.14 % pour une puissance de 12 W. De ces résultats, la lampe de 24 W est choisie pour la suite de tous les essais expérimentaux.



**Figure III.6 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes puissances de la lampe.

$$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}, C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH libre.}$$

### III.3.1.3 Influence des différents procédés sur l'élimination du bisphénol A

Pour étudier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène en présence de ZnO, nous avons réalisé une étude comparative entre les différents procédés d'élimination du BPA: une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur qui intervient comme adsorbant sans aucun apport des photons, une photolyse où le polluant est mis en contact avec une source lumineuse en l'absence de catalyseur et une photocatalyse en présence du catalyseur et de la source de rayonnement U.V. (solaire ou lampe) dont les conditions opératoires sont données dans le tableau III.1:

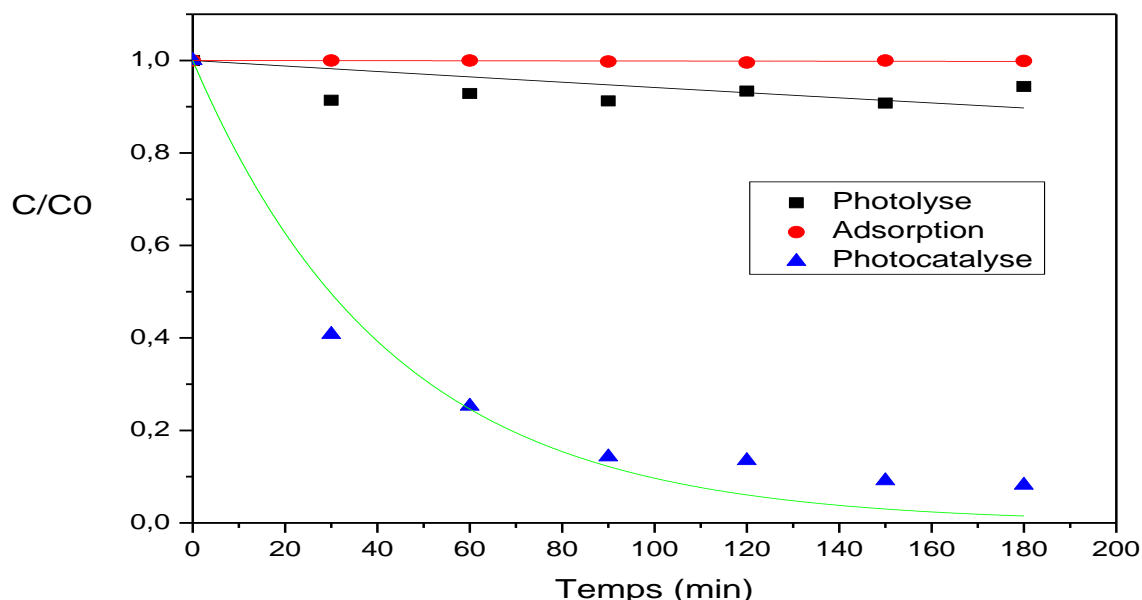
**Tableau III .1** : Conditions opératoires des différents procédés.

Concentration initiale en BPA ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	20
Concentration en catalyseur ( $\text{g.L}^{-1}$ )	0.2
pH libre	7.14

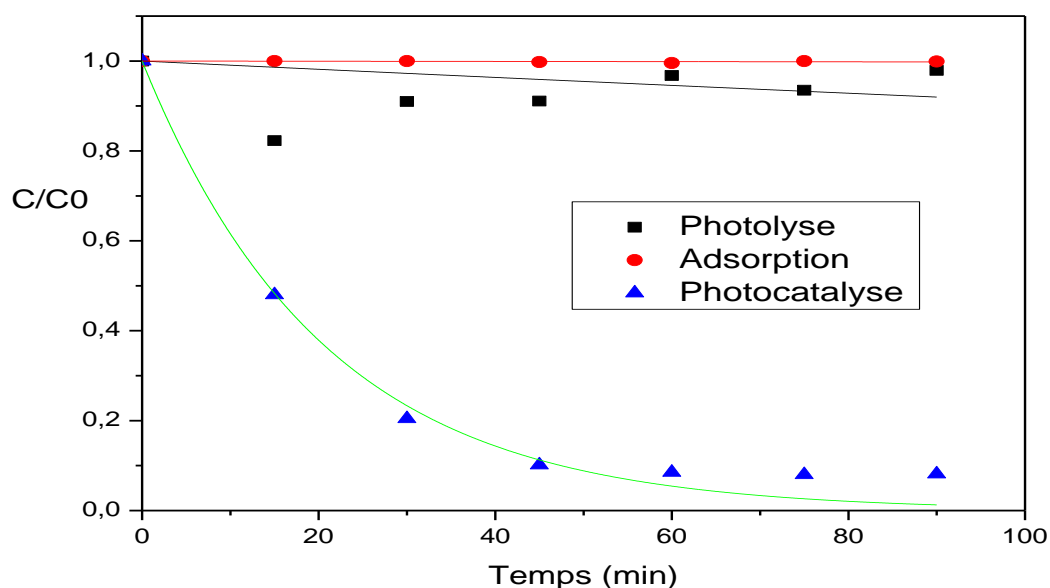
Les figures (III.7 et III.8) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite du BPA pour ces différents procédés. Nous constatons que lors de l'adsorption, qui est un phénomène physique, le BPA s'adsorbe très peu, le taux éliminé par ce procédé est inférieur à 1 %. La présence seule de la lumière UV qu'elle soit solaire ou artificielle, montre que le taux de dégradation du BPA est également négligeable. En effet, le taux obtenu est inférieur à 8 %. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par **Yong Tao et al., (2012)** qui ont montré qu'après 2 h de photolyse, l'élimination du bisphénol A n'est pas significative. Le taux d'élimination est inférieur à 5% sous une irradiation artificielle.

La photocatalyse, en présence d'oxyde de zinc et des radiations de source solaire ou artificielle, a permis d'augmenter considérablement le taux d'élimination du BPA (respectivement 92% et 86% après 90 min d'irradiation).

Les travaux de **De La Cruz et al. (2013)** sur la photocatalyse d'un produit pharmaceutique sous les deux sources d'irradiation artificielle et naturelle ont montré l'efficacité de la source solaire avec une élimination de 77% contre 71% pour la seconde source pendant 240 min de traitement.

**Figure III.7** : Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents procédés (ZnO/UV lampe).

$$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}, C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH libre.}$$



**Figure III.8 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents procédés (ZnO/UV solaire).

$$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}, C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}, \text{pH libre}$$

Ainsi, l'adsorption et la photolyse sont négligeables par rapport au processus de dégradation photocatalytique. Nous nous sommes donc intéressés à ce dernier procédé pour étudier la dégradation du bisphénol A.

### III.3.2. Etude paramétrique de la photodégradation du bisphénol A

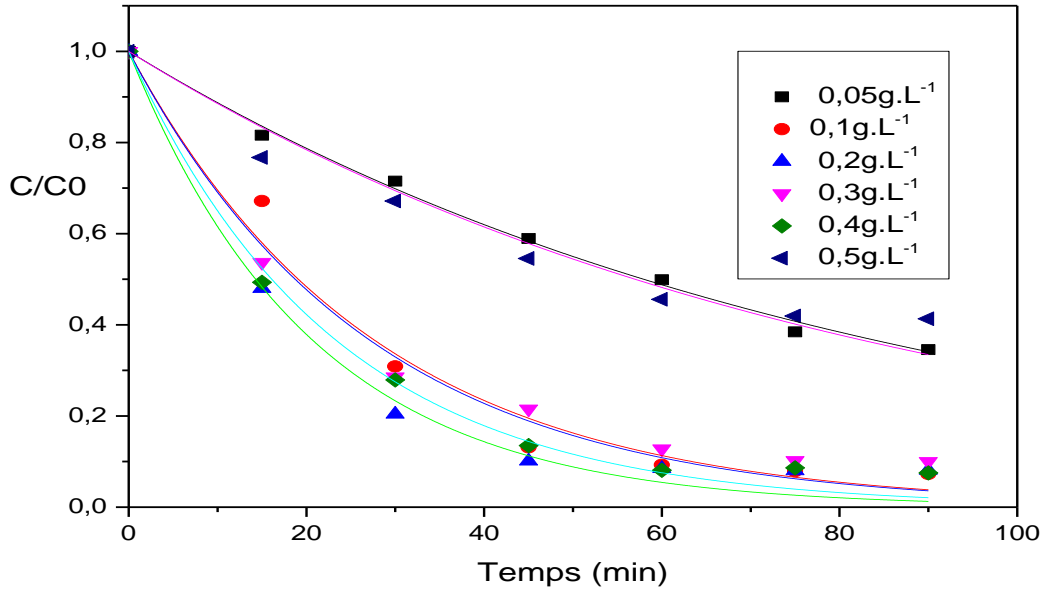
La dégradation du BPA a été étudiée en utilisant le ZnO commercial et deux sources de rayonnement ultraviolet différentes, solaire et lampe UV. Les différents paramètres influençant la photocatalyse ont été considérés afin de déterminer les conditions optimales de dégradation du BPA.

#### III.3.2.1. Influence de la concentration en catalyseur

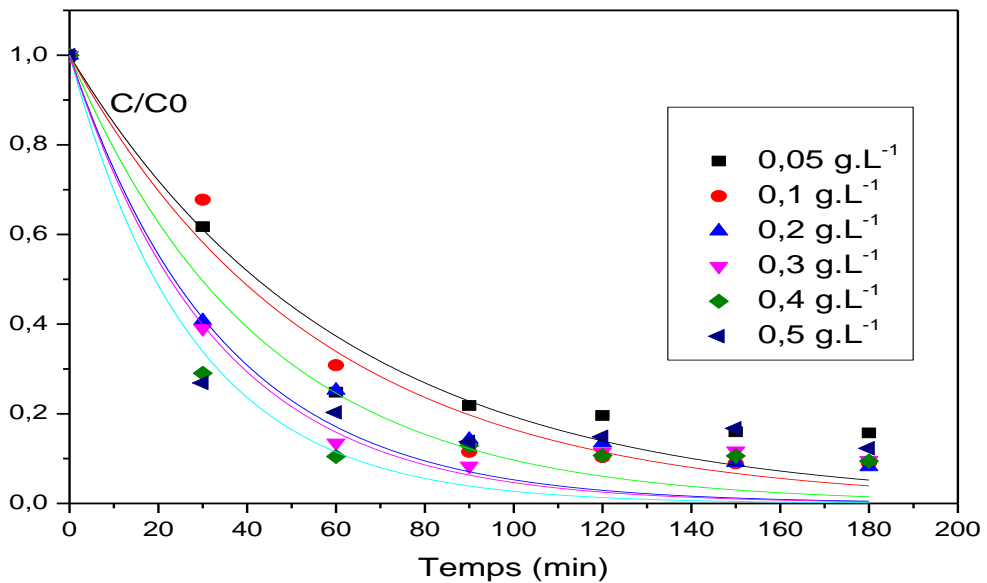
De nombreux travaux relatifs à la photocatalyse hétérogène (**Jasso-Salcedo et al., 2015, Zacharakis et al., 2012**), ont montré qu'il existe une concentration optimale en catalyseur pour l'élimination efficace d'un polluant. A cet effet, l'influence de ce paramètre sur la photodégradation du BPA a été examinée en utilisant des concentrations en ZnO variant de 0.05 à 0.5 g.L<sup>-1</sup> pour les deux sources d'irradiation. Les expériences ont été réalisées avec une solution de 20 mg.L<sup>-1</sup> de BPA à pH libre.

Les figures III.9 et III.10, représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite du BPA, montrent que l'effet de la concentration de ZnO sur l'élimination du bisphénol A est significatif, confirmant ainsi le rôle des sites actifs sur le processus photocatalytique et la dégradation du polluant organique. Avec les deux sources d'irradiation, la dégradation photocatalytique observée est importante. Elle augmente avec la dose de ZnO jusqu'à un maximum d'environ 92 % en utilisant 0.2 g.L<sup>-1</sup> de catalyseur sous irradiation artificielle et d'environ 93% en utilisant 0.1 g.L<sup>-1</sup> de catalyseur sous irradiation solaire. Au-delà de cette valeur, le taux de dégradation diminue avec une évolution assez faible des constantes de

vitesses. Ce comportement s'explique par le fait qu'au-delà de la concentration optimale de ZnO, ces particules causent un effet d'écran entre elles réduisant par conséquent la formation de radicaux hydroxyles, responsables de la réaction d'oxydation du polluant (Xekoukoulotakis et al., 2011).



**Figure III.9 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations de ZnO : ZnO/UV solaire.  
 $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  , pH libre.



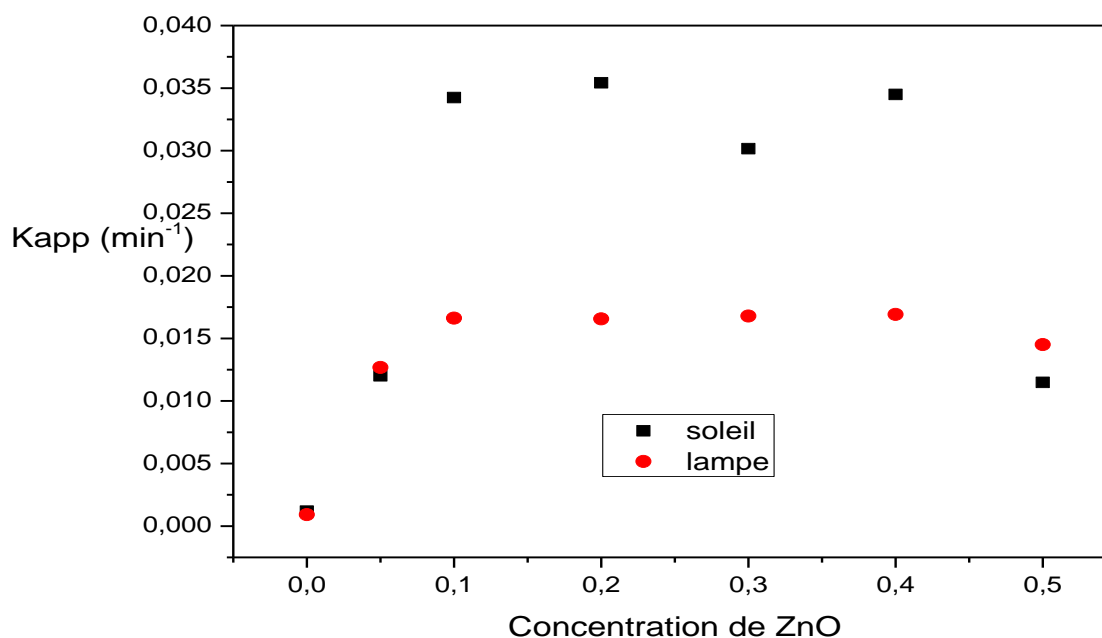
**Figure III. 10 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations de ZnO : ZnO/UV lampe.  
 $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  , pH libre

Pour des raisons économiques, une concentration de  $0.2 \text{ g.L}^{-1}$  a été choisie pour la suite des essais.

En outre, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la concentration du BPA avec une allure exponentielle suggérant une cinétique du pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques obtenues par régression linéaire à partir de la représentation mathématique  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps sont données dans le tableau III.2.

L'examen du tableau III.2 et de la figure III.11, révèle une légère évolution des constantes de vitesse dans le même sens que la concentration du catalyseur entre  $0.1$  et  $0.4 \text{ g.L}^{-1}$ , confirmant ainsi l'influence positive de l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface des particules de ZnO, sur le processus cinétique. Néanmoins pour une concentration en catalyseur supérieure à  $0.4 \text{ g.L}^{-1}$ , nous notons une diminution de cette constante, due à la saturation de l'absorption des photons ou à la perte de lumière par diffusion (*Ahmed et al., 2010*).

*Alahiane et al., 2012, Yong et al., 2012 et Koutantou et al., 2012* ont étudié la vitesse de réaction en fonction de la dose du catalyseur utilisé sous différentes conditions expérimentales. La dose du catalyseur optimale est trouvée dépendante de la configuration du réacteur, la nature du polluant organique, la concentration initiale du soluté, le type de catalyseur, de ses propriétés structurales (tailles des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption). Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la concentration maximale du catalyseur pour laquelle toutes les particules c'est-à-dire toute la surface exposée, sont totalement illuminées.



**Figure III.11** : Evolution de constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur pour les deux sources d'irradiation

$$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}, \text{ pH libre}$$

**Tableau III. 2 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en catalyseur.

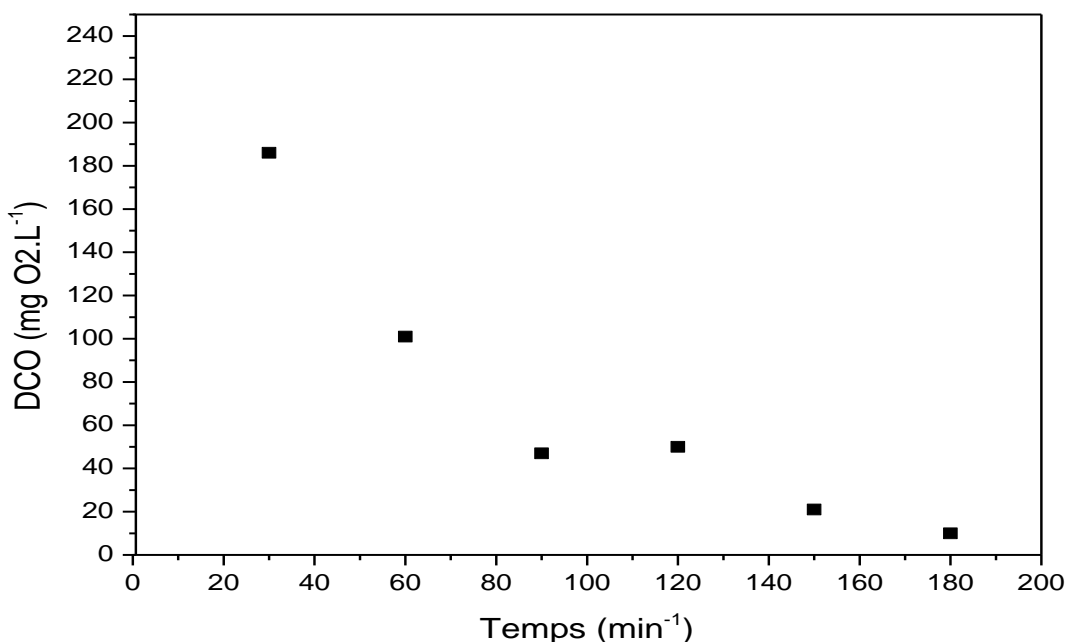
	$C_{ZnO}$ (g.L <sup>-1</sup> )	R %	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
U.V. lampe	0	8	0.00119	0.057	582.47	
	0.05	78.15	0.01268	0.25	54.66	0.942
	0.1	88.45	0,01662	0.215	41.70	0.975
	0.2	85.73	0,01656	0.395	41.85	0.987
	0.3	91.63	0.01678	0.406	41.3	0.957
	0.4	87.07	0.01692	0.4733	40.96	0.989
	0.5	86.25	0.0145	0.487	47.8	0.869
U.V. solaire	0	9	9.21.10-4	0.060	752.7	
	0.05	65.44	0,01201	0.245	57.71	0.996
	0.1	92.7	0,03425	0.438	20.23	0.981
	0.2	91.88	0,03543	0.694	19.56	0.986
	0.3	89.98	0,03016	0.617	22.98	0.984
	0.4	92.48	0,0345	0.676	20.09	0.991
	0.5	60	0,01148	0.316	60.37	0.953

La photocatalyse étant un phénomène de surface, il est évident que les paramètres cinétiques dépendent de la surface réelle exposée aux rayonnements. Le temps de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) montre que plus la concentration en catalyseur est importante, plus ( $t_{1/2}$ ) il diminue. Pour chaque concentration de catalyseur, les valeurs des constantes apparentes sont plus importantes sous rayonnement solaire. Pour une teneur de 0,2 g.L<sup>-1</sup> de ZnO, le taux d'abattement passe de 85.73% pour une exposition à la lampe UV à 92 % pour une exposition au soleil pour un temps de 90 min. Il en est de même pour les constantes de vitesse.

Dans le but de vérifier si le bisphénol A subit une minéralisation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) d'un mélange réactionnel en fonction du temps sous irradiation artificielle.

Les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été réalisées en parallèle avec les mesures d'absorbance UV (figure III.12) dans le but de confirmer la minéralisation de 20 mg.L<sup>-1</sup> de polluant en utilisant une dose de 0,2 g.L<sup>-1</sup> de ZnO.

Une minéralisation de 88.23% a été observée au bout de 180 min de traitement. Le taux de dégradation du bisphénol A sous irradiation artificielle est un peu plus important, il atteint 91.85%. Cette différence entre le taux de dégradation et de minéralisation est due probablement aux produits oxydables lors de la réaction photocatalytique.



**Figure III.12 :** Evolution de la DCO au cours de la photocatalyse du bisphénol A sous irradiation artificielle.

### III.3.2.2. Influence de la concentration initiale en bisphénol A

Cette partie a pour but d'examiner l'effet de la concentration initiale en bisphénol A sur l'efficacité du procédé photocatalytique sur ZnO. L'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en polluant, étant donné qu'une certaine quantité d'UV peut-être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par la surface du ZnO. Ceci peut conduire à une diminution de la photodégradation avec l'augmentation de la concentration en polluant.

Pour le système considéré, l'effet de ce paramètre est suivi pour des valeurs de concentrations initiales comprises entre 5 et 60 mg.L<sup>-1</sup>. L'oxydation photocatalytique du bisphénol A, a été évaluée en maintenant une dose en ZnO de 0.2 g.L<sup>-1</sup> à pH libre. Les essais ont été réalisés pour les deux sources de rayonnement.

Les figures (III.13 et III.14) représentent l'évolution de la concentration réduite en bisphénol A en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales sous irradiation artificielle et irradiation naturelle respectivement. Il ressort de ces figures et du tableau III.3 que la dégradation du bisphénol A est améliorée avec la diminution de la concentration en polluant et que la vitesse de dégradation est d'autant plus rapide lorsque la concentration en BPA diminue. Dans les conditions citées ci-dessus et pour 90 minutes de traitement, un taux de dégradation de l'ordre de 89% et 90 % a été atteint pour une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> en bisphénol A sous irradiation artificielle et naturelle respectivement, alors que pour une concentration de 60 mg.L<sup>-1</sup>, le taux de dégradation atteint seulement 48.87% en présence de la lampe UV et de 56.46% en présence de rayonnement solaire.

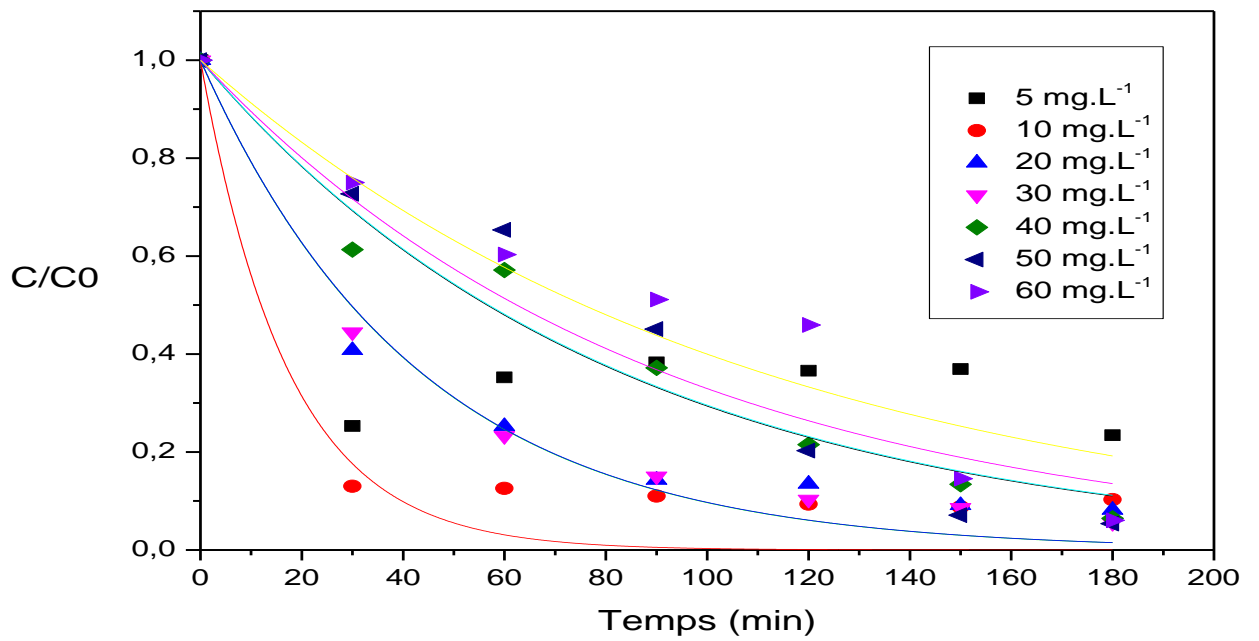


Figure III.13 : Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations initiales pour le système ZnO/UV lampe

$C_{ZnO} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$  , pH libre

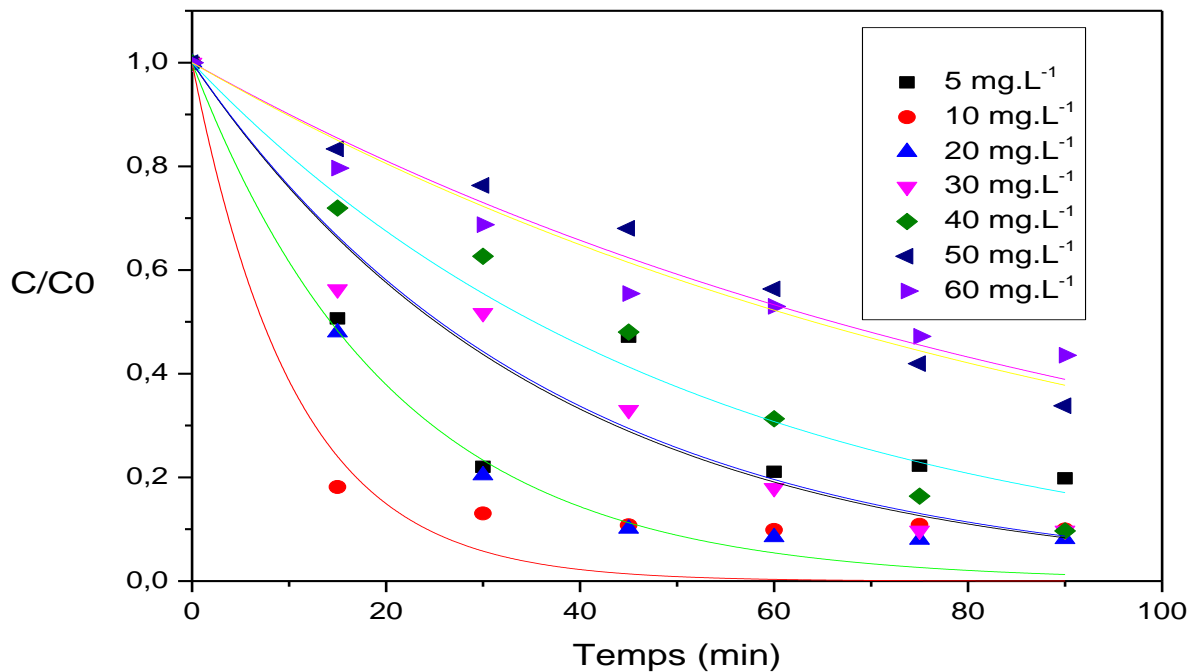
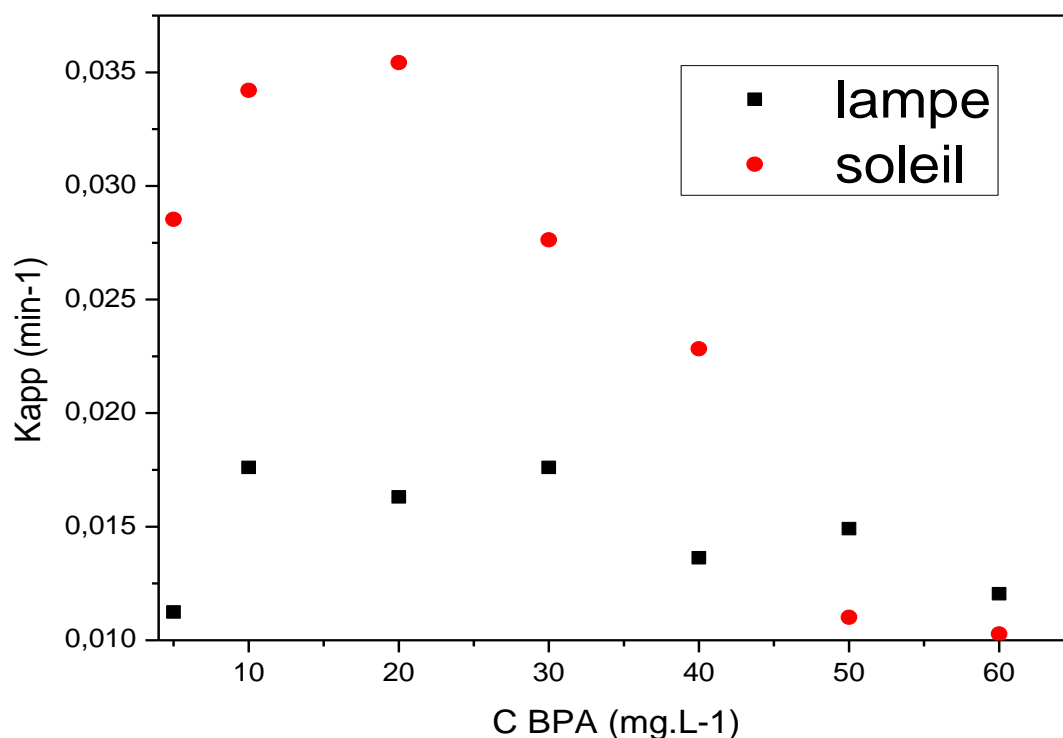


Figure III.14 : Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations initiales pour le système ZnO/UV solaire

$C_{ZnO} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$  , pH libre

La figure III.15 représentant l'évolution de la constante apparente pour différentes concentrations en polluant, montre que la constante  $K_{APP}$  augmente légèrement pour les faibles concentrations puis diminue avec la hausse de la concentration ( $C_0$ ) en BPA sous irradiation solaire. Ceci est dû au fait que la photodégradation des polluants organiques ne forme pas instantanément du  $CO_2$ , mais il y a formation de produits intermédiaires ayant une durée de vie plus ou moins longue. En effet, ces derniers sont d'autant plus nombreux que la concentration en polluant est élevée. Ainsi, ils peuvent interférer dans le processus et ralentir ainsi la vitesse d'élimination de ce polluant. Par contre, sous irradiation artificielle l'effet de la concentration initiale sur la constante de vitesse est peu significatif. Nous remarquons également que la vitesse initiale de dégradation  $r_0$  croît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat s'explique par le fait qu'initialement le polluant se trouve seul dans la solution et par conséquent la surface du catalyseur est totalement recouverte; il n'y a donc pas de compétition entre ce dernier et les produits de dégradation qui se forment après un certain temps.



**Figure III.15** : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale du bisphénol A pour les deux sources d'irradiation.

$$C_{ZnO} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}, \text{ pH libre}$$

**Tableau III. 3 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en polluant.

	<b>C<sub>BPA</sub></b> <b>(g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>R %</b>	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>r<sub>0</sub></b> <b>(mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub></b> <b>(min)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>U.V. lampe</b>	<b>0</b>	8	0.00119	0.057	582.47	--
	<b>5</b>	76.58	0,00881	0.124	78.67	
	<b>10</b>	88.98	0,01761	0.29	120.33	0.928
	<b>20</b>	85.73	0,01631	0.395	126.02	0.966
	<b>30</b>	84.94	0,01761	0.555	114.19	0.985
	<b>40</b>	62.83	0,01363	0.515	151.34	0.970
	<b>50</b>	54.90	0,01491	0.455	130.53	0.935
	<b>60</b>	48.88	0,01205	0.500	180.93	0.921
<b>U.V. solaire</b>	<b>0</b>	9	9.21.10 <sup>-4</sup>	0.060	752.7	--
	<b>5</b>	80.19	0,02155	0.016	43.32	0.754
	<b>10</b>	90	0,03421	0.545	20.26	0.928
	<b>20</b>	91.88	0,03543	0.6936	19.56	0.986
	<b>30</b>	90.26	0,02763	0.874	25.08	0.970
	<b>40</b>	90.32	0,02283	0.748	30.36	0.967
	<b>50</b>	66.19	0,01101	0.555	62.95	0.970
	<b>60</b>	56.46	0,01028	0.814	67.42	0.951

### III.3.2.3. Influence du pH de la solution

Les charges de surface de la plupart des oxydes des semi-conducteurs sont affectées par la concentration des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> contenus dans l'eau, ce qui pourrait induire des sites superficiels, disponibles pour des activités potentielles d'adsorption et photocatalytique. Par conséquent, le pH est l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité de la dégradation des composés organiques dans les processus hétérogènes d'oxydation. En effet, selon le pH, la surface du catalyseur peut-être chargée positivement, négativement ou neutre. Pour ZnO, le pH isoélectrique (pH<sub>IEP</sub>) est de 9.2. En milieu aqueux et à pH < pH<sub>IEP</sub> la surface de ZnO est chargée positivement, alors que pour un pH > pH<sub>IEP</sub>, elle est chargée négativement.

L'influence de ce facteur sur l'efficacité photocatalytique du bisphénol A, a été examinée sur une gamme de pH variant entre 4 et 12 avec une concentration initiale en polluant de 20 mg.L<sup>-1</sup> et une dose en catalyseur de 0.2 g.L<sup>-1</sup>.

Les figures III.16 et III.17 représentent l'évolution de la concentration réduite en bisphénol A en fonction du temps pour différents pH sous irradiation artificielle et irradiation naturelle respectivement. L'examen de ces figures montre que la photodégradation est faible à pH acide (pH = 4) et qu'elle augmente rapidement avec la hausse du pH. En outre, le taux de dégradation optimal (92 %) est obtenu à pH libre et ce pour les deux sources d'irradiation.

Ceci est rentable d'un point de vue économique car il n'est pas nécessaire d'utiliser des acides ou des bases lors du traitement. Par ailleurs, pour des pH > pH<sub>IEP</sub>, nous constatons une diminution du taux de dégradation ; à pH =12 le taux de dégradation n'est que de 34% et de 40 % sous irradiation artificielle et naturelle respectivement. Dans cette gamme de pH, une augmentation de la concentration en OH<sup>-</sup> dans le système entraîne des forces de répulsion

coulombienne entre la surface chargée négativement du catalyseur et les ions hydroxyles. En outre, cette répulsion peut empêcher la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

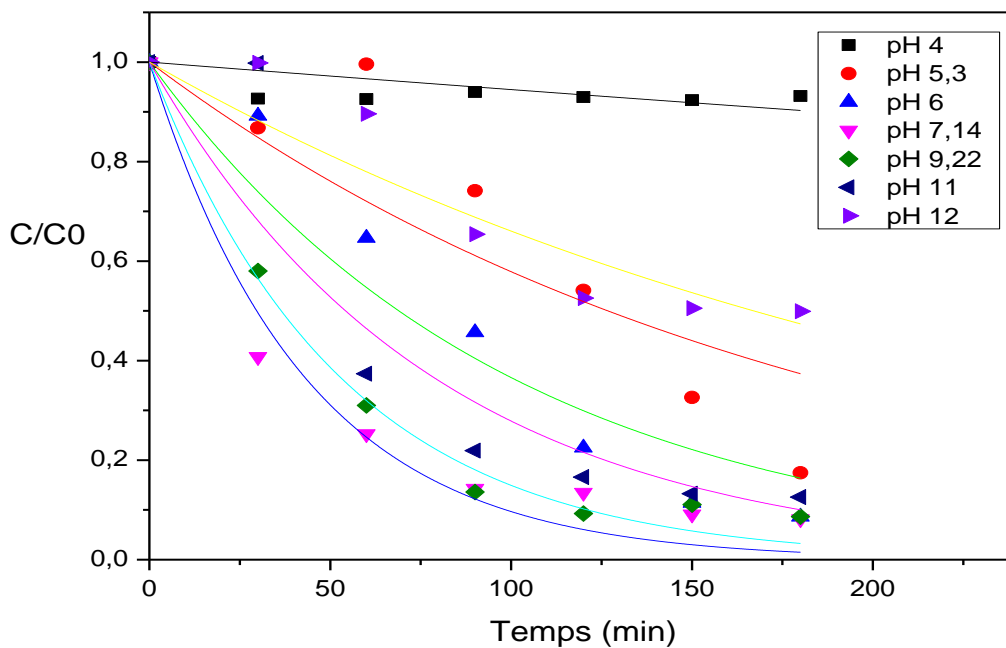


Figure III.16 : Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents pH pour le système ZnO/UV lampe.  
 $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  ,  $C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$

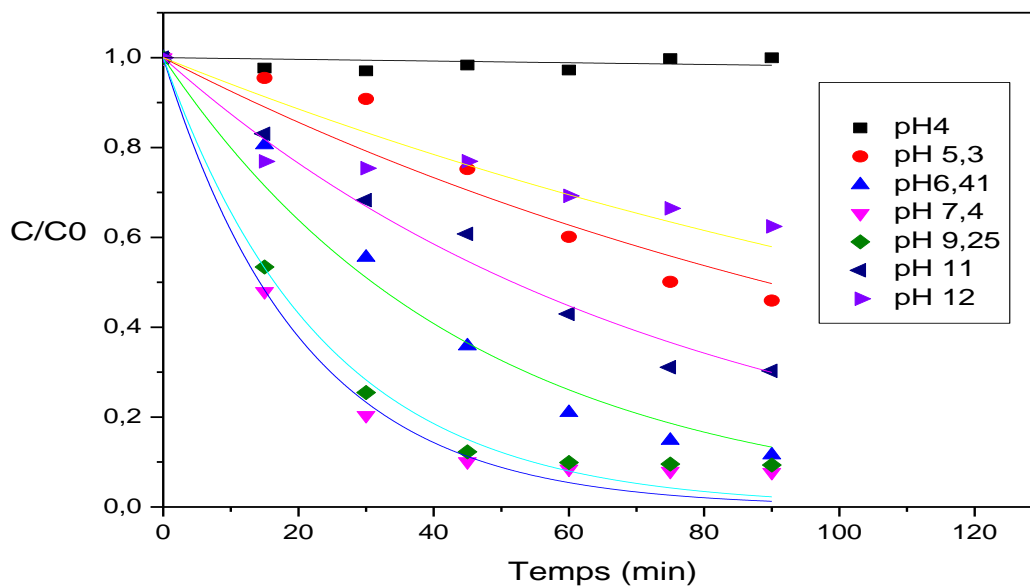


Figure III.17 : Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différents pH pour le système ZnO/UV solaire.  
 $C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$  ,  $C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$

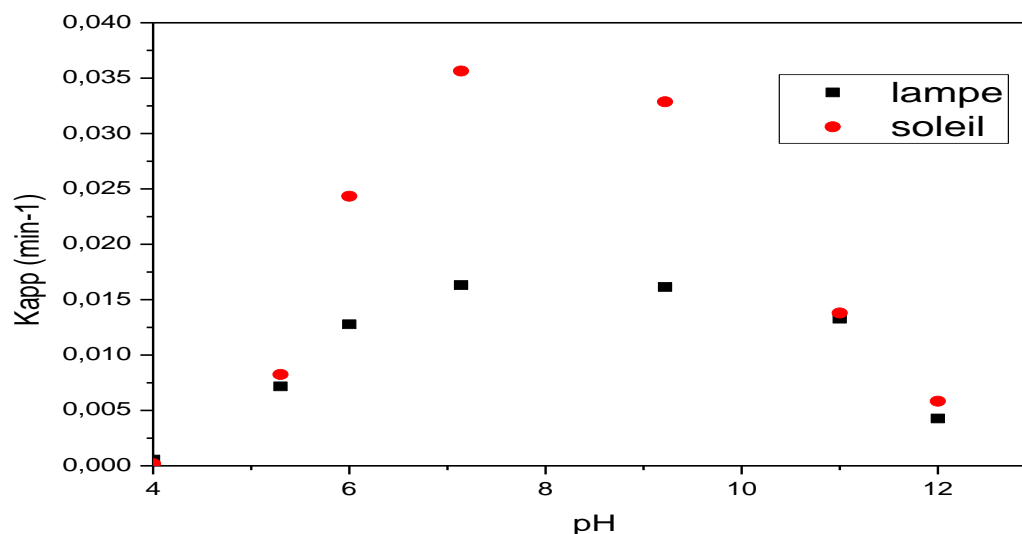
Les valeurs des constantes de vitesse, des vitesses initiales de réaction et des temps de demi-réaction pour les deux sources d'irradiation sont consignées dans le tableau III.4.

Il ressort de ce tableau qu'à pH légèrement acide ou basique la dégradation est importante, par contre dans un milieu fortement basique la dégradation diminue. Il en est de même pour les constantes de vitesse. En outre, la photocatalyse hétérogène du bisphénol A sous les deux sources de rayonnement montre une importante dégradation sous une irradiation naturelle (soleil) comme le confirment les valeurs de la constante de vitesse apparente où elles sont plus importantes ainsi que pour le temps de demi-réaction qui est beaucoup plus court.

**Tableau III.4 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour différents pH.

	<b>pH</b>	<b>R %</b>	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>r<sub>0</sub> (mg.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (min)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>U.V. lampe</b>	<b>4</b>	7	5,60455E-4	0.049	1236.7	--
	<b>5.3</b>	45	0,00717	0.088	96.67	0.7709
	<b>6</b>	91.37	0,01277	0.072	54.28	0.9283
	<b>Libre</b>	91.85	0,01631	0.395	42.49	0.9661
	<b>9.22</b>	91.33	0,01615	0.28	42.91	0.9886
	<b>11</b>	87.43	0,01328	0.208	52.19	0.8718
	<b>12</b>	34	0,00427	0.034	162.32	0.8876
<b>U.V. solaire</b>	<b>4</b>	3	1,90418E-4	0.0156	3648.1	--
	<b>5.3</b>	54.08	0,00825	0.0606	84.01	0.915
	<b>6.41</b>	88.45	0,02434	0.129	24.47	0.9792
	<b>Libre</b>	92.25	0,03564	0.347	19.44	0.9874
	<b>9.25</b>	90.66	0,03287	0.3106	21.08	0.9861
	<b>11</b>	62	0,0138	0.226	50.22	0.982
	<b>12</b>	40	0,00583	0.308	118.89	0.6643

La figure III.18 représentant les constantes apparentes de vitesse pour différents pH et pour les deux sources d'irradiation confirme l'avantage du rayonnement solaire sur le traitement photocatalytique du bisphénol A. En effet à pH libre la valeur de la constante apparente est deux fois plus importante, elle passe 0.01631 min<sup>-1</sup> sous irradiation artificielle à 0.03564 min<sup>-1</sup> sous irradiation solaire.



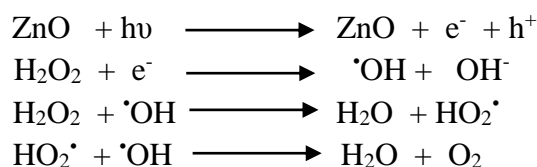
**Figure III.18 :** Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents pH pour les deux sources d'irradiation.

$$C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}, C_{\text{ZnO}} = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$$

#### III.3.2.4 Influence de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$

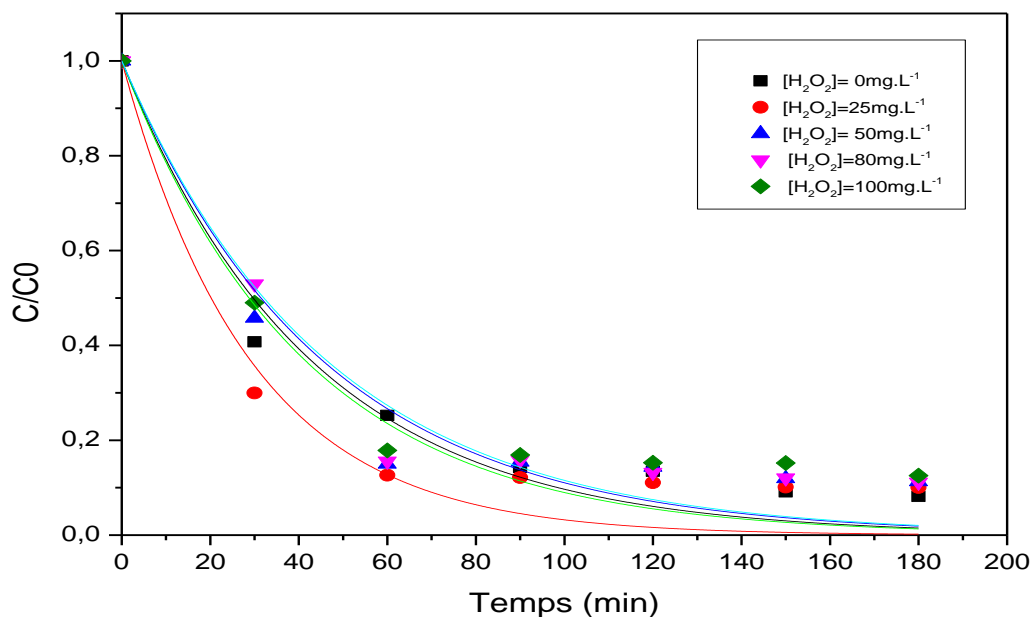
Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est un oxydant important, son introduction dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des composés organiques grâce à son pouvoir oxydant et son caractère de dissociation en radicaux hydroxyles. La dégradation photocatalytique du BPA sous irradiation artificielle (lampe UV) a été étudiée à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (25, 50, 80 et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) tout en maintenant les conditions expérimentales constantes : concentration initiale du BPA de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  ; concentration du ZnO de  $0.2 \text{ g.L}^{-1}$  et pH libre.

Il ressort des résultats représentés sur la Figure III. 19 que le taux de dégradation du BPA, augmente avec l'élévation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, ce taux est de 87.35 % en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration égale à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , alors qu'il n'est que 74.74 % en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour un temps d'irradiation de 60 min. Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison d'électron-trou et également à la production de plus de radicaux  $\cdot\text{OH}$  dans le milieu. Ce phénomène peut être expliqué par les réactions suivantes (Safari et al., 2015) :



Par ailleurs, pour des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  supérieures à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , nous observons une diminution de ce taux.

En outre, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la concentration du BPA avec une allure exponentielle suggérant une cinétique du pseudo-premier ordre; démontrant de ce fait, le rôle positif joué par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figure III.19 :** Evolution temporelle de la concentration réduite du bisphénol A pour différentes concentrations de  $H_2O_2$  pour le système ZnO/UV lampe.  
 $C_0= 20 \text{ mg.L}^{-1}$  ,  $C_{ZnO}= 0.2 \text{ g.L}^{-1}$  , pH libre

Les résultats de la cinétique de dégradation du BPA rassemblés dans le tableau III.5 montrent une diminution de la constante apparente de vitesse avec l’augmentation de la concentration de  $H_2O_2$ . Ceci peut-être dû à la recombinaison des radicaux  $\bullet OH$ , à la réaction entre eux et l’excès de  $H_2O_2$ .

En général, il est rapporté que le rôle du  $H_2O_2$  dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques est encore peu clair et a des effets positifs ou négatifs selon les propriétés du rayonnement (c.-à-d. longueur d'onde et intensité), le pH de la solution, les propriétés physicochimiques du contaminant, le type du catalyseur et de l'oxydant. Il est donc nécessaire de considérer tous ces paramètres dans un système  $H_2O_2$ /polluant/ photocatalyseur (Coleman et al., 2007)

**Tableau III. 5 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et temps de demi-réaction pour différents concentration du  $H_2O_2$  en présence de UV lampe.

Concentration de $H_2O_2$ (mg.L <sup>-1</sup> )	R %	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$r_0$ (mg.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
0	74.74	0,01631	0.395	42.49	0.966
25	87.35	0,01675	0.467	41.38	0.944
50	85.00	0,01527	0.366	45.39	0.945
80	84.40	0,01527	0.313	45.39	0.952
100	82.14	0,01425	0.34	48.64	0.935

### III.3.3 Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus approprié pour décrire les cinétiques de dégradation de nombreuses molécules organiques (Michael et al., 2012).

La cinétique de la photodégradation est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse donnée par l'équation I.3

La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation des procédés de traitement photocatalytiques d'effluents contenant des composés qui présentent une résistance aux traitements classiques. Les constantes de vitesse de réaction du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales.

L'application de ce modèle, pour la dégradation du bisphénol A en présence de ZnO, sous les deux sources d'irradiation (Figure III.20), décrit de manière satisfaisante la cinétique de photodégradation avec des coefficients de corrélation élevés ( $R^2 > 0.98$ ). Les valeurs des constantes cinétiques et des constantes d'adsorption sont regroupées dans le tableau III.5.

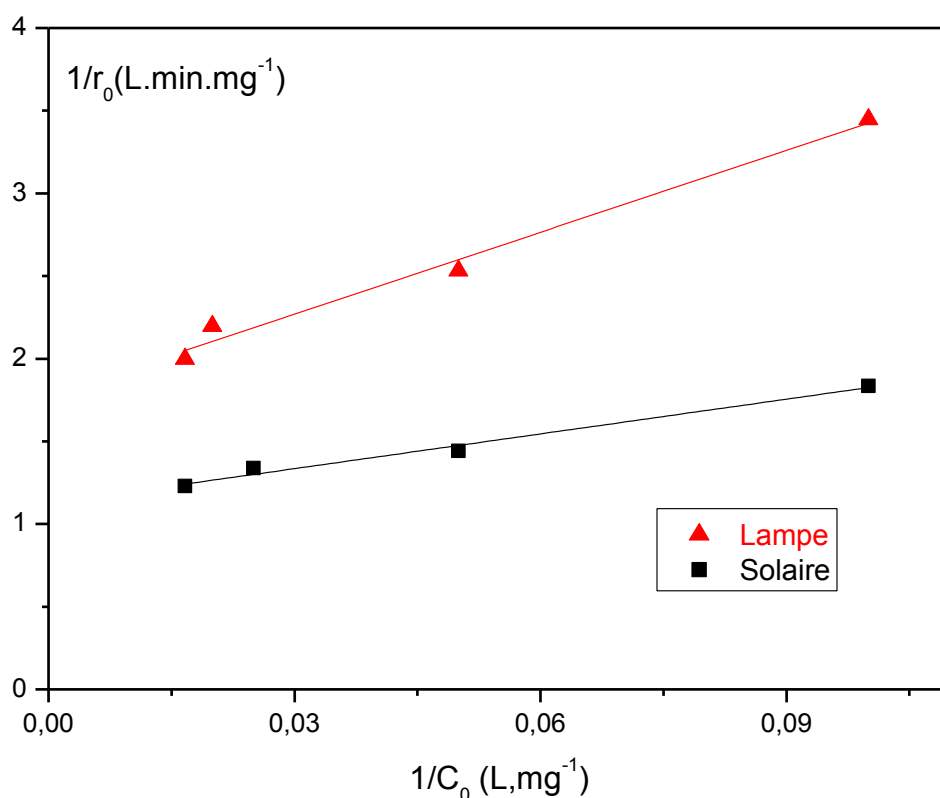


Figure III 20 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation du bisphénol A en présence de ZnO.

**Tableau III.6 :** Constantes cinétiques de réaction et d'adsorption du bisphénol A à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Rayonnement	Lampe	Solaire
$K_r$ ( $\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,585	0,893
$K_{\text{ads}}$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,104	0,160
$R^2$	0,9801	0,9804

L'examen de ce tableau révèle que pour la source d'irradiation solaire, la constante cinétique est beaucoup plus importante comparativement à celle obtenue sous irradiation artificielle (lampe UV) pour la dégradation du bisphénol A. Il ressort également de ces résultats que la valeur de la constante cinétique de la photodégradation ( $K_r$ ) est environ cinq fois plus élevée que celle de la constante d'adsorption ( $K_{\text{ads}}$ ) et ce pour les deux sources d'irradiation.

Des résultats similaires ont été rapportés par **Hou et al., (2012)** pour la dégradation du bisphénol A. Ces chercheurs ont attribué cette discordance entre ces deux constantes, à un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les procédés de dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants. Ce sont également des procédés propres à énergie renouvelable et s'inscrivent dans une perspective de développement durable.

Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté dans cette étude a été d'évaluer l'activité photocatalytique d'un catalyseur commercial (ZnO) sous irradiation artificielle et naturelle avec comme polluant modèle un perturbateur endocrinien (le bisphénol A).

Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation de ce polluant.

Une étude comparative entre les différents procédés d'élimination du polluant émergent étudié, à savoir, l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse a montré que le procédé UV/ZnO s'avère être le plus performant pour l'élimination du bisphénol A par un phénomène d'oxydation en présence de radicaux hydroxyles.

L'étude paramétrique permettant d'optimiser les conditions opératoires à savoir : la concentration en polluant, la dose en catalyseur, le pH de la solution aqueuse, ainsi que l'ajout du peroxyde d'hydrogène nous a permis de conclure :

➤ Le taux de dégradation en polluant augmente avec l'augmentation de la concentration en oxyde de zinc. Néanmoins, l'augmentation de la concentration ne peut pas se faire indéfiniment car au delà d'une certaine concentration jugée optimale les particules de ZnO provoquent un effet écran vis-à-vis de la lumière et réduisent ainsi la formation de radicaux hydroxyles responsables de la réaction d'oxydation du polluant.

➤ Il ressort des résultats de la photodégradation du bisphénol A sous les deux sources de rayonnement qu'un taux de dégradation important est obtenu sous irradiation solaire et cela pour les différentes concentrations initiales étudiées.

➤ Les analyses de la demande chimique en oxygène (DCO) réalisées sur le bisphénol A ont montré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale mais également sur ses sous produits d'oxydation.

➤ Concernant l'effet du pH de la solution dans la gamme étudiée, une meilleure dégradation du polluant émergent a été observée à un pH libre. Ceci est rentable d'un point de vue économique car il n'est pas nécessaire d'utiliser des acides ou des bases lors du traitement.

➤ L'ajout d'un oxydant en l'occurrence le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) au milieu réactionnel a permis d'augmenter l'efficacité du procédé. En effet, l'addition de  $H_2O_2$  accélère la dégradation, par augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles  $\bullet OH$ . Dans Les conditions expérimentales la concentration optimale de  $H_2O_2$  est de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .

➤ En outre, l'étude cinétique de photodégradation a montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux pour les deux sources d'irradiation et qu'elle suit une réaction de pseudo-premier ordre.

A l'issue des résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons conclure que la photocatalyse solaire s'avère être très efficace pour la dégradation du polluant émergent étudié et donc une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux polluées tout en réduisant le coût énergétique du traitement.

En perspectives, et afin d'améliorer les performances du procédé de traitement photocatalytique, nous proposons :

- la conception, la réalisation et la caractérisation d'un nouveau système hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation : solaire et artificielle. Cela afin de pouvoir assurer le traitement en continu, sous le soleil le jour et sous les lampes U.V. en absence de la lumière du jour.
- La fixation des semi-conducteurs sur différents supports, étant donné que leur coût et la filtration posent le problème de leur récupération.
- L'identification et le suivi des intermédiaires formés suite à la dégradation des polluants par analyse CLHP-MS ou GC-MS afin de pouvoir proposer un mécanisme de minéralisation de ces polluants émergents.
- Aussi, il serait intéressant d'envisager des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux ou bien des rejets industriels.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**A*

\*\*\*\*\*

- Acevedo N.**, B. Davis, C.M. Schaeberle, C. Sonnenschein, A.M. Soto, Perinatally administered bisphenol A as a potential mammary gland carcinogen in rats, *Environ. Health Perspect.* 121 (2013) 1040–1046.
- Ahmed S.**, Rasul M.G, Brown R, Hashib M. A., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminantd in water: A short review, *J. Environm. Manag* 92(2011) 311-330.
- Ahmed S.**, Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M. A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination journal.* 261(2010) 3-18.
- Alahiane S.**, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, (2012), Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) 239-250.
- Andreozzi R.**, Raffaele M., Nicklas P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(2003) 1319-1330.
- Auriol M.**, Filali-Meknassi Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D., Surampalli, R.Y., Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Process Biochemistry* 41(2006) 525-539.

*B*

\*\*\*\*\*

- Baronti C.**, Curini, R., D'ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Samperi, R., 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water. *Environmental Science & Technology* 34, 5059-5066.
- Bechambi O.**, Sayadi S., Najjar W., Photocatalytic degradation of Bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32(2015) 201–210.
- Becquerel A.E.**, Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, *C.R. l'Acad. Sci*, 1839.
- Bentouba S.**, Slimani A., Boucherit M.S., Hamouda M., L'énergie renouvelable en Algérie et l'impact sur l'environnement. 10ème Séminaire International sur la Physique Energétique, *Journal of Scientific Research* vol. 1 (2010) p 50-54
- Bifen** Gao , Tuti Mariana Lim , Dewi Puspitaningrum Subagio , Teik-Thye Lim, Zr-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, *Applied Catalysis A: General* 375(2010) 107–115.
- Birkett J.W.**, Lester J.N., Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, Lewis Publishers, London, 295p (2003).
- Bjerselius R.**, Lundstedt-Enkel K., Olsén H., Mayer I., Dimberg K., Male goldfish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17β-estradiol, *Aquatic Toxicology*, 53(2001) 139-152.

- Blanco J.**, Malato S., Fernandez-Ibanez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I.,  
Review of feasible solar energy applications to water processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1437–1445
- Bolz U.**, Hagenmaier H., Körner W., Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany, *Environmental Pollution*, 115(2001) 291-301.
- Boštjan Erjavec**, Petra Hudoklin, Katja Perc, Tatjana Tišler, Marija Sollner Dolenc, Albin Pintar, Glass fiber-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst: efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 183(2015)149-158.
- Brahima Seyhi**, Patrick Drogui a, Gerardo Buelna, Antonin Azais, Marc Heran, (2013), Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling, *Environmental Pollution* 180 (2013) 229-235.
- Brunelle J. P.**, Preparation of catalyst by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211-1229.

**C**

\*\*\*\*\*

- Carey J.H.**, Lawrence J., Tosine H.M., Photo dechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16(1976) 697-701.
- Cazoir D.A.**, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : Application a la dépollution des eaux de cales. L'université Claude Bernard Lyon 1, école doctorale de chimie de Lyon. (2011)
- Chun Changa**, Yu Fua, Meng Hub, Chunying Wanga, Guoqiang Shana, Lingyan Zhua, Photodegradation of Bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) under simulated solar light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 553-560.
- Chun Chang**, Lingyan Zhu, Yu Fu, Xiaolong Chu, Highly active Bi/BiOI composite synthesized by one-step reaction and its capacity to degrade bisphenol A under simulated solar light irradiation, *Chemical Engineering Journal* 233(2013) 305–314.
- Cleveland Vincent**, Jon-Paul Bingham, Eunsung Kan, Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Separation and Purification Technology* 133(2014) 388–395.
- Coleman H.M.**, Vimonses V., Leslie G., Amal R., Degradation of 1,4- dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes, *J. Hazardous Materials* 46 (2007) 496-501
- Crisp T.M.**, Clegg E.D., Cooper R.C., Anderson D.G., Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis, U.S. EPA, EPA/630/R-96/012,(1997).

**D**

\*\*\*\*\*

- Daghrir R.**, Drogui, P., Robert, D., Photoelectrocatalytic technologies for

environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238(2012) 41-52.

**De la Cruz N.**, Dantas R.F., Giménez J., Esplugas S., Photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131, (2013), 249– 256.

**Deblonde T.**, Cossu-Leguille C., Hartemann P., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International journal of hygiene and environmental health*, 214 (2011) 442- 448.

**Desbro C.**, Routledge, E., Brighty, C., Sumpter, J.P., Waldock, M., Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environmental Science & Technology* 32 (1998)1549-1558.

**Diepens** Marjolein, Pieter Gijsman, Photodegradation of bisphenol A polycarbonate with different types of stabilizers, *Polymer Degradation and Stability* 95(2010)811-817.

### *F*

\*\*\*\*\*

**Erler C. et Novak J.**, Bisphenol A Exposure: Human Risk and Health Policy, *Journal of Pediatric Nursing*, 25(2010) 400-407.

**Esplugas S.**, Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., , Ozonation and Advanced oxidation technologies to remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal care products (PPCPs) in Water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149(2007) 631-642.

### *F*

\*\*\*\*\*

**Farré M.**, Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M. , Barceló D., Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*, *Journal of Chromatography A*, 938(2001) 187-197.

**Farré M.L.**, Pérez S., Kantiani L., Barceló D., Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(2008) 991-1007.

**Fenoll J.**, Hellín P., Marí Martínez C., Flores P., Navarro S., Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalyst under natural sunlight, *J. Photochem. Photobio A.* 238 (2012) 81-7.

**Ferreira C.S.G.**, Nunes B.A., Henriques-Almeida J.M.d.M., Guilhermino L., Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (2007) 452-458.

**Flint S.**, Markle T., Thompson S., Wallace E., Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective, *J. Environ. Manage.* 104(2012) 19–34.

**Fossi M.C.**, Casini S., Marsili L., Nondestructive biomarkers of exposure to endocrine disrupting chemicals in endangered species of wildlife, *Chemosphere* 39 (1999), 1273–1285.

- Fröhlich C.**, Solar Radiation and its variation in time. *Solar Physics*, 74 (1981) 209- 215
- Fromme H.**, Kuchler T., Otto T., Pilz K., Muller J., Wenzel A. Occurrence of phthalates and Bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, 36(2002) 1429-1438.
- Fujishima A.**, Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.

**G**

\*\*\*\*\*

- Gehring M.**, Tennhardt L., Vogel D., Weltin D., Bilitewski B., Sources of bisphenol A in wastewater and sewage sludge. in: *Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium*, April 18–20, (2002), Cincinnati, Ohio, USA.
- Goetz V.**, Cambon, J. P, Sacco, D., Plantard G., Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Process*, 48 (2009) 532-537.
- Guimaraes J.R.**, Maniero M.G., de Araujo R.N., A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 110(2012) 33–39.

**H**

\*\*\*\*\*

- Halden R.U.**, *Plastics and health risks*, (2010) p. 179.
- Hamitouche A.-E.**, Bendjama Z., Amrane A., Kaouah F., Hamane D., Relevance of Ann, *Microbiol.* 62(2012) 581-586.
- Hariharan H.**, Sharma S., Chikweto A., Matthew V., De Allie C., Antimicrobial drug resistance as determined by the E-test in *Campylobacter jejuni*, *C.coli*, and *C.lari* isolates from the ceca of broiler and layer chickens in Grenada. *Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases.* 32(2009) 1, 21-28.
- Haroune L.**, Salaun M., Ménard A., Legault C. Y., Bellenger J-P, Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO<sub>2</sub> and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter. *Science of the Total Environment* 475 (2014) 16–22.
- Hayato Yamanaka**, Kunihiro Moriyoshi, Takashi Ohmoto, Tatsuhiko Ohe, and Kiyofumi Saka, Efficient Microbial Degradation of Bisphenol A in the Presence of Activated Carbon, *Journal of bioscience and bioengineering* 105(2008)157–160.
- Herrmann J.M.**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129
- Herrmann J.-M.**, Solar detoxification of waste waters, In *Industrial Applications of Solar Chemistry*. CIEMAT Editor (2000) 33-62
- Hoffmann M. R.**, Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Review* 95 (1995) 69-96.
- Hou D.**, Goei R., Wang X., Wang P., Lim T.-T., Preparation of carbon-sensitized and Fe-Er

Codoped TiO<sub>2</sub> with response surface methodology for bisphenol A photocatalytic degradation under visible-light irradiation, *App. Catalysis B: Environm.* 126 (2012) 121-133.

**Huang C.H.**, Sedlak D.L., Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(2001) 133-139.

**Huber D.**, Veinante P., Stoop R., Vasopressin and oxytocin excite distinct neuronal populations in the central amygdala. *Science* 308(2005) 245–248.

*J*

\*\*\*\*\*

**Janssen C. R.**, Heijerick D. G., De Schamphelaere K. A. C., Allen H. E., Environmental risk Assessment of metals: tools for incorporating bioavailability, *Environment international*, 28(8), (2003) 793-800.

**Jiyong H.**, Joseph R.V. F., Namguk H. , Yong-Gyun P., Jaeweon C. , Ahjeong S. , Yeomin Y., Removal of Bisphenol A and 17β-estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems, *Separation and Purification Technology* 90 (2012) 39–52.

*K*

\*\*\*\*\*

**Katsigiannis A.**, Noutsopoulos C., Mantziaras J., Gioldasi M., Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal* 280 (2015) 49–57.

**Keun J. Choi** , Sang G. Kim , Chang W. Kim , Seung H. Kim, Effects of Activated Carbon types and service life on Removal of Endocrine Disrupting chemicals: Amitrol, Nonylphenol, and Bisphenol-A. *Chemosphere* 58(2015) 1535–1545.

**Kolpin D.**, Furlong E., Meyer M., Thurman E. M., Zaugg S., Barber L.,Buxton H., Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams,1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202-1211

**Koutantoua V.**, Kostadima M., Chatzisyneon E., Zacharias F., Binas V., Danae V., Dionissios M., Solar photocatalytic decomposition of estrogens over immobilized zinc oxide. *Catalysis Today* 209(2013) 66– 73.

**Karagiannidis A.**, Kontogianni St., Logothetis D., Classification and categorization of treatment methods for ash generated by municipal solid waste incineration: A case for the 2 greater metropolitan regions of Greece, *Waste Management* 33 (2013) 363-372.

*L*

\*\*\*\*\*

**Lamy M. L.**, Efficacité des politiques environnementales d'incitation a l'adoption de nouvelles techniques le cas des énergies renouvelables" Thèse de doctorat Grenoble (2004).

**Lei Z.**, Junna Lv., Tianci X., Lijun Y., Xiaoqing J., Qi Li, High efficiency removal and

- recovery of an endocrine disrupting compound–Bisphenol AF from wastewaters, Separation and Purification Technology 116(2013) 145–153
- Li X.**, Liu C., Zhang S., Yu G., Jian X., Acid doped polybenzimidazoles containing 4 phenyl phthalazinone moieties for high-temperature PEMFC, J. Membr. Sci. 423 (2012) 128-135.
- Liao C.**, Liu F., Moon H.B., Yamashita N., Yun S., Kannan K., Bisphenol analogues in sediments from industrialized areas in the United States, Japan, and Korea: spatial and temporal distributions, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 11558-11565.
- Liao C.**, **Kannan K.A.**, Survey of Bisphenol A and other bisphenol analogues in foods tuffs from nine cities in China, Food Addit. Contam. Part A 31 (2014) 319–329.
- Lijun Luo**, Ye Yang, Ming Xiao, Longchun Bian, Bo Yuan, Yongjun Liu, Fengzhi Jiang, Xuejun Pan, A novel biotemplated synthesis of TiO<sub>2</sub>/wood charcoal composites for synergistic removal of Bisphenol A by adsorption and photocatalytic degradation, Chemical Engineering Journal 262(2015)1275–1283.

## M

\*\*\*\*\*

- Malato S.**, J. Blanco, C. Richter, P. Fernandez, M.I. Maldonado Solar photocatalytic mineralization of Biochem pesticides: Oxamyl. Solar Energy Materials and Solar Cells, 64 (2000) 1-14.
- Martinez E.**, Farré M., Barcelo D., Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. Technique de l'ingénieur, (2008), référence P3820.
- Marjolein D.**, Gijsman P., Photodegradation of Bisphenol A Polycarbonate with Different types of Stabilizers. Polymer Degradation and Stability 95(2010) 811-817.
- Mefti A. M**, Y, bouroubi; H, Mimouni., Evaluation du potentiel énergétique solaire, Bulletin des Energies Renouvelables, N°2, p 12, décembre (2002).
- Michael I.**, Hapeshi E., Michael C., Varela A.R., Kyriakou S., Manaia C.M., Fatta-Kassinou D., Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci, Water Research 46(2012) 5621 - 5634
- Mompelat S.**, Le Bot B., Thomas O., Occurrence and Fate of Pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. Environment International, 35(2009) 803-814.
- Morrissey R.E.**, George J.D., Price C.J., Tyl R.W., Marr M.C., Kimmel C.A., The Developmental Toxicity of Bisphenol A in Rats and Mice, Fundam. Appl. Toxicol. 8 (1987) 571–582.

## N

\*\*\*\*\*

- Nan L.**, Ying L., Fangyuan L., Kun Z., Xing Y., Yahui Z., Yuan L., Hongwei Q., Jia Z., H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst-induced Photodegradation of Bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways. Chemosphere 91(2013) 1266–1272.

## O

\*\*\*\*\*

- Olfa B.**, Sayadi S., Najjar W., Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of Operational Parameters and Photodegradation Mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32(2015) 201–210.
- Oehlmann J.**, Schulte-Oehlmann U., Tillmann M., Markert B., Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I : Bisphenol A and Octylphenol as Xenoestrogens, *Ecotoxicology* 9(2000) 383–397.
- Olgun A.**, Atar N., Equilibrium and Kinetic Adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste, *J. Hazard. Mater.* 161(2009) 148-156.
- Ozcan A.S.**, Erdem, B., Ozcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 280(2004) 44-54.

**P**

\*\*\*\*\*

- Purdom C.E.**, Hardiman P.A., Bye V.J., Eno N.C., Tyler C.R., Sumpter J.P., Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works, *Journal of Chemical Ecology*, 8 (1994) 275-285.

**Q**

\*\*\*\*\*

- Qian Sui**, Jun Huang, Yousong Liu, Xiaofeng Chang Guangbin Ji, Shubo Deng, Tao Xie, Gang Yu, Rapid removal of Bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon, *Journal of Environmental Sciences*, 23(2) (2011) 177–182.

**R**

\*\*\*\*\*

- Rengaraj S.**, Li X.Z., Photocatalytic Degradation of Bisphenol A as an Endocrine Disruptor in Aqueous Suspension using Ag-TiO<sub>2</sub> Catalysts, *International Journal of Environment and Pollution* 27(2006)1-3
- Robert D.**, Piscopo A., Weber J.V., Selective solar photodégradation of organo pollutant mixtures in Water, *Solar Energy* 77 (2004) 553-558.
- Rochester J.R.**, Bisphenol A and human health: a review of the literature, *Reprod. Toxicol.* 42(2013) 132–155.
- Rodríguez E.M.**, Fernández G., Klamerth N., Maldonado M.I., Álvarez P.M., Malato S., *Appl. Catal. B: Environ.* 95 (2010) 228-237.
- Rogers J.A.**, Metz L., Yong V.W., Review : Endocrine disrupting chemicals and immune responses : a focus on Bisphenol-A and its potential mechanisms, *Mol. Immunol.* 53 (2013), 421–430.
- Rossano A.**, Samiolo L., Maldotti A., Molinari A., Valigi M., Gazzoli D., (2008), Preparation, Characterisation, and Photocatalytic Behaviour of Co-TiO<sub>2</sub> with Visible Light Response. *International Journal of Photoenergy* ,Volume 2008, Article ID 853753, 9 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2008/853753>.
- Russo J.**, Hasan Lareef M., Tahin Q., Hu Y., Slater C., Ao X., Russo I.H., 17β-Estradiol is

carcinogenic in human breast epithelial cells, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 80(2002) 149-162.

**S**

\*\*\*\*\*

- Safari G. H.**, Hoseini M., Seyedsalehi M., Kamani H., Jaafari J., Mahvi A. H., Photocatalytic degradation of Tetracycline using nanosized Titanium Dioxide in aqueous solution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015). 603–616.
- Sánchez-Polo M.**, Mahmoud M. A., Ocampo-Pérez R., Rivera-Utrilla J., J. Mota A., Comparative Study of the Photodegradation of Bisphenol A by HO•, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>•</sup> radicals in aqueous phase, *Science of the Total Environment* (2013), 463–464, 423–431.
- Santos R. M.**, Mertens G., Salman M., Cizer Ö., Gerven T. V., Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching, *J. Env. Manag.* 128(2013) 807-821.
- Schnell S.**, Bols N.C., Barata C., Porte C., Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTLW1, *Aquatic Toxicology*, 93(2009) 244-252.
- Sha P.**, Kunyan H., Feng H., Zheng T., Beibei N., Zhang X., Wang Z., Hong S., Enhanced Removal of Bisphenol-AF onto Chitosan-modified Zeolite by Sodium Cholate in Aqueous Solutions, *Carbohydrate Polymers* 130 (2015) 364–371.
- Staples C.A.**, Dorn P.B., Klecka G.M., O'Block S.T., Branson D.R. , Harris L.R., Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities, *Chemosphere* 40(2000) 521-525.
- Staples C.A.**, Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Harris, L.R., A review of the Environmental fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A, *Chemosphere* 36 (1998) 2149-2173.
- Stasinakis A.S.**, Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., Occurrence and fate of Endocrine Disrupters in Greek Sewage Treatment Plants, *Water Res.* 42(2008) 1796-1804.

**T**

\*\*\*\*\*

- Tahir S.S.**, Rauf, N., Removal of a Cationic dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite clay. *Chemosphere* 63(2006) 1842-1848.
- Tsai W.**, Human health risk on environmental exposure to Bisphenol-A: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, volume 24 (2006) numéro 2, p. 225-255.
- Tsai W.**, Lee M., Su T., Chang Y., Photodegradation of Bisphenol-A in a batch TiO<sub>2</sub> suspension reactor, *Journal of Hazardous Materials* 168(2009) 269-275.

**V**

\*\*\*\*\*

**Vigueras-Villaseñor R.M.**, Moreno-Mendoza N.A., Reyes-Torres G., Molina-Ortiz D., León M.C., Rojas-Castañeda J.C., The effect of Estrogen on Testicular gonocyte maturation. *Reproductive Toxicology* 22 (2006) 513-520.

**W**

\*\*\*\*\*

**Welshons W.V.**, Nagel S.C., Vom Saal F.S., Large effects from small exposures.III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure, *J. Endocrinol.* 147 (2006), 56–69.

**Wenlong Z.**, Yi L. , Yaling S., Kai M., Wang Q., Effect of Water Composition on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Removal of Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) and activity from Secondary Effluent, *Journal of Hazardous Materials* (2012) 215– 216, 252– 258.

**Wille K.**, De Brabander H. F., Vanhaecke L., De Wulf E., Van Caeter P., Janssen C.R., Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 35 (2012) 87-108.

**X**

\*\*\*\*\*

**Xekoukoulotakis N. P.**, Drosou C., Brebou C., Chatzisyneon E., Hapeshi E., Fatta-Kassinou D., Mantzavinos D., Kinetics of U.V.-A/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation and Mineralization of the Antibiotic Sulfamethoxazole in Aqueous matrices, *Catalysis Today* 161 (2011) 163–168.

**Xiao Shen**, Pederson M.R., Zheng J.-C., Davenport J.W., Muckerman J.T., Allen P.B., Electronic Structure of ZnO nanowire, University, Stony Brook, (2006).

**Xin Xiao**, Rong Hao, Xiaoxi Zuo, Junmin Nan, Laisheng Li, Weide Zhang, Microwave- assisted synthesis of hierarchical Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> microsheets for efficient photocatalytic degradation of Bisphenol-A under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal* 209(2012) 293-300.

**Xinyue Z.**, Yaobin D., Heqing T., Xiaoyan H. , Lihua Z. , Wang N., Degradation of Bisphenol A by Hydrogen Peroxide Activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a Heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 236 (2014) 251–262.

**Y**

\*\*\*\*\*

**Yeomin Yoon**, Removal of bisphenol A and 17b-estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems, *Separation and Purification Technology* 90 (2012), 39–52.

**Yeomin Y.**, Westerhoff P., Shane A. S., Esparza M., HPLC-Fluorescence Detection and Adsorption of Bisphenol A, 17β-Estradiol, and 17α-Ethynyl Estradiol on powdered activated Carbon. *Water Research* 37(2003) 3530–3537.

**Yong T.**, Zuolian C., Kok Eng T., Xi Jiang Y., Studies of photocatalytic kinetics on the

Degradation of Bisphenol A (BPA) by immobilized ZnO nanoparticles in aerated photoreactors, *Journal of Environmental Science and Engineering A1*(2012) 187-194.  
**Yong Tao**, Zuolian Cheng, Kok Eng Ting , Xi Jiang Yin, Studies of photocatalytic kinetics on the degradation of bisphenol A (BPA) by immobilized ZnO nanoparticles in aerated photoreactors, *Journal of Environmental Science and Engineering A1* (2012) 187-194.

Z

\*\*\*\*\*

**Zacharakis A.**, Chatzisyneon E., Binas V., Zacharias F, Venieri D., and Dionissios M., (2013), Solar Photocatalytic Degradation of Bisphenol A on Immobilized ZnO or TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Photoenergy*, Article ID 570587, 9 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/570587>.  
**Zhao J.**, Li, Y., Zhang, C., Zeng, Q., Zhou, Q., Sorption and degradation of Bisphenol A by Aerobic activated sludge. *J. Hazard Mater.* 155 (2008) 305-311.  
**Zhijian Li** , Mohammed Ashraf Gondal , Zain Hasan Yamani, Preparation of magnetic Separable CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PAC composite and the adsorption of Bisphenol A from aqueous solution, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2014) 208–213.

# **ANNEXES**

## *ANNEXE I*

### **Zétamétrie- pH (IEP).**

Le  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  ou pH isoélectrique, correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge de la surface du catalyseur est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption et de photocatalyse, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. La zétamétrie est une technique simple et rapide qui permet de déterminer le  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  de l'oxyde de zinc (ZnO) en suspension (Zetasizer Nano-ZS). Cette méthode consiste à introduire dans une série d'erlenmeyers de 100 mL, 50 mL de  $\text{KNO}_3$  (0,1 M) à différents pH initiaux variant de 5 à 11 par ajout de HCl (1 N) ou de NaOH (1 N) à température ambiante. Après avoir noté les pH initiaux, on ajoute dans chaque erlenmeyer, 0,1 g de ZnO. L'ensemble est agité pendant 48 h ; après filtration, le potentiel Zeta du surnageant est déterminé. Le tracé du potentiel Zeta en fonction du pH initial permet d'évaluer le  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ . Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de l'abscisse à l'origine correspond au  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  du matériau. Pour des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ , la surface est chargée négativement, alors que, pour des  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$  la surface est chargée positivement.

## *ANNEXE II*

### **Courbe d'étalonnage du bisphénol A**

Pour tout les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère, en dissolvant 0.1 g de bisphénol A dans un litre d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 24 h. Ensuite des solutions filles à différentes concentrations ont été préparées à partir de cette solution mère. Les analyses de ces solutions sont effectuées par spectrophotométrie UV-visible (Specord 200 Plus) pour le solide, à une longueur d'onde maximale appropriée, qui est déterminée à partir de la figure AII.1 ( $\lambda_{\text{max,BPA}} = 226\text{nm.}$ ).

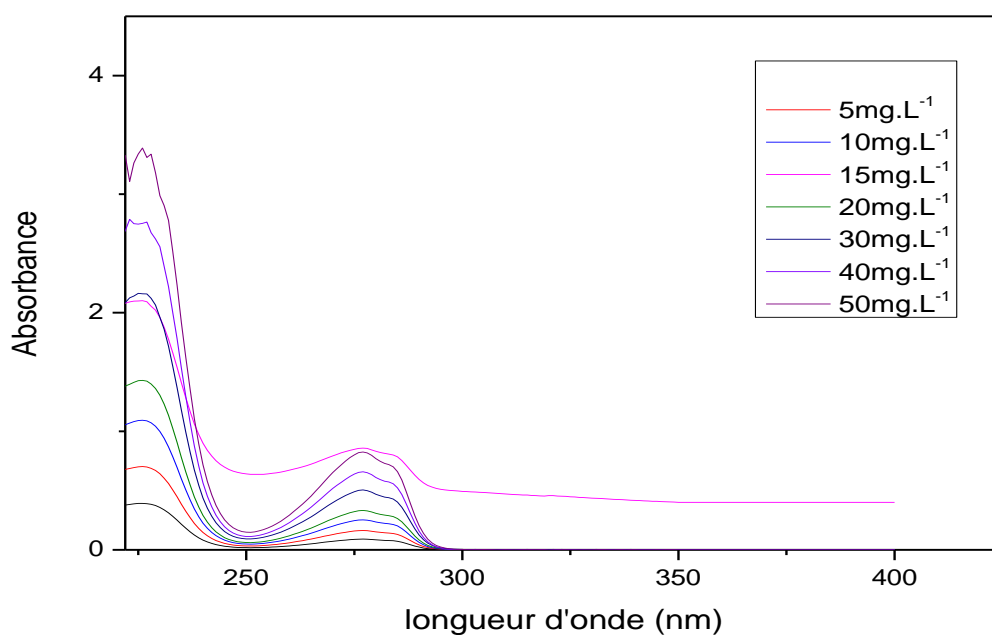


Figure AII.1 : Evolution spectrale à différentes concentrations du bisphénol A.

Nous établissons alors, une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde de 226 nm en fonction de la concentration du bisphénol A. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure AII.2

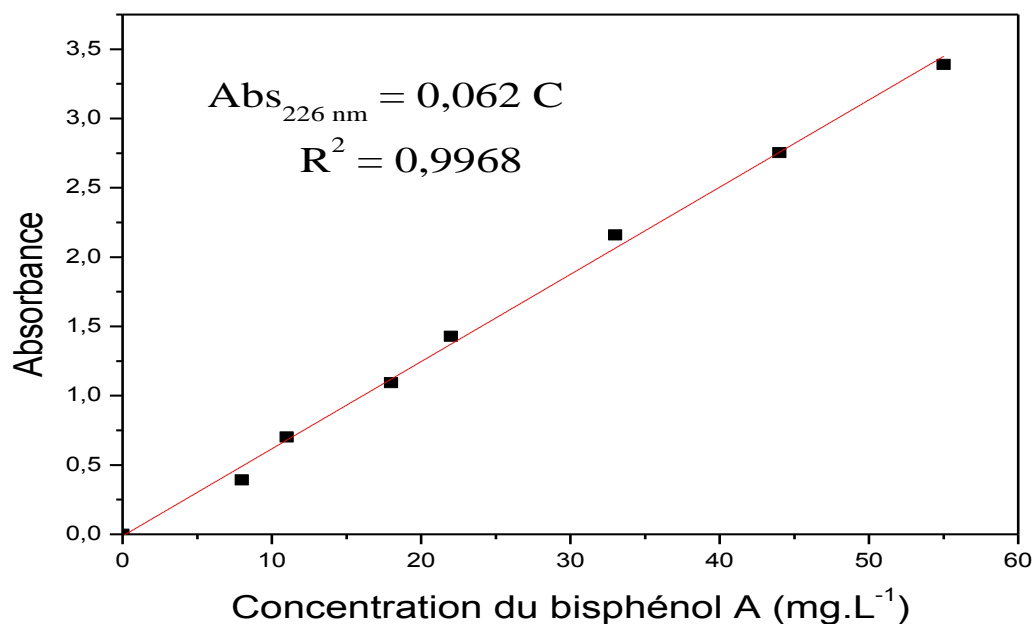


Figure AII.2 : Courbe d'étalonnage du bisphénol A à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 226\text{nm}$ .

## ANNEXE III

### Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

#### Préparation des solutions

##### I- Solution d'acide sulfurique – Sulfate d'argent

- Dissoudre 10.129 g d' $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dans un litre d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Laisser reposer un à deux jours à l'obscurité sous agitation pour la dissolution complète d' $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
- Conserver la solution à une température de 4 °C (cette solution peut être conservée pendant 3 mois).

##### II- Solution de digestion

- Dissoudre 10.216 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  préalablement séché à 103 °C pendant 2 heures (gamme de DCO moyenne), dans environ 500mL d'eau distillée.
- Ajouter avec précaution 167 mL d'acide sulfurique et 33.3 g de  $\text{HgSO}_4$  en agitant vigoureusement jusqu'à dissolution.
- Laisser refroidir et compléter à 1000 mL avec de l'eau distillée.

#### Protocole d'analyse

L'analyse des solutions étalon et des échantillons est réalisée selon le même protocole. .

- Homogénéiser l'échantillon.
- Prélever 2 mL de l'échantillon (ou d'étalon : eau) et les introduire dans un tube à essais.
- Ajouter 1.5 mL de la solution de digestion.
- Ajouter 3.5 mL de la solution d'acide sulfurique – Sulfate d'argent.
- Chauffer à une température de  $150 \pm 2$  °C, pendant 2 heures.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.
- Effectuer la lecture à l'aide d'un DCO-mètre de type Hach DRB 200-1.