

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE  
*Union - Discipline – Travail*

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut National Polytechnique  
FÉLIX HOUPHOUËT-BOIGNY



N° d'ordre 128/2022

**THÈSE**

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

*Mention* : Génie des procédés environnementaux

*Spécialité* : Chimie de l'environnement et traitement des eaux

**Thème :**

Élimination des nanoplastiques de l'eau par un procédé  
photocatalytique

Présentée et soutenue publiquement le 20 octobre 2022 par

**ALLE Paul Henri**

**JURY**

M. SORO Yaya	Professeur, INP-HB (Yamoussoukro)	Président
M. TROKOUREY Albert	Professeur, UFHB (Cocody)	Rapporteur
M. MEITE Ladji	Maître de Conférences, UNA (Abidjan)	Rapporteur
M. DROGUI Patrick	Professeur, INRS-ETE (Canada)	Invité
M. ELLO Aimé Serge	Maître de Conférences, UFHB (Cocody)	Examineur
M. YAO Benjamin	Professeur, INP-HB (Yamoussoukro)	Directeur de thèse
M. ROBERT Didier	Maître de Conférences HDR (Lorraine)	Co-Directeur de thèse

## DÉDICACE(S)

Je dédie cette thèse

A mon père Dr ALLE AYE FERDINAND qui m'a toujours soutenu

A tous mes frères et sœurs, qui m'ont toujours motivé

A Feu Professeur ADOUBY Kopoin

## REMERCIEMENTS

L'ensemble des publications écrites et orales extraites de ce manuscrit a été réalisé au sein du Laboratoire de Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) de l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT BOIGNY (INP-HB) de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire) dirigé par le Professeur YAO Kouassi Benjamin et, par ailleurs, Directeur de l'Ecole Doctorale Polytechnique (EDP) de cette institution. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je rends hommage à Feu M. ADOUBY Kopoin, Professeur Titulaire à l'IN-PHB, initialement Co-Directeur de cette thèse pour sa disponibilité et toute son implication dans cette thèse. Sa rigueur et son acharnement au travail ont été bénéfiques pendant toute cette thèse. Il nous a toujours appris à travailler même avec peu de moyens. Il a été, pour moi et pour toute l'équipe, un modèle.

Mes sincères remerciements vont à l'endroit de M. ROBERT Didier, Maître de Conférences HDR à l'Université de Lorraine et responsable de l'antenne de l'ICPEES de Saint-Avold, Co-Directeur de cette thèse qui a accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire et avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Ce fut pour moi un honneur d'avoir appris à ses côtés. Je le remercie pour sa disponibilité, sa promptitude et surtout sa simplicité. Il a su me transmettre son optimisme et me donner la liberté d'agir afin de mieux m'approprier le travail. Enfin, je le remercie pour le réacteur photocatalytique qui nous a été offert gratuitement. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ses qualités humaines.

J'adresse mes remerciements à Mme VAGNER Christelle, cheffe du département chimie de l'Institut Universitaire et Technologique de Moselle-Est à Saint-Avold et à toute son équipe pour l'accueil.

Je remercie très sincèrement Monsieur TROKOUREY Albert, Professeur Titulaire à l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB) et Monsieur MEITE Ladjji, Maître de Conférence à l'Université Nangui-Abrogoua (UNA), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci pour leurs critiques de forme et de fonds qui ont permis d'améliorer de façon substantielle la qualité scientifique de ce manuscrit.

Je remercie particulièrement Monsieur ELLO Aimé Serge, Maître de Conférence à l'Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB), d'avoir pris le temps de juger et d'apporter sa contribution à l'amélioration de ce document en sa qualité d'examineur. Merci pour sa grande disponibilité, pour l'intérêt manifesté et surtout le temps consacré à la lecture et la correction de ce manuscrit.

Toute ma reconnaissance à Monsieur DROGUI Patrick, Professeur Titulaire à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS) à Québec (Canada) qui, grâce à la collaboration avec M. Didier ROBERT, nous a permis d'avoir notre premier réacteur photocatalytique. Je le remercie pour les différents moments d'échanges très fructueux organisés aux LAPISEN pendant ses séjours à l'INP-HB.

Au membre de l'église eau vive de Saint-Avoid, j'adresse ma sincère gratitude pour le soutien moral et spirituel. Je remercie en particulier M et Mme BROBECKER, M et Mme GRUNIN, RUDI, Cécilia, Ester, Juste, pour m'avoir permis de passer un séjour agréable à Saint-Avoid.

Je tiens à remercier mes amis des différents laboratoires de recherche de l'IUT. Ce sont Aurélien, Etienne, Nawal, Franck et Christian. Je n'oublierai pas les ingénieurs M. KOCH Alain, et Mme DZIURLA Marie-Antoinette pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée lors de mon stage.

Ma gratitude va également à l'endroit du Professeur ADIMA Augustin, Directeur du Département Génie Chimique et Agro-Alimentaire (GCAA), du Professeur SORO Doudjo, Dr. GUEU Soumahoro, Dr. FANOU Didier, Dr. GOUESSE Bi Briton Henri, et Dr. ABRO Koutouan.

Je remercie mes condisciples doctorants et ex-doctorants qui ont été d'une grande aide. Il s'agit de Dr. ASSEMIAN Stéphane, Dr. ADOU Eric, Dr. NTAKIYIRUTA Pierre, Dr. KONAN Sylvie, DAN Nixon, HIEN Alain, AMOIH Franck, DANTIO Christian et à mon compagnon de route YAPO Sylvestre et à tous ceux qui n'ont pu être cités.

## SIGLES, ABRÉVIATIONS ET FORMULES CHIMIQUES

BC	: Bande de Conduction
BM	: Bleu de Méthylène
BV	: Bande de Valence
CVD	: Dépôt Chimique en phase Vapeur
COT	: Carbone organique total
DLS	: La diffusion dynamique de la lumière ou <i>Dynamic Light Scattering</i>
h+	: Trou
HO <sub>2</sub> •	: Radical hyperoxyde
ICPEES	: Institut de Chimie et Procédés pour l’Energie, l’Environnement et la Santé
INPHB	: Institut Nationale Polytechnique Félix Houphouët Boigny
INRS	: Institut National de Recherche Scientifique
IUT	: Institut Universitaire et Technologique
k <sub>NBS-PMMA</sub>	: Constante apparente de minéralisation de PMMA
k <sub>NBS-PS1</sub>	: Constante apparente de minéralisation de Polystyrène 140 nm de diamètre
k <sub>NBS-PS3</sub>	: Constante apparente de minéralisation du Polystyrène 508 nm de diamètre
LD	: Limite de Détection
LQ	: Limite de Quantification
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MET	: Microscopie Electronique à Transmission
NBS-PS1	: Nanobilles de Polystyrène de diamètre 140 nm
NBS-PS2	: Nanobilles de Polystyrène de diamètre 287 nm
NBS-PS3	: Nanobilles de Polystyrène 508 nm de diamètre
HO•	: Radiaux hydroxyles
OR II	: Orange II
PCB	: Biphényles polychlorés
PEG	: PolyEthylène Glycol
pH	: Potentiel Hydrogène
PI	: Produits Intermédiaires
PMMA	: PolyMétacrylate de Méthyle
POAs	: Procédés d’Oxydation Avancée
POPs	: Polluants Organiques Persistants

PORs	: Polluants Organiques Récalcitrants
ppm	: Partie par million
Py-GC/MS	: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par pyrolyse
pHpzc	: Point de charge nulle
RhB	: Rhodamine B
TiO <sub>2</sub>	: Dioxyde de titane
TITP	: Tétra Isopropoxyde de Titane
UNESCO	: Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture
UV	: Ultra-Violet
β-SiC	: Carbure de Silicium de forme bêta

## LISTE DES SYMBOLES

A	Absorbance
$C_0$	Concentration massique initiale
C	Concentration massique
d	Densité
kapp	Constante apparente de disparition
m	Masse
$m_f$	Masse finale
$m_i$	Masse initiale
Q	Débit
t	Temps d'irradiation
$t_r$	Temps de rétention
$t_R$	Temps de résidence
$V_e$	Volume éclairé
$\lambda$	Longueur d'onde

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Pourcentage de produits phytosanitaires utilisés par les maraîchers autour du barrage d'alimentation de Korhogo .....	8
Figure 2: Invasion des plastiques dans les Océans.....	9
Figure 3 : Moyens de transport des micro et nanoplastiques dans les différents milieux .....	11
Figure 4: Origines des micro et nanoplastiques présents dans les océans .....	12
Figure 5: Répartition des différentes sources de production des microplastiques .....	13
Figure 6: Bio-accumulation et bio-magnification possibles des microplastiques dans notre environnement.....	15
Figure 7 : Différentes étapes de traitement dans une station d'épuration (STEP).....	17
Figure 8 : Différents procédés d'oxydation avancés .....	20
Figure 9: Représentation schématique de la dégradation d'un polluant organique (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) en contact avec TiO <sub>2</sub> .....	22
Figure 10: Structure cristallographique de l'anatase.....	30
Figure 11: Comportement des phases anatases et rutilés en tant que semi-conducteur à bandgap indirect et direct.....	30
Figure 12: Structure cristallographique du TiO <sub>2</sub> rutilé.....	31
Figure 13: Représentation de la maille cristalline de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	34
Figure 14: Spectre photoluminescent à température ambiante après calcination de : (A) (CdSe)Ph, (B) (CdSe) <sub>1</sub> (ZnS) <sub>4</sub> Ph .....	35
Figure 15: Influence du pH <sub>isoelectrique</sub> (en anglais pH <sub>IEP</sub> pour isoelectrical point) .....	38
Figure 16: Effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de réaction.....	39
Figure 17: Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de dégradation.....	40
Figure 18: Monolithes de cordiérite à structure nids d'abeille avec une densité de 25 cellules par pouce carré a) recouvertes et non recouvertes de TiO <sub>2</sub> , b) densité de cellules par pouce carré et surface spécifique développées par ces céramiques en cordiérite.....	43
Figure 19: A) Structure nids d'abeille à canaux carrés, B) Structure nids d'abeilles à canaux hexagonaux, C) Structure mousses alvéolaires.....	44
Figure 20: (A) Connexions entre les cellules dans une mousse de polyuréthane, (B) principaux paramètres géométriques caractéristiques des mousses alvéolaires, (C) (D) schéma du modèle développé par Edouard <i>et al.</i> (2008).....	45
Figure 21: Schéma en coupe transversale d'un écoulement Couette-Taylor .....	48
Figure 22: Photoréacteur à immersion : A) lampe UV, B) isolation thermique, C) milieu.....	49
Figure 23: Réacteur pilote solaire installé sur la plateforme d'Almeria (Espagne).....	49
Figure 24: Photoréacteur à lit fixe et à film ruisselant utilisant (a) la lumière artificielle et (b) la lumière solaire .....	50
Figure 25: Schéma du principe du réacteur tubulaire.....	51
Figure 26: Photoréacteur à lampe en U .....	52
Figure 27 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	58
Figure 28: Schéma d'un microscope électronique à transmission .....	59
Figure 29: Principe de la diffraction des rayons X.....	60
Figure 30: Analyseur de Carbone Organique Total (COT) SHIMADZU TOC-L (ICPEES-IUT Chimie à Saint Avoird, France).....	61
Figure 31: Schéma d'une cellule d'adsorption .....	62
Figure 32: Pyrolyseur CDS pyroprobe 6150 .....	63



Figure 33: Chromatographe en phase Gazeuse de type TRACE 1300 .....	63
Figure 34: Spectromètre de Masse type ISQ 7000.....	64
Figure 35: Schéma d'une Pyrolyse-GC/MS.....	65
Figure 36: Schéma du dispositif de DLS.....	66
Figure 37: Spectre d'absorption de l'Orange II à 10 ppm .....	67
Figure 38: Spectre d'absorption de la rhodamine B.....	68
Figure 39: Spectre d'absorption du bleu de méthylène.....	68
Figure 40: a) DLS de la suspension de NBs-PS (140nm) b) image MET montrant la morphologie des billes.....	69
Figure 41: a) DLS de la suspension de NBs-PMMA (105nm) b) image montrant la morphologie des billes.....	69
Figure 42: Dispositif expérimental pour réaliser le dip-coating des mousses alvéolaires $\beta$ -SiC (Ignace, 2019) .....	71
Figure 43: Réacteur en batch contenant a) lampe UV-A Philips 18 W b) lampe UV-Visible a) Lampes au Xénon : b) Bécher de 500 ml contenant du $\text{TiO}_2$ en suspension dans la solution à traiter c) Chambre solaire Atlas Sunset CPC+.....	72
Figure 44: Réacteur tubulaire photocatalytique composé .....	73
Figure 45: Méthode mise en place pour l'analyse des sous-produits par py-GC/MS .....	77
Figure 46: Cinétique de dégradation de l'orange II en présence des 4 photocatalyseurs commerciaux : $V = 500 \text{ mL}$ : $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ g/L}$ : $C_{\text{ORII}} = 20 \text{ ppm}$ : $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,5$ : Irradiance = $60 \text{ W/m}^2$ .....	81
Figure 47: Comparaison de l'efficacité du P25 avec d'autres colorants $V = 500 \text{ mL}$ : $C_{\text{P25}} = 0,5$ $\text{g/L}$ : $C_{\text{Colorant}} = 20 \text{ mg/L}$ : Irradiance = $60 \text{ W/m}^2$ .....	83
Figure 48: Cinétique de minéralisation par photocatalyse des NBs-PS à partir du P25 en suspension ( $\text{COT}_0 = 12 \text{ mg/L}$ : $V_0 = 600 \text{ mL}$ : $\text{pH}_0 = 6,41$ ) .....	84
Figure 49: Mousse de $\beta$ -SiC avant A) et après imprégnation B) par dip-coating.....	85
Figure 50: Image MEB de la surface des mousses.....	85
Figure 51: Test de photocatalyse avec les mousses P25- $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC ( $C_{\text{RhB}} = 10 \text{ ppm}$ , $Q = 10$ $\text{mL.s}^{-1}$ ).....	86
Figure 52: Cinétique de minéralisation des nanobilles de polyméthacrylate de méthyle sur P25- $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC sans et avec irradiation UV-A et photolyse (débit = $10 \text{ mL/min}$ ). Photolyse (débit = $10 \text{ mL/min}$ , $\text{pH}_0 = 6,3$ ) .....	87
Figure 53: Effet du débit de recirculation sur la dégradation photocatalytique du PMMA ( $\text{pH}_0$ = $6,3$ ).....	88
Figure 54: Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du PMMA ( $\text{pH}_0 = 6,4$ ).....	89
Figure 55: Influence de l'intensité de la lumière UV-A sur la minéralisation photocatalytique de NBs-PMMA .....	90
Figure 56 : Cinétique de minéralisation du NBs-PMMA et évolution du pH .....	91
Figure 57 : Cinétique de minéralisation A) des NBs-PS1 et suivi du pH et B) effet de la taille des particules ( $\text{pH}_0 = 6,2$ , $Q = 10 \text{ mL.min}^{-1}$ ). .....	92
Figure 58 : Minéralisation photocatalytique des NBs-PMMA et NBs-PS1 ( $\text{pH}_0 = 6,2$ , $Q = 10$ $\text{mL.min}^{-1}$ ).....	93
Figure 59: Test vieillissement des mousses photocatalytiques sans calcination .....	94
Figure 60 : Test de vieillissement après calcination des mousses P25- $\text{TiO}_2/\beta$ -SiC pendant A) à 2h B) 10h .....	94
Figure 61: Image MEB d'une goutte de suspension avant et après le traitement.....	96

Figure 62 : Images MET des mousses $\beta$ -SiC A) mousse P25-TiO <sub>2</sub> / $\beta$ -SiC, avant test, B) après 24 h de traitement C) après 48h et D après 96 h .....	97
Figure 63: MET des NBs-PS1 à A) T=0 h B) T= 10h et C = 96 h .....	97
Figure 64: Résultats DLS au cours de la cinétique de minéralisation des NBs-PS3 .....	98
Figure 65: Identification du trimère, du dimère de styrène et du styrène.....	99
Figure 66: Pyrogramme du trimère et dimère de styrène .....	100
Figure 67: Comparaison des courbes du COT mesuré et calculé (140 nm) .....	100
Figure 68: Proposition de mécanisme de dégradation du PS par la lumière avec en rouge les molécules que nous avons identifiées.....	102
Figure 69 : Diffractogramme des matériaux synthétisés .....	103
Figure 70 : Cinétiques de dégradation de l'OR II à partir Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> , en fonction du rapport Fe/Ti .....	103
Figure 71: A) Suspension de NBs-PS3 et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> avant la séparation magnétique ; B) Après séparation magnétique .....	104
Figure 72 : Cinétique d'adsorption et de photodégradation des NBs-PS3 avec Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	105

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Listes des pays africains à avoir interdit l'utilisation de sac plastiques .....	16
Tableau 2: Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteur semi-conducteurs testés en photocatalyse (Malato <i>et al.</i> , 2009).....	22
Tableau 3: Procédé d'Oxydation Avancée les plus utilisés pour le traitement de l'eau.....	25
Tableau 4: Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants	25
Tableau 5: Données de la structure cristallographique du TiO <sub>2</sub> (Mo and Ching, 1995) .....	29
Tableau 6: Quelques caractéristiques physiques du $\beta$ -SiC (SICAT) .....	46
Tableau 7: Caractéristique des polymères modèles .....	69
Tableau 8: Caractéristiques des catalyseurs commerciaux utilisés .....	74
Tableau 9: Taux de dégradation et de minéralisation de l'ORII et différentes constantes apparentes de vitesse des catalyseurs commerciaux .....	82
Tableau 10: Suivi de l'évolution de la taille des NBs-PS3 à partir de la DLS .....	99
Tableau 11: Temps de rétention mesuré par la colonne chromatographique .....	101

## RESUME

L'objectif de ce travail est de montrer, la possibilité de minéraliser des nanobilles (NBs) calibrées de plastique en suspension par photocatalyse hétérogène. Pour ce faire différents catalyseurs commerciaux (P25, TiO<sub>2</sub> Aldrich, VLP7000 et PC 500) ont été testés sur des colorants (Orange II et Rhodamine B). Il ressort de ces tests que le P25-TiO<sub>2</sub> est le plus performant. Par la suite, P25-TiO<sub>2</sub> a été déposé sur des mousses β-SiC et ces matériaux (les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC) ont été utilisés pour la minéralisation d'une suspension de nanobille de PolyMétacrylate de Méthyle. Les premiers résultats ont montré que 50 % de la concentration initiale de Carbone Organique Total ont été éliminé au bout de 7 h. Les tests sur l'influence des facteurs ont permis de mettre en évidence l'influence significative des paramètres tels que : le pH, le débit de recirculation, l'intensité lumineuse, la taille des particules et le type de polymères. En outre, des expériences sur 96 h ont été réalisées afin de mieux observer les modifications à la surface des nanobilles de polystyrène (NB-PS). Les résultats de l'analyse en MEB et en MET ont montré que le phénomène de photo-oxydation entraînait une déformation de la morphologie des nanobilles qui se désagrègent avec le temps. De plus, l'analyse par Diffusion dynamique de la lumière nous a également permis d'observer une diminution progressive de la taille des particules au cours de leurs minéralisations, qui passe de 508 à 331 nm en moyenne. La détermination des produits de dégradation thermique et des sous-produits s'est faite par la mise en place de deux méthodes d'analyse par Py-GC/MS. La première à 500 °C nous a permis d'identifier le trimère de styrène comme marqueur de polystyrène. La deuxième à 250 °C a été réalisée pour identifier les sous-produits tels que l'acide acétique, le benzaldéhyde, le benzène, l'acétophénone, le benzène méthoxy-méthyl et la benzophénone. Par ailleurs, à la fin de nos travaux, des composites magnétiques Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ont été envisagés pour faciliter la récupération des catalyseurs par aimantation après la minéralisation des NBs-PS. Cependant, les catalyseurs synthétisés n'ont pas permis de minéraliser des NBs-PS.

Mots clés : P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, NBs-PS, NBs-PMMA, Trimère de styrène, sous-produits

## **ABSTRACT :**

The objective of this work is to show the possibility of mineralising calibrated plastic nanoballs (NBs) in suspension by heterogeneous photocatalysis. To this end, various commercial catalysts (P25, TiO<sub>2</sub> Aldrich, VLP7000 and PC 500) were tested on dyes (Orange II and Rhodamine B). These tests showed that P25-TiO<sub>2</sub> performed best. Subsequently, P25-TiO<sub>2</sub> was deposited on β-SiC foams and these materials (P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC foams) were used for the mineralisation of a PolyMethyl Metacrylate nanoball suspension. The first results showed that 50% of the initial TOC concentration was removed after 7 h. The tests on the influence of factors showed a significant influence of parameters such as : pH, recirculation flow rate, light intensity, particle size and polymer type. In addition, 96 h experiments were performed to better observe the surface modifications of polystyrene nanobeads (NB-PS). The results of the SEM and TEM analysis showed that the photo-oxidation phenomenon led to a deformation of the morphology of the nanoballs, which disintegrated with time. In addition, Dynamic Light Scattering analysis also allowed us to observe a progressive decrease in the size of the particles during their mineralisation, from 508 to 331 nm on average. The determination of thermal degradation products and by-products was done by setting up two methods of analysis by Py-GC/MS. The first at 500 °C allowed us to identify the styrene trimer as a polystyrene marker. The second at 250°C was used to identify by-products such as acetic acid, benzaldehyde, benzene, acetophenone, benzene methoxy-methyl and benzophenone. Furthermore, at the end of our work, magnetic composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> were considered to facilitate the recovery of the catalysts by magnetisation after the mineralisation of NBs-PS. However, the synthesised catalysts did not allow the mineralisation of NBs-PS.

**Keywords :** P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, NBs-PS, NBs-PMMA, styrene trimer, by-products

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE(S) .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
SIGLES, ABRÉVIATIONS ET FORMULES CHIMIQUES .....	iv
LISTE DES SYMBOLES .....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RESUME.....	xi
ABSTRACT .....	xii
TABLE DES MATIÈRES.....	xiii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	
PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MICRO, LES NANOPLASTIQUES ET LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGENE	
Introduction.....	5
CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX.....	6
I.1 Problématique des polluants synthétiques récalcitrants .....	6
I.2 Microplastiques et nanoplastiques : nouvelles sources de polluants récalcitrants.....	8
I.2.1 Classification des débris de plastique .....	11
I.2.2 Impact des nano et des microplastiques sur l'environnement.....	13
I.2.3 Législation sur les plastiques.....	15
CHAPITRE II : ÉLIMINATION DES POLLUANTS EN SOLUTION AQUEUSE.....	17
II.1 Élimination des polluants organiques par les techniques classiques de dépollution des eaux.....	17
II.1.1 Traitement biologique.....	17
II.1.2 Traitement physique .....	18
II.1.3 Traitement chimique.....	19
II.2 Procédés d'oxydation avancée.....	19
II.2.1 Généralités sur les procédés d'oxydation avancée .....	19
II.2.2 Procédés d'oxydation avancée par voie chimique homogène .....	20
II.2.3 Photocatalyse hétérogène.....	21
II.2.4 Radicaux hydroxyles .....	25

II.3 Dioxyde de titane .....	27
II.3.1 Choix du dioxyde de titane .....	27
II.3.2 Réactions et mécanismes .....	28
II.3.3 Structures chimiques.....	29
II.3.4 Phase anatase.....	29
II.3.5 Phase rutile.....	31
II.3.6 Synthèse du dioxyde de titane nanoparticulaire .....	31
II.4 Photocatalyseurs magnétiques .....	34
II.4.1 Nanoparticules coeur@coquille de magnétite.....	34
II.4.2 Utilité des catalyseurs magnétiques.....	35
II.4.3 Méthode synthèse des catalyseurs magnétiques.....	36
II.5 Facteurs influençant la photocatalyse à base de dioxyde de titane.....	37
II.5.1 Influence du potentiel hydrogène de la solution à traiter .....	38
II.5.2 Concentration initiale en polluant .....	38
II.5.3 Influence de l'oxygène dissous .....	39
II.5.4 Influence de certains ions inorganiques.....	39
II.5.5 Influence de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde .....	40
II.5.6 Influence de la masse des catalyseurs.....	40
<b>CHAPITRE III : SUPPORTS DE PHOTOCATALYSEURS ET RÉACTEURS</b>	
<b>PHOTOCATALYTIQUES .....</b>	<b>42</b>
III.1 Matériaux monolithiques .....	42
III.1.1 Support photocatalytique à structure nid d'abeille.....	43
III.1.2 Mousses alvéolaires tridimensionnelles $\beta$ -SiC .....	44
III.2 Synthèse des mousses $\beta$ -SiC .....	45
III.3 Propriétés physico-chimiques de la mousse $\beta$ -SiC.....	46
III.4 Réacteurs photocatalytiques et sources lumineuses .....	47
III.4.1 Différents types de réacteurs photocatalytiques .....	47
III.4.2 Sources lumineuses .....	52
Conclusion partielle.....	54
<b>DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES</b>	
Introduction.....	56
<b>CHAPITRE IV : TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTÉRISATIONS.....</b>	<b>57</b>
IV.1 Techniques de caractérisations des matériaux préparés .....	57
IV.1.1 Microscopie Electronique à Balayage .....	57

IV.1.2 Microscopie Electronique en Transmission .....	58
IV.1.3 Diffraction des rayons X .....	59
IV.2 Techniques analytiques des solutions et suspensions aqueuses.....	60
IV.2.1 Analyseur de Carbone Organique Total.....	60
IV.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible .....	61
IV.2.3 Pyrolyse-Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .....	62
IV.2.4 Diffusion dynamique de la lumière.....	65
CHAPITRE V : METHODE EXPERIMENTALE .....	67
V.1 Colorants .....	67
V.1.1 Orange II.....	67
V.1.2 Rhodamine B .....	67
V.1.3 Bleu de Méthylène .....	68
V.2 Nanobilles de Polymère .....	68
V.2.1 Polystyrène.....	68
V.2.2 PolyMéthacrylate de Méthyle.....	69
V.3 Conception des matériaux photocatalytiques.....	70
V.3.1 Conception des mousses P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC .....	70
V.3.2 Synthèse des catalyseurs magnétique.....	71
V.4 Dispositif expérimental et conditions expérimentales .....	71
V.4.1 Dispositif expérimental.....	71
V.4.2 Conditions opératoires.....	73
V.5 Développement d'une méthode analytique par pyrolyse-GC/MS.....	76
Conclusion partielle.....	78
TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION	
Introduction.....	80
CHAPIRE VI : CHOIX DU MEILLEUR CATALYSEUR ET APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE NBS (PMMA ET PS).....	81
VI.1 Test de photocatalyse en batch slurry avec les catalyseurs commerciaux .....	81
VI.2 Test de photocatalyse des 3 colorants en présence d'une suspension de P25-TiO <sub>2</sub> ..	82
VI.3 Test de photominéralisation d'une suspension de nanobilles de polystyrène en présence de P25-TiO <sub>2</sub> en poudre.....	83
VI.4 Caractérisation des mousses de P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC après dépôt du catalyseur.....	85
VI.5 Résultats des tests de photocatalyse avec les mousses P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC .....	86



VI.5.1 Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B à partir des mousses P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC.....	86
VI.5.2 Minéralisation des nanobilles par les mousses P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC .....	87
CHAPITRE VII : ANALYSE DES PRODUITS DE PHOTO-OXYDATION ET	
EXPLORATION DES CATALYSEURS MAGNÉTIQUES .....	96
VII.1 Analyse par Microscopie .....	96
VII.1.1 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage des mousses .....	96
VII.1.2 Analyse par Microscopie Électronique à Transmission des mousses .....	96
VII.1.3 Analyse par Microscopie Électronique à Transmission des NBs-PS1 .....	97
VII.2 Analyse par Diffusion Dynamique de la Lumière des nanobilles de PS3.....	98
VII.3 Analyse des sous-produits de dégradation par py-GC/MS.....	99
VII.3.1 Détermination de la concentration résiduelle de PS par py-GC/MS .....	99
VII.3.2 Détermination des produits de photo-oxydation .....	101
VII.4 Caractérisation des catalyseurs magnétiques par DRX (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> ) .....	102
VII.5 Tests de dégradation d'une solution d'orange II avec les photocatalyseurs magnétiques : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	103
VII.6 Tests de minéralisation d'une suspension de nanobilles de PS (NBs-PS3) avec le composite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	104
Conclusion partielle.....	105
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	
Perspectives.....	108
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	
Annexe 1 : Conditions opératoires pour la préparation des gammes étalons des suspensions de PS1 .....	127
Annexe 2 : Constantes de dégradation et de minéralisation des différents colorants .....	127
Annexe 3 : Gamme haute de la courbe d'étalonnage du trimère de styrène .....	127
Annexe 4 : Analyse de la variance pour la droite de calibrage.....	128
Annexe 5 : Calcul des concentrations résiduelles de PS1 .....	128
Annexe 6 : Cinétique de minéralisation des NBs-PS2 en batch avec les mousses P25-TiO <sub>2</sub> /β-SiC .....	129
Annexe 7 : Communication orale et posters .....	129
Annexe 8 : Publications.....	130

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La consommation d'eau de mauvaise qualité et le manque d'accès à l'eau potable causent environ 3 millions de décès chaque année dans le monde. Cela touche principalement les enfants de moins de 5 ans. De plus, selon l'UNESCO, chaque année les maladies hydriques tuent entre 1085000 et 2187000 de personnes dans le monde (Ndounla, 2013; WHO, 2015).

Les pays en développement sont particulièrement touchés par la problématique d'accès à l'eau potable parce que, ne disposant pas d'assez de ressources financières pour faire face efficacement à la pollution grandissante de la réserve en eau potable. En outre, le problème ne fait qu'empirer avec la croissance démographique et l'industrialisation galopante contribue à augmenter la pression sur la ressource en eau (Li *et al.*, 2019). La recherche de meilleurs rendements agricoles, le développement de l'industrie pharmaceutique, chimique et textile entraîne l'utilisation de nombreuses molécules complexes avec des fonctions nouvelles (pesticides, détergents, colorants, médicaments et autres produits à caractère industriel). Ces molécules se retrouvent par la suite dans les effluents industriels puis terminent leur course dans les cours d'eaux (Plantard *et al.*, 2012). Le caractère toxique de certains de ces composés représente un réel danger pour la santé humaine, la faune et la flore aquatique. Ces substances peuvent aussi s'accumuler dans les plantes cultivées dont la consommation par la suite peut entraîner des maladies digestives et des dysfonctionnements aux niveaux des organes vitaux (Kouamé, 2012).

Par ailleurs, l'utilisation croissante de plastiques dans les secteurs domestique, industriel et agricole exerce une pression sur les capacités disponibles pour l'élimination de ces déchets; ce qui représente un problème supplémentaire pour l'environnement (Shah *et al.*, 2008; Zan *et al.*, 2006). Ces plastiques, une fois dans l'environnement, peuvent être décomposés en petits fragments de taille micrométrique ou nanométrique par différents processus mécanique, biologique et chimique (Liu *et al.*, 2020; Thompson *et al.*, 2004). Ajouté à cela, certains nanoplastiques tels que les nanobilles provenant des produits de la parapharmacie (dentifrices, produits de nettoyage du visage etc.), sont fortement présents dans les eaux usées domestiques (Gregory et Hindley, 1996). Ces particules (les nanoplastiques) à cause de leurs petites tailles, passent à travers les filtres des stations d'épuration des villes (généralement les filtres de sable grossier > 6 mm, et filtres de sable fins, 1,5-6 mm (vensiland, 2003)) et terminent leurs courses dans les rivières puis les océans (Tofa *et al.*, 2019).

Une fois dans les océans, elles peuvent être ingérées par les micros et macro-organismes aquatiques (Gall et Thompson, 2015). De plus, des études ont montré qu'ils peuvent entraîner des perturbations endocriniennes (Pittura *et al.*, 2018). Le défi majeur serait d'éliminer ces nanoplastiques en amont, c'est-à-dire au niveau de station d'épuration des eaux.

Des méthodes simples, efficaces et peu coûteuses sont recommandées pour éliminer efficacement ces polluants. Pour résoudre ce problème, les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) ont vu le jour (Oturán et Aaron, 2014; Zazou, 2015; Vincenzo *et al.*, 2017).

Les POAs se sont révélés très efficaces pour l'élimination des polluants toxiques et récalcitrants. Leurs efficacités se basent principalement sur la production *in situ* de HO• ayant un pouvoir oxydant supérieur à celui d'autres oxydants plus classiques tels que : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> (Okpala *et al.*, 2015; Aissani *et al.*, 2018; Rott *et al.*, 2018). Les radicaux hydroxyles sont capables de minéraliser partiellement ou complètement les molécules organiques présentes en suspension. Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier s'est porté sur le procédé de photocatalyse hétérogène TiO<sub>2</sub>/UV. Cet intérêt pour ce procédé est dû à sa simplicité de mise en œuvre et à sa capacité à éliminer une large gamme de polluants à température ambiante (Hafizah et Sopyan, 2015; Hamidi et Kacem, 2017; Mohamed *et al.*, 2018; Bianco *et al.*, 2020). De plus, le TiO<sub>2</sub> est un matériau inerte, abondant et peu coûteux (Ansari *et al.*, 2016). Bien que des études aient déjà été menées sur la minéralisation de films de polystyrène (Zan *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2008; Ali *et al.*, 2016), d'autres ont également porté sur l'élimination de microplastiques (MPs) (Wang *et al.*, 2019; Ariza-Tarazona *et al.*, 2020). Toutefois, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur la minéralisation des nanoparticules de plastiques, pourtant ce sont elles qui passent le plus facilement à travers les filtres et qui sont les plus facilement ingérées par les organismes. Le manque de travaux sur les nanoplastiques (NPs) pourrait s'expliquer par la complexité de la mise en œuvre d'une méthode analytique de suivi de leur dégradation et de leur minéralisation. La petite taille des particules rend difficile la séparation de phase en fin de traitement. Les catalyseurs supportés et magnétiques pourraient être de bons candidats pour résoudre le problème de séparation en fin de traitement. En outre, depuis de nombreuses années, l'ICPEES utilise des mousses alvéolaires de carbure de silicium sur lesquelles est déposé le TiO<sub>2</sub> pour la minéralisation des polluants dans l'eau et dans l'air (Kouamé *et al.*, 2011; Masson, 2012; Marien *et al.*, 2019; M'Bra *et al.*, 2019a). Ces mousses permettent d'immobiliser de grandes quantités de TiO<sub>2</sub>. En outre, elles jouent le rôle de mélangeur statique permettant d'homogénéiser la solution à l'intérieur du réacteur.

Une autre alternative intéressante de plus en plus utilisée est celle des catalyseurs magnétiques. Elle repose sur la synthèse de composites à base de magnétique pouvant être récupérés en fin de procédé sous l'effet d'un champ magnétique (Noval *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2019; Brossault *et al.*, 2021). Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est d'étudier pour la première fois la possibilité de minéraliser des nanobilles de polystyrène (NBs-PS) et de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en suspension par photocatalyse à partir des mousses TiO<sub>2</sub>/β-SiC. L'originalité de ce travail réside dans la mise en place d'une méthode de suivi de la minéralisation des NBs-PS par pyrolyse GC/MS. De façon spécifique, il s'agira :

- ✚ de déterminer le meilleur catalyseur commercial pour le traitement de suspensions aqueuses de nanoparticules de plastique (PMMA et PS) ;
- ✚ d'observer l'évolution de la taille des nanobilles et d'analyser les produits de photo-oxydation au cours de leur minéralisation.

Ce manuscrit est subdivisé en trois parties. **La première partie** est une revue bibliographique composée de 3 chapitres : la pollution des eaux, l'élimination des polluants en solution aqueuse et les supports de catalyseurs et réacteurs photocatalytiques.

**La seconde partie** est consacrée aux matériel et méthodes expérimentales utilisées au cours de cette étude. Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées pour caractériser les matériaux photocatalytique et des sous-produits issus de la décomposition photo-oxydative y sont décrites.

Enfin, **la troisième partie** est consacrée aux résultats obtenus suivis de la discussion. Les paramètres influençant l'activité photocatalytique sont étudiés. La fin de cette partie est focalisée sur l'analyse des sous-produits de minéralisation et l'exploration de catalyseurs magnétiques. La conclusion générale et les perspectives terminent la partie active de ce manuscrit.

**PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LES MICRO, LES NANOPLASTIQUES ET LA  
PHOTOCATALYSE HÉTÉROGENE**

## **Introduction**

La synthèse bibliographique comporte 3 chapitres :

- ✚ Dans ce chapitre intitulé **Pollution des eaux**, nous montrons la pollution due aux micro et nanoplastiques, leurs sources, leurs classifications et leurs impacts sur l'environnement et la santé ;
- ✚ Le chapitre intitulé **Elimination des polluants en solution aqueuse**, fait l'état de l'art sur les techniques de traitement des eaux et met l'accent sur la photocatalyse hétérogène et les procédés d'oxydation avancée ;
- ✚ Le dernier chapitre de cette partie intitulé **Supports de photocatalyseurs et réacteurs photocatalytiques** fait la synthèse sur les matériaux pris comme support en photocatalyse et les types de réacteurs utilisés.

## **CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX**

Les eaux douces sont naturellement peu polluées, la majeure partie de la pollution provient des débris de végétaux (feuilles mortes, bois...) et d'animaux (carcasses, filantes...) (Ndounla, 2013). Les différentes activités anthropologiques sont à l'origine de la hausse de la charge polluante dans les eaux au cours de ces dernières décennies. En général, il existe deux types de pollutions dans les eaux : une pollution d'origine microbiologique et une pollution chimique. Les polluants chimiques peuvent être de nature organique ou minérale. Une distinction est également faite entre les polluants biodégradables et non biodégradables. Ces derniers encore appelés biorécalcitrants nécessitent des techniques de traitements spécifiques.

En tenant compte de leur niveau de toxicité, les polluants peuvent être regroupés en deux groupes : les macropolluants qui sont présents naturellement dans les eaux et ayant une faible toxicité, puis les micropolluants qui présentent un niveau élevé de toxicité, même à de très faibles concentrations (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  au  $\text{mg/L}$ ).

### **I.1 Problématique des polluants synthétiques récalcitrants**

De nombreux polluants organiques synthétiques sont apparus dans l'environnement au cours des dernières décennies à cause de l'industrialisation galopante, du transport et de l'agriculture intensive. Ce sont notamment les pesticides, les colorants, les engrais, les médicaments, les plastiques... L'industrie textile par exemple est reconnue comme la plus importante consommatrice d'eau et de colorants et ce lors des étapes de teinture, d'impression où les colorants sont abondamment utilisés pour colorer les différents types de fibres textiles (nylon, coton, laine, soie, polyamide, polyester, cellulose et acrylique) (Sala et Gutiérrez-Bouzán, 2012). Les études menées par l'Agence de protection de l'environnement américaine (EPA) ont montré que 40 l d'eau en moyenne sont utilisés pour la teinture de 1 kg de tissu, cette quantité variant selon la matière textile et le procédé de teinture (Arslan *et al.*, 2016). Cependant, les colorants ne se fixent pas à 100 % sur la fibre au cours du processus de teinture et environ 20 à 50 % sont directement déversés dans les milieux naturels sans traitement adéquat (Zidane *et al.*, 2012). Ces colorants ont une structure moléculaire complexe, un poids moléculaire élevé ce qui les rend plus stables et difficilement biodégradables (Forgacs *et al.*, 2004; Gupta et Suhas, 2009). Le rejet de ces effluents dans l'environnement contribue à l'eutrophisation des plans d'eaux. Ils peuvent également empêcher la pénétration de la lumière dans l'eau et par conséquent la photosynthèse au niveau de la flore aquatique, ce qui a pour conséquence la réduction de l'oxygène dissous et la



perturbation des processus du métabolisme biologique (Assémian *et al.*, 2018b; Joshi *et al.*, 2004).

Ces polluants appartiennent à la classe des polluants organiques récalcitrants ou persistants (PORs ou POPs). Du fait de leur résistance, ces composés vont s'accumuler dans les tissus des organismes vivants par le processus de la chaîne trophique et peuvent présenter des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement. Ces polluants dits émergents ou biorécalcitrants posent un problème en matière de qualité de l'eau, car leur élimination dans les eaux est difficile à cause de leur résistance au traitement biologique, généralement utilisé pour éliminer la matière organique. En France par exemple, des études montrent que parmi les polluants quantifiés dans les eaux souterraines, 80 % proviennent de produits du quotidien (médicaments, plastifiants, HAP, solvants, détergents, etc.) (datalab environnement, 2020). En Afrique, plus particulièrement en Afrique subsaharienne, la production grandissante des principales cultures telles que la banane, le café, le riz et le coton entraîne l'utilisation de grandes quantités de pesticides. Les eaux de surface et souterraines sont principalement contaminées par les pesticides (Chlorpyriphos-éthyl, Chlorpyrifos, dalterine, profénofos, glyphosate). Des échantillonnages réalisés sur les rivières et 13 forages à Azaguié Sud-Est de la Côte d'Ivoire, ont montré une teneur en glyphosate allant de 0,27 à 0,67  $\mu\text{g/L}$  (Soro *et al.*, 2018). Au Sénégal, la même étude réalisée sur 48 forages dans la région de Niayes a montré que les eaux de surface et souterraines contenaient 0,53 à 46,20  $\mu\text{g/L}$  d'organophosphorés soit 400 fois les recommandations de l'OMS (0,1  $\mu\text{g/L}$ ) (Ngom *et al.*, 2012). Le fleuve Niger ne fait pas exception à cette règle, car Maiga (2013) a détecté au Mali la présence de profénofos, acétamipride, atrazine, cyperméthrine et d'endosulfan. Leur présence dans les cours d'eau constitue un danger pour la santé des populations (Zoumenou *et al.*, 2015).

La figure 1 montre les quantités de produits phytosanitaires appliquées dans une zone agricole à proximité d'un barrage à Korhogo en Côte d'Ivoire (Traoré *et al.*, 2015). L'analyse des eaux du barrage a montré que 60 % des échantillons avaient une concentration de Carbendazime allant de 2 à 7  $\mu\text{g/L}$  (Soro *et al.*, 2018).

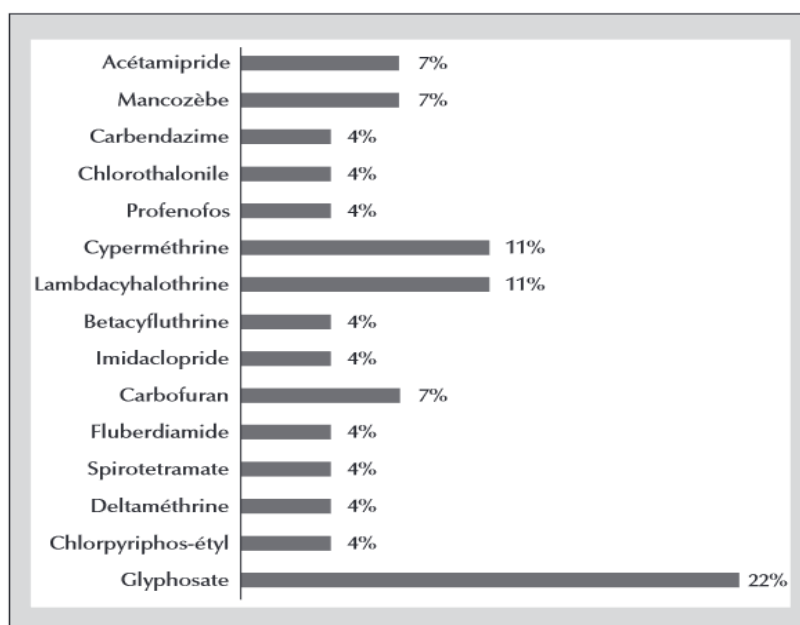


Figure 1: Pourcentage de produits phytosanitaires utilisés par les maraîchers autour du barrage d'alimentation de Korhogo (Soro *et al.*, 2018)

Au regard de leur dangerosité pour l'Homme et pour l'environnement, le 22 mai 2001 à Stockholm une convention a été mise en place par 151 pays. Cette convention a eu pour but la d'interdire l'utilisation de 12 composés organiques toxiques (pesticides) et persistants qui sont : l'aldrine, dieldrine, endrine, chlordane, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène, bipényles polychlorés, dioxines et furanes (ONU, 2008).

### **I.2 Microplastiques et nanoplastiques : nouvelles sources de polluants récalcitrants**

La production et l'utilisation mondiales des plastiques ont augmenté de manière significative depuis le développement des polymères synthétiques et des produits manufacturés dans les années 1950 et 1960 (Geyer *et al.*, 2017). À ce jour, malgré l'attention internationale accrue, les déchets plastiques sont devenus un problème important, tant sur terre qu'en milieu marin en raison de la production croissante et de l'élimination inadéquate des déchets plastiques (Thompson *et al.*, 2004; Rillig *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). La production mondiale de plastiques a fortement augmenté depuis 1950 pour améliorer la vie humaine, et a atteint près de 381 millions de tonnes en 2015 (Ritchie et Roser, 2018). Cette augmentation a cependant induit une autre forme de pollution mondiale, faisant des plastiques des polluants préoccupants (MacArthur *et al.*, 2016). Déjà en 2010, la production de déchet plastique était estimée à 275 millions de tonnes par an. Une partie de ces déchets soit 8 millions de tonnes se retrouve chaque année dans les Océans (Jambeck *et al.*, 2015)(Figure 2).

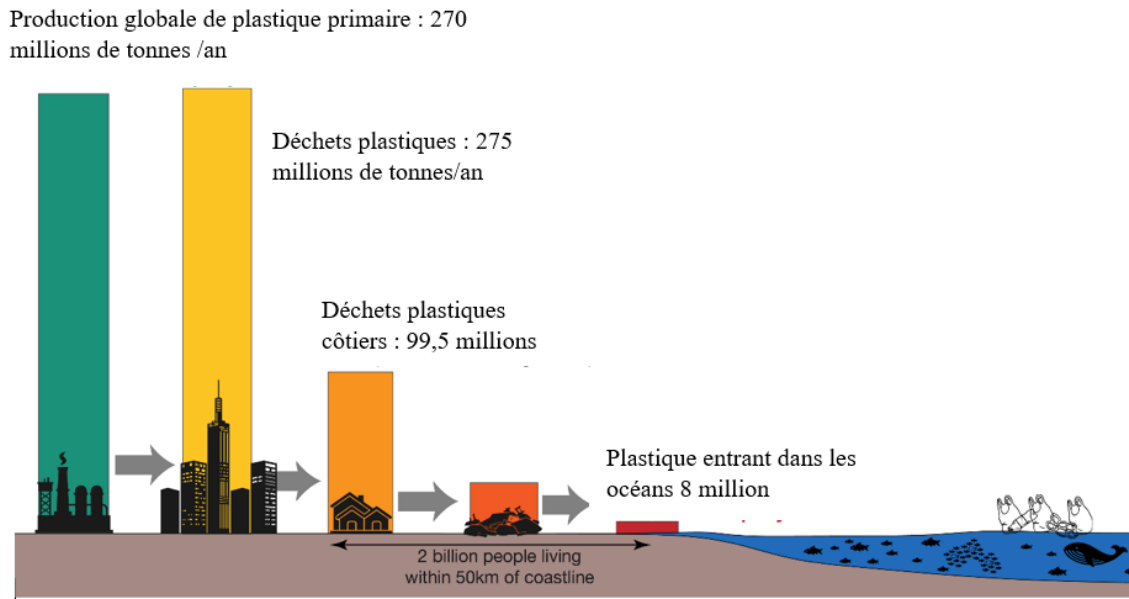


Figure 2: Invasion des plastiques dans les Océans (Eriksen *et al.*, 2014; Jambeck *et al.*, 2015)

En outre, à côté de cette pollution visible se trouve une autre forme de pollution liée aux plastiques, plus dangereuse et peu ou pas visible causée par les micros et les nanoplastiques.

Les micros et les nanoplastiques sont des débris de plastiques ayant des tailles <5 mm. Le comportement et la toxicité des débris plastiques dans l'environnement sont influencés par leur taille (Reynaud *et al.*, 2022). En plus de cela, s'ajoutent leur composition chimique, leur forme qui déterminent le devenir des micro et nanoplastiques dans les eaux (Kihara *et al.*, 2021). La dangerosité des micro et nanoplastiques reste liée à leur nature intrinsèque : la taille, le type de polymère, les additifs chimiques (libération ou lixiviation), les concentrations...(Hartmann *et al.*, 2017; Mitrano *et al.*, 2021). Ceci préoccupe la communauté scientifique et les décideurs politiques sur l'impacts que pourrait avoir les nanoplastiques sur l'environnement et la santé humaine. De façon générale, les micro et nanoplastiques se forment au cours des processus de fabrication, d'utilisation, de dégradation des objets en plastique vieillis (Bouwmeester *et al.*, 2015). En effet, les nanoplastiques sont produits de manière non-intentionnelle à la suite de la dégradation de déchets plastiques à l'échelle microscopique, et pourraient former des hétéro-agrégats avec d'autres matériaux naturels et/ou d'origines anthropiques (Hüffer *et al.*, 2017).

D'après des études récentes les MPs et NPs se retrouvent partout dans l'environnement et leur nombre n'a cessé de croître. Ils sont présents dans :

- ✚ les Océans (Phuong et al., 2016; Li et al., 2016; Auta et al., 2017; Carbery et al., 2018);
- ✚ les sédiments (Dekiff et al., 2014; Vaughan et al., 2017);
- ✚ les plages (Van et al., 2012);
- ✚ les mers (Woodall et al., 2014; Zhou et al., 2018) ;
- ✚ les rivières (Wang et al., 2017) ;
- ✚ les régions polaires (Kanhai et al., 2018) ;
- ✚ l'atmosphère marine lointaine (Trainic et al., 2020).

Leur omniprésence suscite des craintes de plus en plus croissantes. Les plastiques une fois dégradés en microplastiques sont transportés dans les différents milieux naturels par plusieurs moyens (Figure 3) :

- **Eaux-Atmosphère** : il existe une hypothèse selon laquelle, il y aurait un flux sortant de micro et nanoplastiques du milieu marin vers le compartiment atmosphérique via l'éclatement des bulles d'air à l'interface mer-atmosphère (Allen et al., 2020; Zhang et al., 2020). Ce phénomène, appelé « bubble bursting », est connu pour générer à grande échelle des embruns et aérosols dans les atmosphères marines (Lewis et al., 2004). L'hypothèse d'un transfert mer-atmosphère de polymères est notamment étayée par des travaux montrant la présence de microplastiques dans des masses d'air en provenance de l'Atlantique sur la côte landaise (Allen et al., 2020) ;
- **Sols-Océans** : après les différents processus de dégradation que vont subir les débris de plastique en micro et nanoplastiques, ceux-ci seront transportés vers les rivières par les eaux de ruissellement pour finalement se retrouver dans les océans, puisque les études ont montré que les rivières et les océans contiennent des particules principalement trouvées dans les sols (Horton et al., 2017) ;
- **Sols-Atmosphères** : La diversité des formes, la petite taille, la légèreté et la faible densité des microplastiques contribuent à leur transport généralisé et à la dispersion facile sur de grandes distances sur terre par le vent et d'autres courants naturels (Horton et Dixon, 2018).

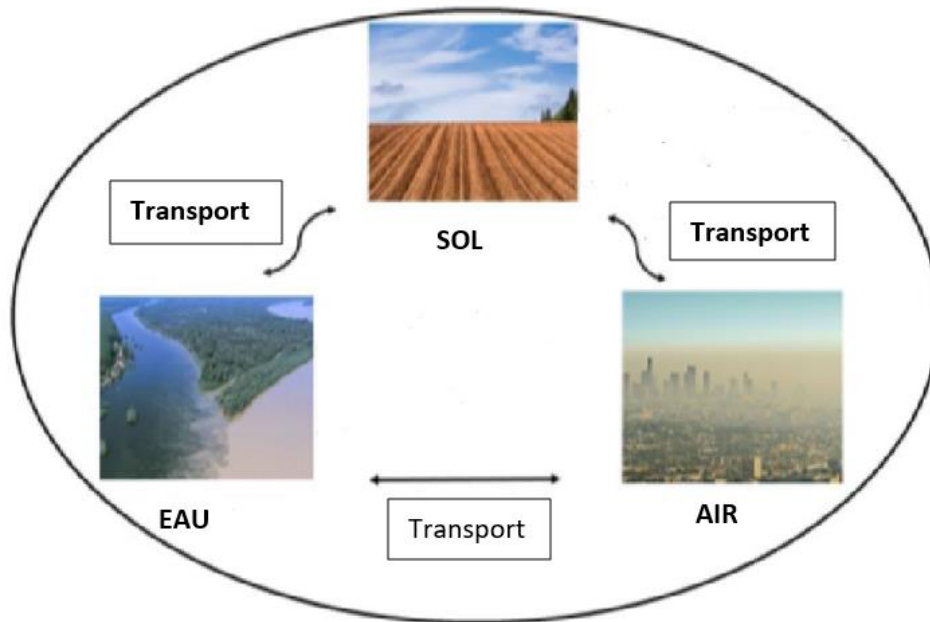


Figure 3 : Moyens de transport des micro et nanoplastiques dans les différents milieux (Padervand *et al.*, 2020)

### I.2.1 Classification des débris de plastique

En 2009, au cours d'un atelier sur " l'occurrence, les effets et le devenir des débris marins microplastiques " les MPs ont été définis pour la première fois par la communauté scientifique comme des particules d'une taille inférieure à 5 mm (Cole *et al.*, 2011). Bien que plusieurs définitions des MP aient été proposées en fonction de leur taille. Une taille de particule comprise entre 0,001 et 5 mm est la définition actuellement acceptée par la communauté scientifique (Kershaw and Rochman, 2016). Les débris de plastiques sont classés généralement comme suit : Nanoplastiques (<0,001 mm), Microplastiques (0,001 - 5 mm), Mésoplastiques (5 - 50 mm), Macroplastiques (50 - 500 mm), et Mégaplastiques (>500 mm) (Wu *et al.*, 2019).

En fonction de leur origine, les sources de MPs sont divisées en MPs primaires et secondaires, comme le montre la figure 4. En général, certains types de microbilles, de nodules, de capsules, de fibres ou de pastilles peuvent être utilisés dans les cosmétiques, les produits de soins personnels et dans le processus de fabrication de plastiques. Ces MPs sont considérés comme les MPs primaires (Syberg *et al.*, 2015; Auta *et al.*, 2017).

Quant aux MP secondaires, ils peuvent être formés par la décomposition de gros morceaux de plastique en morceaux plus petits, ce sont les MP secondaires. Cette décomposition se fait par différents processus chimiques, mécaniques, biologiques et physiques (Imhof *et al.*, 2013).

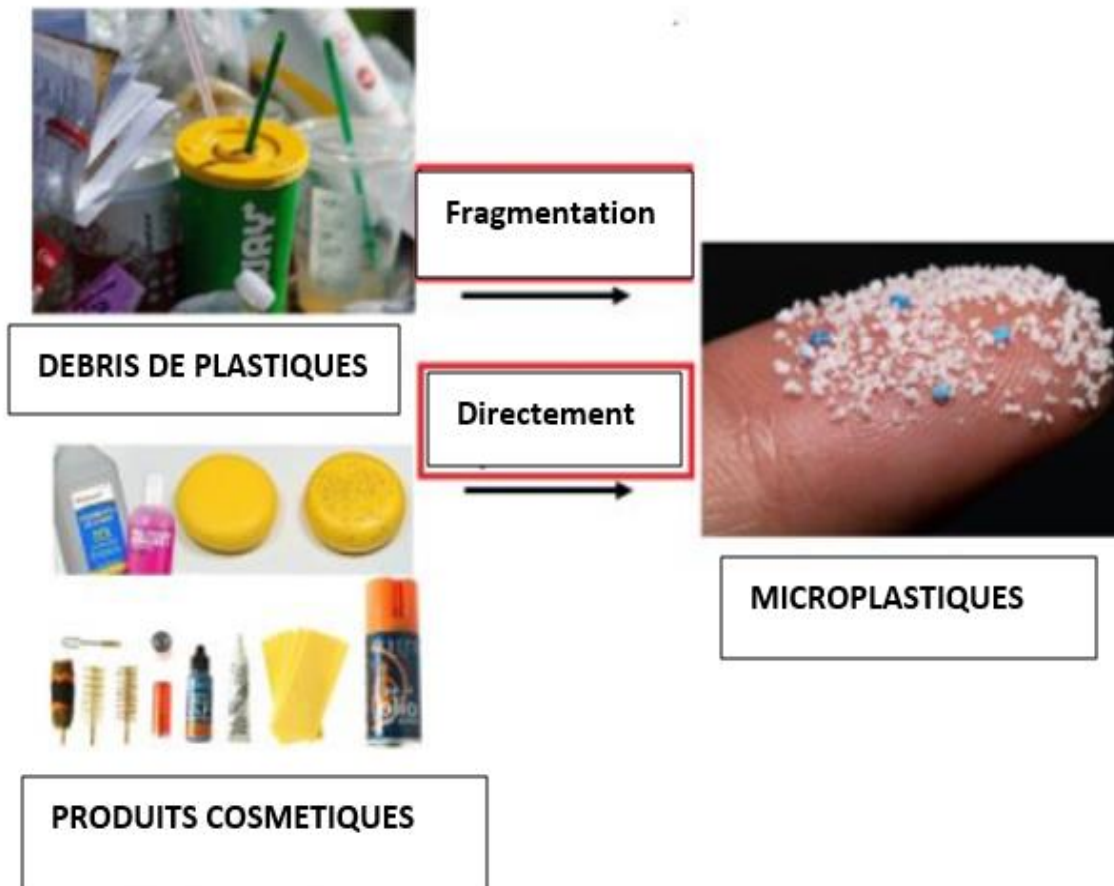


Figure 4: Origines des micro et nanoplastiques présents dans les océans (Padervand *et al.*, 2020)

La figure 5 montre la répartition estimée par source des MPs et NPs (1,5 million de tonnes par an) qui finissent dans les océans du monde. Il est particulièrement intéressant de noter que, d'après cette figure, l'abrasion des pneus, le lavage des textiles et la poussière urbaine représentent ensemble 87 % des sources en microplastiques.

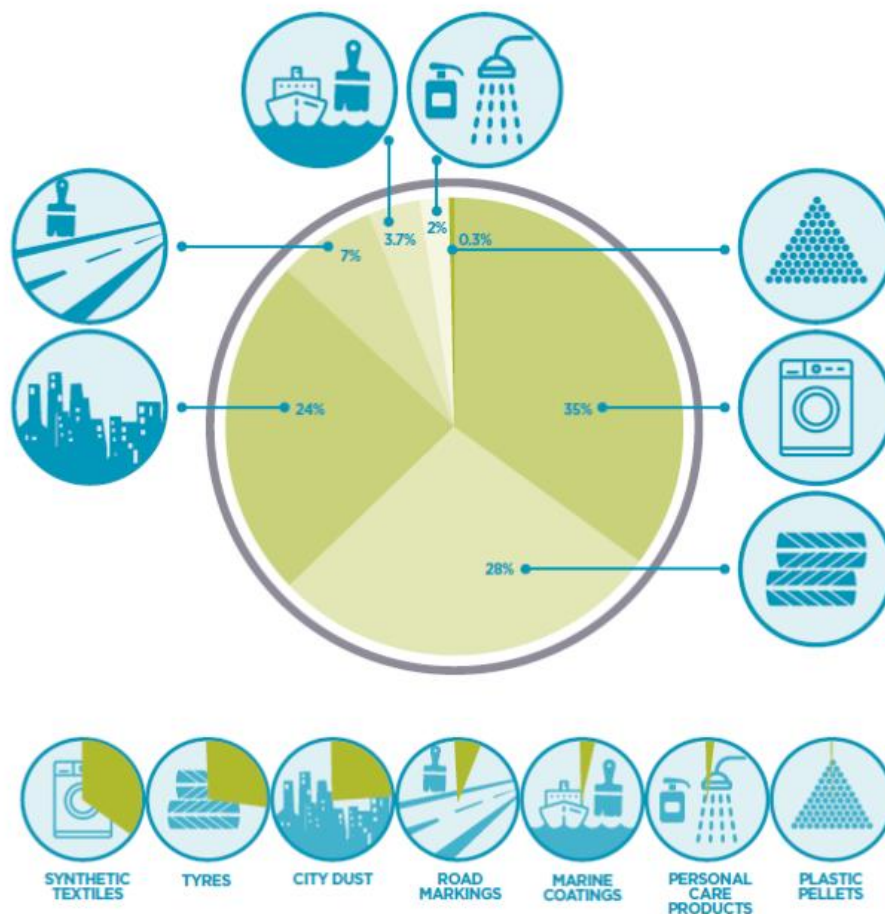


Figure 5: Répartition des différentes sources de production des microplastiques (Boucher et Friot, 2017)

### I.2.2 Impact des nano et des microplastiques sur l'environnement

La pollution rapide des océans par les NPs et les MPs au cours de ces dernières années est due à l'utilisation grandissante des machines à laver dans les pays industrialisés, le nombre sans cesse croissant de voitures en circulation (abrasion des pneus) et aussi à des degrés moindre l'utilisation d'exfoliants contenant MPs (Moore, 2008). Ainsi certains pays ont commencé à interdire les produits de soins personnels contenant des MPs de plastique (SAM, 2018), en raison de leur persistance, dans l'environnement (Nelms *et al.*, 2019). Les graines de citrouille et les noyaux d'abricot, ont remplacé les MPs dans les nettoyeurs pour le visage.

Ces MPs, provenant de ces différentes sources, sont directement introduits dans les eaux usées par les activités humaines. Une partie des particules nanométriques de plastique, du fait de leur petite taille, vont traverser les systèmes de traitement d'eaux usées des villes, sans être retenus par les filtres des stations d'épuration (généralement filtres grossiers > 6 mm, et filtres

fins ; 1,5-6 mm (Vesilind, 2003)) et vont pénétrer dans les océans via les eaux de surface (Browne *et al.*, 2007). Ainsi, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) peuvent être considérées comme l'un des principaux points d'émission de microplastiques et de libération de nanoplastiques dans l'environnement aquatique (Cole *et al.*, 2011; Talvitie *et al.*, 2015). Si les plus grosses particules de plastique sont efficacement éliminées dans les stations d'épuration des eaux usées, ce n'est pas le cas des nanoplastiques qui entrent et s'accumulent dans l'environnement aquatiques (Murphy *et al.*, 2016). Les microplastiques et les nanoplastiques peuvent être considérés comme des polluants émergents qui suscitent de plus en plus d'inquiétude quant à leur impact sur l'environnement et pour la santé humaine.

En effet, les nanoplastiques ayant une grande surface spécifique, sont de puissants adsorbants pour les polluants toxiques hydrophobes (Mato *et al.*, 2001; Ogata *et al.*, 2009). Ajouté à cela leurs propriétés colloïdales (Bouwmeester *et al.*, 2015). Ayant une faible densité, ils demeurent en suspension dans la colonne d'eau où ils peuvent avoir des interactions avec les polluants et être emporté par les courants océaniques sur de longues distances avant d'être finalement ingérés par les organismes marins (Maity et Pramanick, 2020). Les différents composés toxiques adsorbés sur les NPs peuvent par la suite être désorbés une fois dans le corps des organismes vivants qui les ingèrent (Li *et al.*, 2018). En outre, l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a identifié plus de 400 additifs utilisés pour les plastiques dans des volumes importants (c'est-à-dire plus de 100 tonnes/an)(Wagner and Schlummer, 2020). L'ECHA estime à partir d'un modèle de calcul que 155 sur 400 additifs sont relargués dans les eaux (ECHA, 2021).

Bien que les doses adsorbées soient négligeables, il faut néanmoins prendre en compte le phénomène de bioaccumulation. Ces phénomènes de bioaccumulation et de bioamplification sont très préoccupants quand il s'agit des polluants organiques persistants (POPs). Les molécules organiques ont souvent un caractère lipophile et auront tendance à s'accumuler dans les graisses des êtres vivants. Par conséquent, la consommation d'aliments contenant des polluants mène à la bioamplification au travers de la chaîne trophique (Figure 6). En effet, entre deux espèces d'une chaîne alimentaire il est possible de trouver la concentration de plusieurs ordres de grandeur. Des études ont démontré que les petits organismes tels que les *Centropages Typicus*, *Daphnia magna* et aussi la crevette brune pouvaient ingérer les micro et nanoplastiques puis les transférer après avoir été ingérés à leur tour à des organismes de grande taille comme les tortues de mer (Cole *et al.*, 2013; Devriese *et al.*, 2015). De plus, les NPs de polystyrène de 50 nm ont déclenché une toxicité chronique sur deux générations chez les



copépodes marins, tout en ne présentant aucune toxicité aiguë chez la première génération (Lee *et al.*, 2019). Les NPs peuvent aussi entraîner une perturbation endocrinienne, un stress hépatique, un stress oxydatif, une réduction de l'activité enzymatique, une nécrose cellulaire et une altération du système immunitaire des poissons (Pittura *et al.*, 2018).

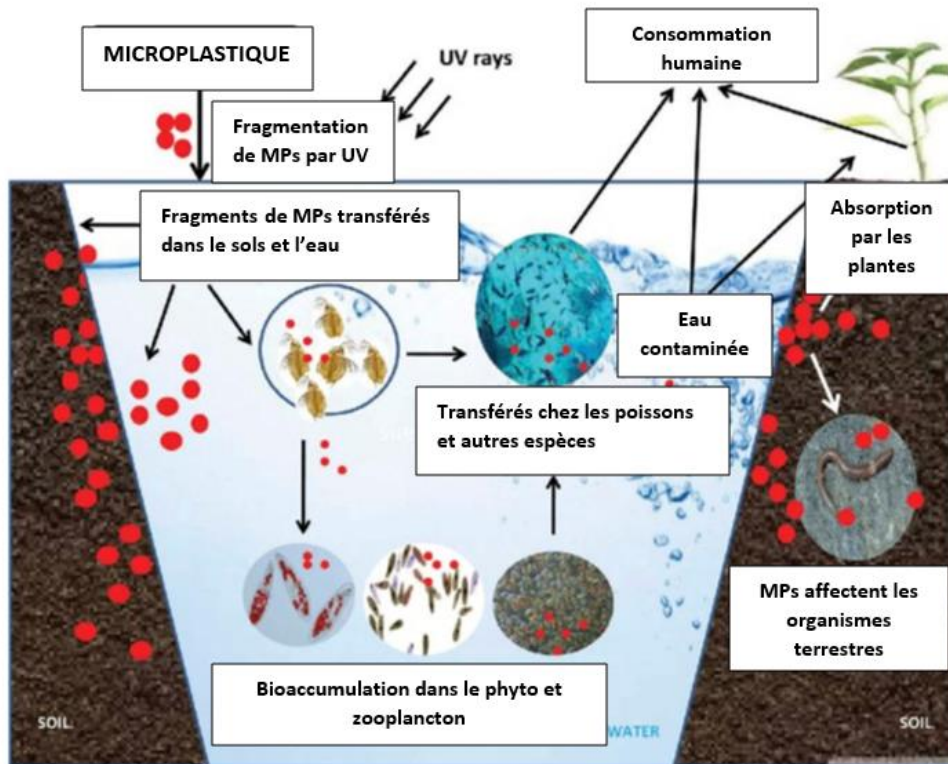


Figure 6: Bio-accumulation et bio-magnification possibles des microplastiques dans notre environnement (Ali *et al.*, 2019)

### I.2.3 Législation sur les plastiques

En Europe, plusieurs pays ont pris des mesures afin de limiter les émissions de déchets plastiques dans l'environnement. En 2015, par exemple, le gouvernement fédéral belge a ordonné la conception d'un test pour évaluer et prévenir l'émission de microparticules synthétiques primaires. La Ministre fédérale de l'Energie, de l'Environnement et du Développement durable, Marie Christine Marghem, et des représentants de l'association belge et luxembourgeoise des producteurs et distributeurs de cosmétiques, de produits de nettoyage et d'entretien, de colles, de mastics, de biocides et d'aérosols concluent un accord sectoriel pour l'élimination progressive des microparticules d'une série de produits de consommation. L'objectif premier du projet d'accord était de promulguer une interdiction totale des minuscules particules de plastique (microbilles) dans tous les produits cosmétiques d'ici à

2019. Le projet d'accord oblige également les parties à suivre les progrès scientifiques et technologiques pertinents et à prendre les mesures nécessaires (Ooms *et al.*, 2015).

La France a défini les conditions d'application des dispositions législatives du code de l'environnement visant à interdire la mise sur le marché de produits cosmétiques d'exfoliation ou de nettoyage qui contiennent des particules plastiques solides, et ce depuis 1er janvier 2018 (EU, 2018).

En ce qui concerne les pays africains, la pollution par les MPs et NPs n'est pas reconnue comme un problème émergent, même si cette pollution est un problème majeur. Cependant, les efforts visant à réduire et à interdire l'utilisation des sacs en plastique montrent que le problème n'est pas ignoré. Par conséquent, plusieurs pays africains ont pris des mesures pour lutter contre la pollution par les sacs en plastique (Tableau 1) (Khan *et al.*, 2018).

Tableau 1 : Listes des pays africains à avoir interdit l'utilisation de sac plastiques (EU, 2018)

<b>Pays</b>	<b>Décision d'interdiction des sacs plastiques</b>
Afrique du Sud	2004
Cameroun	2014
Côte d'Ivoire	2018
Erythrée	2005
Kenya	2017
Maroc	2016
Mauritanie	2013
Rwanda	2008
Tanzanie	2006

## CHAPITRE II : ÉLIMINATION DES POLLUANTS EN SOLUTION AQUEUSE

### II.1 Élimination des polluants organiques par les techniques classiques de dépollution des eaux

La pollution peut être définie comme le changement défavorable d'un milieu naturel sous l'action humaine. Ces modifications peuvent avoir des conséquences négatives sur l'environnement, et même sur la santé humaine (Dagot, 2013). De façon plus spécifique, il y a pollution des eaux lorsque les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques de celle-ci sont modifiées et que son usage représente un risque de santé pour l'homme. Généralement les eaux brutes contiennent des polluants organiques et/ou inorganiques, biologique /ou minérales. La quantité de polluant contenue dans une eau usée est estimée en concentration de matière (mg/L) ou d'impact (mg d'O<sub>2</sub>/L) ce qui correspond à la quantité d'oxygène contenue dans cette eau.

Les stations de traitement ont pour but d'éliminer ces polluants de façon progressive par une série d'opérations de traitement primaire, secondaire et tertiaire (Brienza *et al.*, 2016). La figure 7 montre les différentes étapes de traitements des eaux usées au niveau d'une station d'épuration des eaux (STEP).

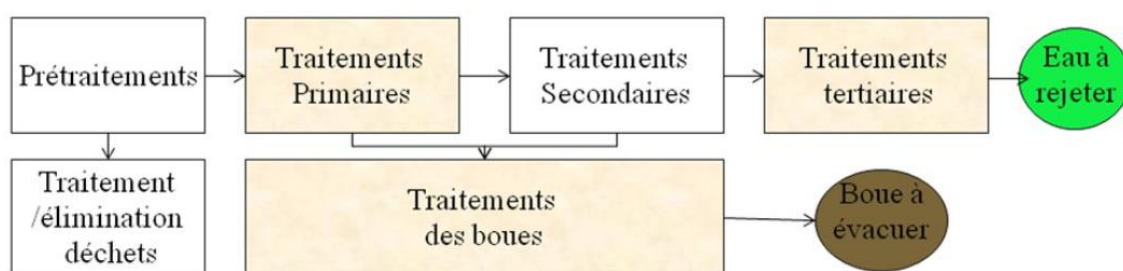


Figure 7 : Différentes étapes de traitement dans une station d'épuration (STEP)

Les méthodes de traitement de l'eau en vue de l'élimination de la matière organique, peuvent être regroupées en trois catégories : les traitements biologiques, les traitements physiques et les traitements chimiques.

#### II.1.1 Traitement biologique

Les procédés de traitement biologique des eaux usées consistent en l'élimination des polluants par l'activité métabolique des organismes vivants qui sont généralement des microorganismes, notamment des bactéries et des champignons présents dans l'eau. Cette technique de traitement des eaux usées offre des options économiques intéressantes (Demirbas, 2009). Une grande partie des systèmes de traitement biologique ont recouru à des micro-organismes hétérotrophes qui utilisent le carbone organique comme source principale

d'énergie et pour la synthèse cellulaire. Cependant, malgré leur faible coût, les traitements biologiques ne fournissent pas toujours des résultats satisfaisants, surtout quand il s'agit de traiter les effluents industriels. Ces effluents étant riches en polluants organiques récalcitrants, toxiques, résistants aux traitements biologiques et très peu biodégradables (García-Pérez *et al.*, 2001; Lapertot *et al.*, 2006). De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues biologiques importantes dont le traitement et l'élimination représentent 50 % du coût du procédé (Defrance et Jaffrin, 1999). La dégradation des molécules azotées entraîne parfois la formation d'amines (plus toxiques que la molécule initiale) qui finissent dans les sédiments, les aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Il est parfois nécessaire de le coupler avec d'autre procédé pour le rendre plus efficace (Kouamé, 2012).

## **II.1.2 Traitement physique**

### **II.1.2.1 Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane par le biais d'une pression hydraulique (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration). L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat qui reçoit les impuretés organiques. Cette technique de séparation est efficace pour le traitement des eaux usées microbiologiques (eaux polluées par les micro-organismes d'origine humaine ou environnementale) (Petrovic *et al.*, 2003). Cette technique permet également l'élimination des microorganismes (bactéries, algues et virus), les sels dissous et les métaux lourds (Kurniawan *et al.*, 2006). Mais, les coûts de maintenance liés au renouvellement ou à la régénération des supports rendent leur utilisation difficile. De plus, la technique d'électrodialyse est également citée mais son coût énergétique reste élevé (Demirbas, 2009).

### **II.1.2.2 Adsorption sur charbon actif**

Face aux contraintes de coût, la recherche s'est orientée vers la recherche de support peu coûteux. Ainsi, le charbon actif apparaît comme une alternative intéressante pour l'élimination des polluants organiques par adsorption. L'adsorption est réputée pour être un procédé simple à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'un des composés les plus utilisés de par son coût et l'abondance de la ressource (Marsh et Reinoso, 2006). Cependant, la régénération du charbon actif par voie thermique utilisée de nos jours à l'échelle industrielle génère des coûts énergétiques élevés. Il faut trouver une technique de régénération durable et peu coûteuse pour rendre la filière plus attractive (Telegang, 2017).

### II.1.3 Traitement chimique

Le traitement des eaux usées biologiques par voie chimique fait intervenir des réactions chimiques pour,

- **Coaguler le polluant** en utilisant des coagulants de natures minérales ou organiques qui réagissent avec les polluants dissous pour entraîner les phénomènes de coagulation-floculation et de précipitation. Une fois les floes formés, ils seront ensuite enlevés par différentes méthodes de séparation (Zongo, 2009)
- **Dégrader le polluant** par des agents chimiques oxydants. Exemple l’ozone ( $O_3$ ), et l’eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) réagissent avec le polluant pour provoquer sa dégradation par réaction d’oxydation. Des méthodes électrochimiques sont également proposées, mais font encore l’objet d’études et de recherche pour une meilleure vulgarisation (Pichat, 2013). Le traitement chimique des effluents est coûteux, car les réactifs représentent parfois 1/3 du coût de traitement (Carra *et al.*, 2013). De plus, l’utilisation d’agents chimiques au cours du traitement peut engendrer une autre forme de pollution due aux intrants chimiques (Leary and Westwood, 2011; Telegang, 2017).

Parmi les méthodes de traitement chimique, les Procédés d’Oxydation Avancée apparaissent comme étant très prometteur. Le principe de ces procédés est basé sur la formation d’espèces radicalaires très réactives : les radicaux hyperoxydes ( $HO_2^{\cdot}$ ), les radicaux superoxydes ( $O_2^{\cdot}$ ), les radiaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ). Ces derniers sont les radicaux les plus recherchés, car ils ont une durée de vie très courte, un potentiel d’oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux polluants organiques.

## II.2 Procédés d’oxydation avancée

### II.2.1 Généralités sur les procédés d’oxydation avancée

La plupart des polluants réfractaires ou récalcitrants échappent au traitement classique des eaux usées. Une fois que ces polluants passent à travers les stations d’épuration, ils vont se retrouver dans l’environnement. Leur présence dans l’environnement constitue un sujet de préoccupation pour les agences environnementales des pays développés (Snyder *et al.*, 2003; Servos *et al.*, 2005; Zaviska *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016). Dans le but de réduire la présence des polluants réfractaires dans l’environnement, des procédés de traitements efficaces et durables ont été développés. Parmi ces procédés se trouvent les POAs. Il s’agit de procédés de traitement oxydatif basés sur la production d’entités radicalaires, notamment les radicaux hydroxyles ( $HO^{\cdot}$ ) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l’on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Figure 8)

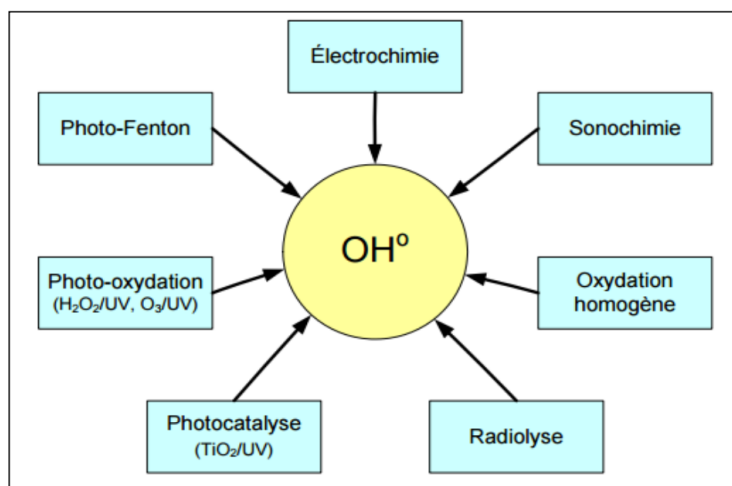


Figure 8 : Différents procédés d'oxydation avancés (Zaviska *et al.*, 2009)

Les POAs sont d'autant plus intéressants qu'ils peuvent être réalisés dans les conditions ambiantes de température et de pression, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques qui nécessitent des conditions particulières de températures et de pressions (Andreozzi *et al.*, 1999).

Ces techniques sont utilisées dans plusieurs domaines tels que : le traitement des eaux de surfaces et souterraines (Parsons, 2005; Asghar *et al.*, 2015; Vincenzo *et al.*, 2017), la minéralisation des produits phytosanitaires et pharmaceutique (An *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2010), le traitement des effluents industrielles (Parsons, 2005), la désinfection des eaux (Tichonovas *et al.*, 2017), l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles (Singh *et al.*, 2019), le traitement des lixiviats d'enfouissement et le traitement des boues municipales (Flotron *et al.*, 2003). Ces techniques sont aussi utilisées pour le prétraitement oxydatif des effluents contenant les polluants organiques non biodégradables dans le but de former à la fin des composés facilement biodégradables ou soit en traitement tertiaire pour minéralisation des polluants résiduels (Drogué *et al.*, 2007; Prieto-Rodríguez *et al.*, 2013)

Les POAs peuvent être divisés en deux grandes familles :

- Les POAs par voie chimique homogène basée sur l'utilisation des réactifs chimiques, qui à partir de différentes réactions chimiques vont produire *in-situ* des composés radicalaires ;
- La photocatalyse hétérogène qui s'appuie sur les propriétés de certains matériaux semi-conducteurs à produire des composés radicalaires sous l'effet de la lumière.

### II.2.2 Procédés d'oxydation avancée par voie chimique homogène

Au cours de ce procédé les réactifs chimiques tels que l'ozone (Muthukumar *et al.*, 2004; Álvarez' *et al.*, 2009), le peroxyde d'hydrogène (Chu *et al.*, 2007; Shiraishi *et al.*, 2014;

Briton *et al.*, 2019), réactif fenton sont utilisés afin de générer des espèces radicalaires en solution qui vont rendre possible la dégradation des polluants organiques en solution. Pour augmenter la production de radicaux en solution, ces réactions sont faites en présence de lumière qui joue le rôle de catalyseur de réaction (Karthikeyan *et al.*, 2011; Mesquita *et al.*, 2012). Les eaux traitées sont susceptibles de contenir les résidus des réactifs utilisés et /ou de leurs produits de dégradation. Certaines études ont relevé des concentrations élevées de permanganate (Malato *et al.*, 2009), de sels de fer et d’ozone dans des effluents traités par ces procédés (Leary et Westwood, 2011). La présence de ces composés chimiques est une menace pour la santé humaine et pour l’environnement. En outre, la non-maîtrise du coût des réactifs peut également représenter un frein à sa mise en place.

### **II.2.3 Photocatalyse hétérogène**

Depuis les travaux de Fujishima et Honda. (1972), cette technique a attiré l’attention dans le monde de la recherche. La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l’excitation par un rayonnement lumineux approprié d’un matériau semi-conducteur, leurs électrons migrent d’une zone de niveaux inférieurs d’énergie (bande de valence) vers des zones de niveaux supérieurs (bande de conduction). Le phénomène de migration électronique génère des charges positives et négatives respectivement sur la bande de valence (BV) laissées par les électrons et sur la bande de conduction (BC) ayant reçu les électrons (Hoffmann *et al.*, 1995). Les charges générées diffusent vers la surface du matériau pour réagir avec les molécules d’eau et/ou d’oxygène (par cession ou acceptation d’électrons) et former des radicaux libres. Ces derniers déclenchent ensuite des réactions d’oxydation et de réduction pour dégrader les polluants présents en solution. A l’échelle atomique du matériau, cette transition énergétique se déroule de part et d’autre d’un domaine appelé bande « interdite » ce qui va entraîner des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. La figure 9 ci-dessous donne une vision du mécanisme physicochimiques qui régit la minéralisation d’un composé organique ( $C_xH_yO_z$ ) par mécanisme de photocatalyse hétérogène.

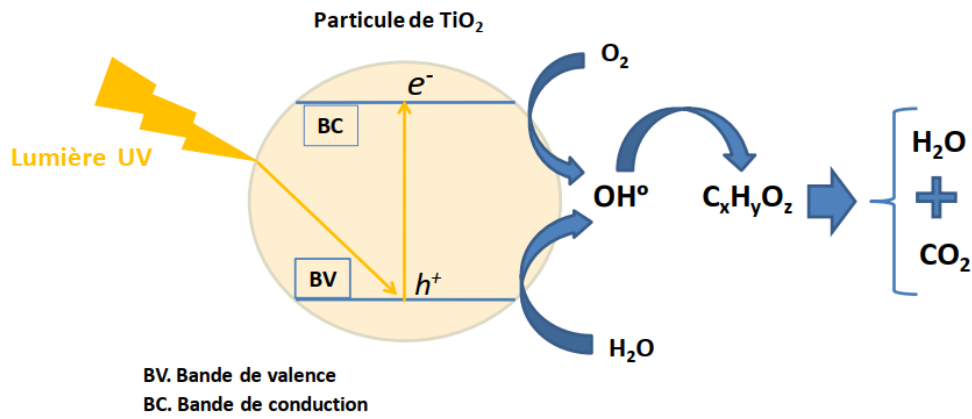
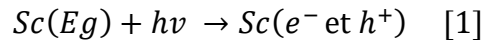


Figure 9: Représentation schématique de la dégradation d'un polluant organique (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) en contact avec TiO<sub>2</sub> (Chekem *et al.*, 2017)

L'équation 1 montre la réaction conduisant à l'apparition des charges électron-trou ( $e^-$  et  $h^+$ ) dans un matériau semi-conducteur ( $Sc$ ).



$E_g$  est l'énergie que le matériau doit adsorber pour que les électrons de la bande valence puissent vaincre le gap d'énergétique de la bande interdite. Sa valeur n'est pas fixe, elle varie d'un matériau à un autre et dépend de sa structure cristalline (Tableau 2).

Tableau 2: Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteurs testés en photocatalyse (Malato *et al.*, 2009)

Semi-conducteurs	Niveau d'énergie BV ( $\pm 1$ )	Niveau d'énergie BC ( $\pm 0,1$ V)	Eg (eV)	Longueur d'onde correspondante (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	3,0	380
CnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	2,8	440
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
Cds	+2,1	-0,4	2,5	497
GaP	+2,2	-1,0	2,3	540

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se dérouler en 4 étapes successives (Sclafani et Herrmann, 1996) :

**Première étape :** activation du matériau semi-conducteur. Cette étape correspond à la formation de paires « électrons-trous » au sein du matériau semi-conducteur sous l'effet de rayonnement ayant une énergie supérieure ou égale à la bande interdite. Les charges



photogénérées traduisent l'activation du matériau due à l'adsorption d'énergie électromagnétique ( $E_g$ ) de longue d'onde  $\lambda$  (Equation 1)

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \{1\}$$

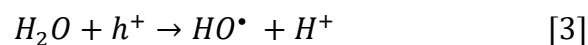
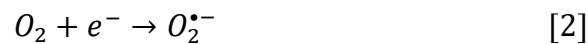
Avec  $h$  (J.s) la constante de Planck :  $C$  (m.s<sup>-1</sup>) la célérité de la lumière :  $\lambda$  (m) la longueur d'onde du rayonnement UV.

**Deuxième étape** : séparation des charges,

La durée de vie des charges (trous et électrons) est de l'ordre de quelques nanosecondes (Linsebigler *et al.*, 1995) et au cours de ce processus les charges doivent rester séparées afin d'éviter le phénomène de recombinaison. Les charges positives et négatives créées vont participer à la minéralisation du polluant organique adsorbé à la surface du semi-conducteur. Cette étape fait partie des facteurs qui limitent le rendement photocatalytique. Le choix du matériau semi-conducteur doit être judicieux et bien approprié.

**Troisième étape** : réaction d'oxydoréduction,

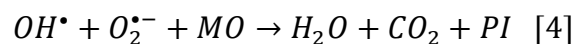
Les charges positives et négatives photogénérées, migrent ensuite jusqu'à la surface du matériau pour réagir avec les molécules adsorbées par cession (réaction d'oxydation) ou par acceptation (réaction de réduction) d'électrons. Les électrons et les trous vont réagir avec les molécules d'eau et d'oxygène dissous selon les équations :



L'atome d'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons et va par la suite former les radicaux superoxydes. Pendant ce temps, la molécule d'eau libère un d'électron pour former les radicaux hydroxyles par la suite. En outre, certains composés comme le peroxyde d'hydrogène, les ions hydroxydes et d'autres molécules (R-H) pourraient intervenir contre la recombinaison des charges.

**Quatrième étape** : dégradation des molécules organiques,

Une fois les composés radicalaires ( $HO^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet -}$ ,  $R^{\bullet}$ ) formés à surface du matériau, ils vont interagir avec les polluants (molécules organiques, métaux) pour les minéraliser ou modifier leur état d'oxydation. La minéralisation totale des molécules organiques (MO) va se faire en plusieurs étapes en passant par des produits intermédiaires (PI) selon l'équation :



La cinétique de dégradation d'un polluant organique par photocatalyse suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle permet de décrire la réaction entre le photocatalyseur et la molécule adsorbée (Chong *et al.*, 2010). La vitesse de réaction  $v$  s'exprime en fonction des paramètres tels que :

- 1) la concentration  $C$  en polluant (mol/L) ;
- 2) la constante cinétique de réaction  $k_r$  l'unité dépend de l'ordre la réaction ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) ;
- 3) le taux d'adsorption du polluant organique  $\theta$  ;
- 4)  $K$  la constante d'adsorption de Langmuir qui représente la capacité d'adsorption du polluant sur le catalyseur (Konstantinou and Albanis, 2004).

$$v = \frac{dC}{dt} = k_r \cdot \theta = k_r \cdot \frac{KC}{1+KC} \quad [5]$$

Néanmoins, des suppositions sont requises pour l'utilisation de ce modèle à savoir : le système réactionnel est dans un état d'équilibre dynamique, la réaction se déroule en surface et la compétition pour les sites actifs du  $\text{TiO}_2$  n'est pas limitante. En outre, il a été démontré que la constante cinétique  $k_r$  dépend de la puissance lumineuse incidente (Monllor-Satoca *et al.*, 2007). Avec les conditions initiales  $C_0$  à  $t = 0$  min, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + K(C - C_0) = -k_r K t \quad [6]$$

Lorsque la concentration en polluant est faible (quelques ppm ou mM), la réaction suit une pseudo cinétique apparente d'ordre 1 et la concentration en polluant organique décroît ainsi de manière exponentielle (Chong *et al.*, 2010) :

$$C = C_0 e^{-K_{app} t} \quad [7]$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{app} t \quad [8]$$

La constante apparente peut être reliée à la relation d'Arrhénius pour déterminer l'énergie d'activation thermique qui est souvent très faible (kJ/mol) entre 20 et 80°C (Malato *et al.*, 2009). Hors de cet intervalle de température il se produit le phénomène d'adsorption (exothermique) et désorption (endothermique). L'adsorption d'un composé sera favorisée à basse température et la désorption à haute température (>80°C).

Le tableau 3 ci-dessus résume les différents procédés d'oxydation avancée photochimique et non-photochimique

Tableau 3: Procédé d'Oxydation Avancée les plus utilisés pour le traitement de l'eau

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
Photo fenton	Réaction Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ )
Photocatalyse Hétérogène	Oxydation Electrochimique
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : $\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Cavitation hydrodynamique, acoustique
Photolyse de l'eau par UV	Oxydation sub et supercritique dans l'eau

## II.2.4 Radicaux hydroxyles

### II.2.4.1 Description et caractéristiques des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente (Millet, 1991). Dans les conditions de mesures standardisées ( $\text{pH} = 1$ ), les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) possèdent un potentiel d'oxydation de 2,8 V ; ce qui leur confère une forte capacité à réagir avec les molécules organiques et à les dégrader à des vitesses de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-6} \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Malato *et al.*, 2009). Cette caractéristique leur donne un caractère fortement polaire, et le rend très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques et inorganiques. Les radicaux hydroxyles vont réagir avec les doubles liaisons  $-\text{C}=\text{C}-$  et attaquent les noyaux aromatiques, qui sont les composantes essentiels des polluants réfractaires (Pulgarin *et al.*, 1994). Les radicaux hydroxyles sont de loin les oxydants les plus puissants utilisés dans le traitement des eaux (Tableau 4).

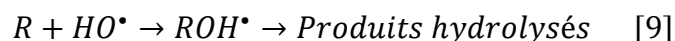
Tableau 4: Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53	(Doré, 1989)
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36	(Doré, 1989)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,77	(Doré, 1989)
$\text{O}_3/\text{O}_2$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	(Guivarch <i>et al.</i> , 2004)
$\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81	(Schaller, 1996)

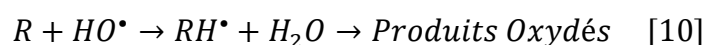
#### II.2.4.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation des molécules organiques impliquant les radicaux hydroxyles sont soit des réactions d'addition électrophile soit des réactions d'élimination d'un atome d'hydrogène (Doré, 1989). Les équations ci-dessous décrivent ces réactions d'addition et d'élimination (Debellefontaine *et al.*, 1992)

1<sup>er</sup> Cas : addition du radical HO• sur le composé organique R



2<sup>ème</sup> Cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Les deux réactions ne se caractérisent pas la formation de radicaux organiques, qui peuvent réagir avec d'autres radicaux ou d'autres oxydants en solution.

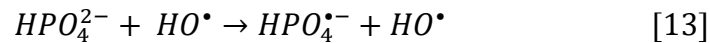
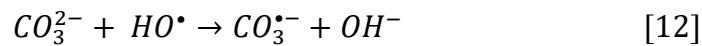
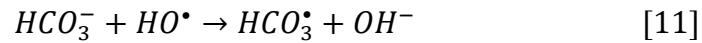
L'activation initiale de l'oxydant moléculaire entraîne la formation de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). La formation de radicaux est accompagnée par une réaction chimique en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. L'étape de propagation permet de générer d'autres espèces radicalaires telles que : HO<sub>2</sub>• : O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> : O• etc. Tous ces radicaux générés vont participer à l'oxydation des polluants. Par contre, ces espèces intermédiaires formées sont moins réactives que les radicaux hydroxyles (Bielski *et al.*, 1985).

Toutefois, il existe des composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre et inhiber la propagation de la chaîne d'oxydation enclenchée par les radicaux hydroxyles. Les alcools tertiaires et les esters sont les composés qui contribuent à l'inhibition de la propagation de la chaîne radicalaire (Bielski *et al.*, 1985).

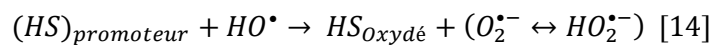
En outre, le radical HO• ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou paras hydroxylés. Cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (OH, NH<sub>2</sub> etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteur d'électrons (-NO<sub>2</sub>, -COOH, etc.) tels que : l'acide acétique ou le nitrobenzène (Doré, 1989).

### II.2.4.3 Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres

Les eaux contiennent parfois certains éléments qui peuvent limiter l'action des POAs: ce sont les inhibiteurs de radicaux libres (Aguiar *et al.*, 1993). Ils réagissent avec les radicaux hydroxyles HO• sans générer les radicaux superoxydes. Les principaux inhibiteurs de radicaux rencontrés dans les eaux naturelles sont les carbonates et hydrogénophosphates.



A côté des inhibiteurs de radicaux, il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles d'autres espèces qui vont favoriser la formation de nouveaux radicaux. Ces espèces sont appelées les promoteurs de radicaux (ions formiates, alcools et acides humiques) (Xiong, 1990).



## II.3 Dioxyde de titane

### II.3.1 Choix du dioxyde de titane

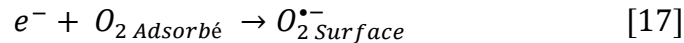
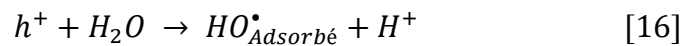
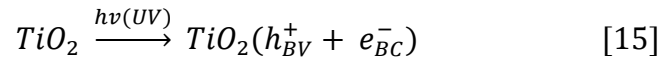
En 1972, Fujishima et Honda mettent en évidence l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> en observant que, sous irradiation UV l'utilisation d'une électrode de TiO<sub>2</sub> dans une cellule électrochimique permet de dissocier l'eau, même sans imposer de tension externe. Dès lors, une attention toute particulière se porte sur le TiO<sub>2</sub> qui devient un catalyseur de premier choix du fait de son faible coût, sa faible toxicité, sa grande photostabilité et sa bonne photoactivité (Augustynski, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995; Pichat, 2013).

Il faut noter que, le titane (Ti) fait partie des métaux les plus abondant dans la nature : en terme de classement c'est le quatrième métal le plus disponible derrière Aluminium (Al), le Fer (Fe) et le Magnésium (Mg), il est également le neuvième élément chimique le plus abondant de tous les éléments qui sont dans le tableau périodique (Carp *et al.*, 2004). Le titane se trouve dans la nature dans des minerais tels que le rutile, l'ilménite, la leucoxène, l'anatase, la brookite, la perovskite et la sphène à l'intérieur desquels il est associé à des éléments chimiques comme l'oxygène.

Le TiO<sub>2</sub> peut être synthétisé par le moyen de plusieurs techniques à partir de précurseurs organiques et minéraux qui sont : la voie sol-gel, la co-précipitation, la voie par microémulsion, les voies de déposition en phase vapeur (CVD et PVD), la voie par pyrolyse et la voie électrochimique (Byun *et al.*, 2000; Jung *et al.*, 2005; Xie *et al.*, 2014).

### II.3.2 Réactions et mécanismes

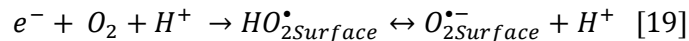
Du point de vue cristallographique, TiO<sub>2</sub> existe sous plusieurs phases cristallines. Les plus utilisés dans la photocatalyse sont l'anatase et le rutile car ils présentent une bande interdite, qui a une valeur respective de 3,23 eV (387 nm) et 3,02 eV (411 nm) qui correspondent au domaine de l'ultraviolet. Malgré son bandgap plus élevé, l'anatase est la forme la plus stable, ayant un niveau de Fermi peu élevé et aussi une grande capacité d'adsorption des atomes d'oxygènes. Ainsi, le piégeage des électrons est plus facile et la recombinaison des charges (électrons-trou) est réduite (Sclafani et Herrmann, 1996). Le TiO<sub>2</sub> a la capacité d'adsorber les espèces en solution tels que : OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, les polluants organiques et inorganiques. L'adsorption de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à la surface du TiO<sub>2</sub> va entraîner une suite de réaction et conduire à la formation d'espèces hautement réactives qui vont augmenter l'efficacité photocatalytique (Fujishima and Honda, 1972; Hoffmann *et al.*, 1995). Les différentes étapes allant de la photogénération d'une paire électron-trou dans le TiO<sub>2</sub> à l'adsorption de la molécule d'eau et/ou oxygène qui vont réagir par la suite avec la paire électron-trou tel que représentées par les équations 16 à 18.



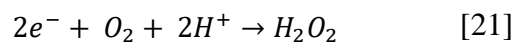
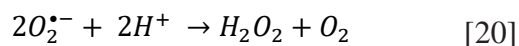
La molécule adsorbée rentre en compétition pour la capture des trous avec les autres espèces en solution. Une fois la surface saturée de groupements hydroxyles, les autres processus impliquant les trous ont à nouveau le champ libre.

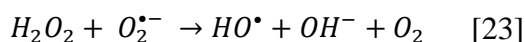
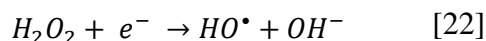


L'adsorption de molécules d'oxygène va générer les radicaux superoxydes (Equation 18)(Tanaka *et al.*, 1991).



Ainsi, ces groupements agissent comme des pièges d'électrons et augmentent la durée de vie des charges photogénérées. Ils vont par la suite réagir avec les protons issus de l'adsorption de la molécule d'eau et être le point de départ de la production d'espèces oxygénées hautement réactives (Equation 19-23).





### II.3.3 Structures chimiques

Le dioxyde de titane appartient à la famille des oxydes des métaux de transition. Il se présente sous quatre phases cristallines dans la nature : anatase (tétragonal), brookite (orthorhombique), rutile (tétragonal), et TiO<sub>2</sub> (B) (monoclinique) (Carp *et al.*, 2004). Cependant, d'autres phases peuvent exister ce sont les phases columbite, baddeleyite, pyrite et fluorite, ces formes sont obtenues dans des conditions de température et de pression particulières (Muscat *et al.*, 2002). Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux deux structures les plus connues et les plus utilisées à savoir l'anatase et le rutile.

Tableau 5: Données de la structure cristallographique du TiO<sub>2</sub> (Mo and Ching, 1995)

Propriété	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Constante des réseaux	a= 4,5936	a= 3,784	a= 9,184
	c= 2,9587	c= 9,515	b= 5,447
			c= 5,154
Groupe d'espace	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Molécule (cellule)	2	2	4
Volume/Molécule (Å <sup>3</sup> )	31,216	34,061	32,172
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4,13	3,79	3,99
Longueur de la liaison Ti-O (Å <sup>3</sup> )	1,949 (4)	1,937 (4)	1,87-2,04
	1,980 (2)	1,965 (2)	
Angle O-Ti-O	81,2°	77,7°	77,0°-105°
	90,0°	92,6°	

### II.3.4 Phase anatase

La phase anatase du TiO<sub>2</sub> est la phase métastable ayant une structure tétragonale, mais la déformation de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> est légèrement plus grande pour la phase anatase (Figure 10), c'est la phase la plus photoréactive, elle apparait entre 200 et 500°C. Dans la fabrication des cellules solaire, l'anatase est plus utilisé du fait de sa structure, de sa mobilité électronique élevée, sa faible densité et sa faible constante diélectrique (Carp *et al.*, 2004).

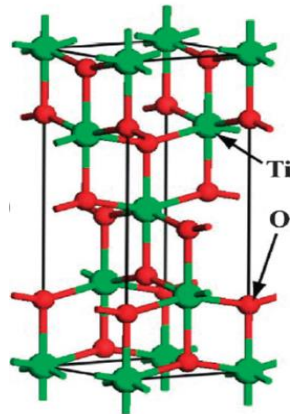


Figure 10: Structure cristallographique de l'anatase (Zhang *et al.*, 2014)

La photoréactivité accrue de l'anatase est due à son niveau de Fermi légèrement supérieur à celle du rutile, sa faible capacité d'adsorber de l'oxygène et un plus grand degré d'hydroxylation dans la phase anatase (Tanaka *et al.*, 1991). Les travaux de Zhang *et al.* (2014) ont montré que la nature des transitions électroniques directe ou indirecte est à l'origine de la différence d'activité. Les électrons-trous ont tendance à se recombiner plus rapidement dans la phase rutile, les électrons peuvent migrer facilement du cœur va la surface de TiO<sub>2</sub> anatase (Figure 11).

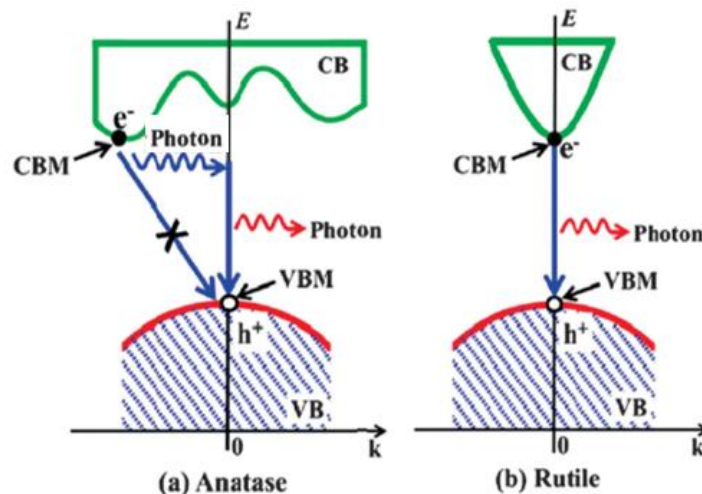


Figure 11: Comportement des phases anatases et rutiles en tant que semi-conducteur à bandgap indirect et direct (Zhang *et al.*, 2014)

Toutes ces caractéristiques permettent de comprendre pourquoi la phase anatase est la plus souhaiter pour la photocatalyse (Luttrell *et al.*, 2014). Sa réactivité dépend aussi des facettes, des études ont montré que les facettes (001) ont une réactivité supérieure à celle des facettes (101) dans le cristal anatase (Selloni, 2008).



### II.3.5 Phase rutile

La phase rutile se forme au-delà de 600°C, l'octaèdre  $TiO_6$  est légèrement déformé (Figure 12), cette phase est stable thermodynamiquement sur une large gamme de températures alors que l'anatase et la brookite sont métastables (Diebold, 2003; Thompson *et al.*, 2004; Chen et Mao, 2007). Les phases anatase et brookite se transforment en rutile après avoir atteint une certaine taille de particule. Pour des tailles de particule supérieur 14 nm le rutile est plus stable. Le  $TiO_2$  rutile est généralement un moins bon photocatalyseur que l'anatase car il a une plus faible photoréactivité. En effet, elle peut être active ou inactive, en fonction des conditions de synthèse (Yas, 2013; Bouhadoun, 2015).

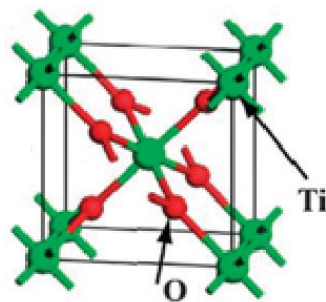
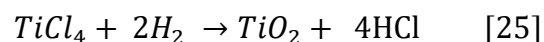


Figure 12: Structure cristallographique du  $TiO_2$  rutile (Zhang *et al.*, 2014).

### II.3.6 Synthèse du dioxyde de titane nanoparticulaire

Le  $TiO_2$  nanoparticulaire est utilisé dans de nombreux domaines : revêtement auto-nettoyant/anti-buée (Wang *et al.*, 1997), production d'hydrogène (Preethi et Kanmani, 2013), dégradation des polluants organiques (Gaya et Abdullah, 2008), application biomédicale (Yin *et al.*, 2013), supercondensateur (Lu *et al.*, 2012), cellules photovoltaïques à courant (Grätzel, 2003) ou pigmentation dans la peinture (Braun *et al.*, 1992).

Le  $TiO_2$  (P25 commercial) fait partir des matériaux de référence en terme d'efficacité. Sa synthèse consiste à produire un mélange gazeux de  $TiCl_4$ , d'air et d'hydrogène puis le  $TiO_2$  est injecté dans un four à des températures allant de 1000-2400°C pour former des nanoparticules de  $TiO_2$ . L'équation de la réaction est la suivante :



Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des photocatalyseurs efficaces en grande quantité. Cependant, elle ne permet pas de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules. Par conséquent, d'autres méthodes de synthèse ont été développées :

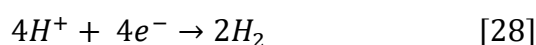
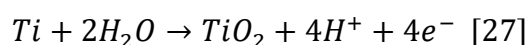
➤ **Méthodes chimiques :**

**Synthèse hydrothermale :** le terme hydrothermal est d'origine géologique et désigne une méthode de cristallisation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses contenant le précurseur de TiO<sub>2</sub> le tout mis dans une autoclave à haute température et à haute pression de vapeur. La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression (Feng et Li, 2017; Darr *et al.*, 2017; Aguilar *et al.*, 2018),

**La synthèse sol-gel** est basée sur l'hydrolyse/condensation d'un précurseur de titane pour produire un sol et ensuite un gel. Ensuite, après évaporation du solvant, on obtient un xérogel qui est broyé et traité thermiquement pour produire des nanopoudres de TiO<sub>2</sub> hautement cristallines (Cerneaux *et al.*, 2007; Macwan *et al.*, 2011; Marien *et al.*, 2017).

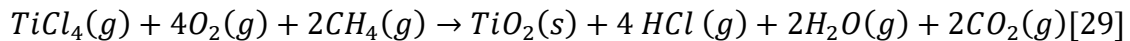
**Méthode solvothermale :** La méthode solvothermale est un procédé hydrothermal qui se déroule en présence d'un solvant non-aqueux. Par conséquent, les solvants organiques les plus recherchés sont ceux qui ont un point d'ébullition élevé. Dans ce type de procédé, la température peut être élevée beaucoup plus que dans méthodes hydrothermales (Kumar et Pandey, 2018). Cette méthode peut être utilisée pour contrôler la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (Mezni *et al.*, 2017; Dastan *et al.*, 2017; Alosfur *et al.*, 2019).

**L'anodisation électrochimique :** la synthèse de nanotubes de TiO<sub>2</sub> se réalise avec deux électrodes, une anode en titane et une cathode non-soluble généralement en platine. Le tout est placé dans un milieu contenant des ions fluorures. Le rôle des ions fluorure est de creuser à l'intérieur des nanotubes sous l'effet de la différence de potentiel imposée par un champs électrique. La surface du titane le TiO<sub>2</sub> est formé et de l'hydrogène est dégagé à la cathode selon la réaction (Pang *et al.*, 2014; Tshaka, 2017; Al-Abdulaziz *et al.*, 2019).



**Dépôt chimique par vapeur :** la vapeur est produite à partir d'un précurseur, puis condensée sur la surface des matériaux du substrat pour former le TiO<sub>2</sub> en phase solide. Ce procédé est généralement utilisé pour la formation de films minces à la surface des matériaux

afin de modifier la résistance à la corrosion, les propriétés thermiques, optiques, etc (Malekshahi Byranvand *et al.*, 2013; Kumar and Pandey, 2018).



➤ **Méthodes physiques :**

**La pyrolyse par pulvérisation de flamme** (FSP) est une méthode de synthèse de particules par conversion de gouttelettes de liquide en solide (conversion de gouttelettes de liquide en solide) (Widiyandari *et al.*, 2018). Le réacteur FSP est constitué de trois parties principales, dont le générateur de gouttelettes, la chambre de réaction et le collecteur de particules. Le gaz méthane est généralement utilisé comme source de combustible de flamme dans la production de particules de TiO<sub>2</sub> (Purwanto *et al.*, 2008 ; Bettini *et al.*, 2015).

**Pulvérisation magnétron:** Le revêtement par pulvérisation magnétron est un procédé de revêtement appartenant à la catégorie des dépôts physiques en phase vapeur réalisé sous vide (PVD). Il est généralement utilisé pour le dépôt de métaux, d'alliages et de textiles composés, avec une épaisseur allant jusqu'à 5μ (Hassan, 2018). Au cours du dépôt du TiO<sub>2</sub>, le titane (Ti) est pulvérisé par des ions énergétiques d'un gaz noble. En introduisant de l'oxygène dans la chambre nous obtenons du TiO<sub>2</sub> sur un substrat choisit (Schönberger *et al.*, 2016).

**L'ablation laser pulsé** (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une méthode physique de dépôt en couches minces. La PLD consiste à diriger un laser UV de haute énergie sur une cible composée de TiO<sub>2</sub> que l'on souhaite déposer sous la forme de film mince (Ratti *et al.*, 2017). Le contact du laser avec la cible ioniser les atomes de surface, pour former une "plume" plasma perpendiculaire à la cible. Les particules éjectées dans la plume vont se condenser sur le substrat monocristallin positionné en face de la cible. Le procédé d'ablation s'effectue dans un four dont la température est entre 1000 et 2000 °C (Ka, 2015; Singh *et al.*, 2019),

**Pulvérisation cathodique :** elle est peu coûteuse et permet de déposer une ou plusieurs couches minces à partir de la condensation d'une vapeur métallique sur un substrat. L'imposition d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur dans une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma sont attirées par la cathode en entrant en collision avec cette dernière. Ce qui provoque la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutre qui par la suite se condensent sur le substrat entraînant la formation d'un film (Sun, 2016).

La synthèse des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  en phase liquide permet de mieux contrôler la morphologie des particules. Mais elle a certains inconvénients tels que : le coût des précurseurs de titane, le temps de la synthèse qui est parfois long et la présence d'impuretés carbonées dans le matériau synthétisé (Gupta et Tripathi, 2012).

#### II.4 Photocatalyseurs magnétiques

La magnétite est un oxyde métallique possédant les plus grandes propriétés magnétiques parmi les oxydes des métaux de transition et à pour formule développée  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  (Figure 13). Il est composé de trois ions dont deux sont issus du fer (ferreux et ferrique) et un issu de l'oxygène. Cela explique la fragilité de la magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Puisque les ions ferreux peuvent, en présence de l'oxygène contenu dans l'air s'oxyder. La magnétite est généralement recouverte d'une couche de maghémite à sa surface ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Gandon, 2021).

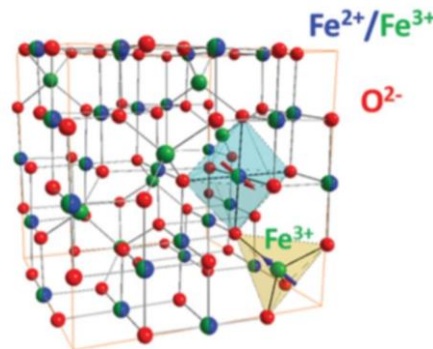


Figure 13: Représentation de la maille cristalline de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Gandon, 2021)

La structure cristalline de la magnétite se caractérise par un spinelle inversé, dont la formule générale est  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Les sites tétraédriques et octaédriques sont partiellement occupés par les ions métalliques A et B. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent intégralement les sites octaédriques tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédrique et tétraédriques. Les moments des ions  $\text{Fe}^{3+}$  se compensent et l'aimantation globale correspond aux contributions des ions  $\text{Fe}^{2+}$  possédant un moment magnétique plus important que les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce composé présente une aimantation à température ambiante (c'est un aimant) ; il faut chauffer au-dessus de  $T_C = 585 \text{ }^\circ\text{C}$  pour faire disparaître l'aimantation et passer d'un matériau ferrimagnétique à un matériau paramagnétique (Blundell, 2012; Faivre et Frankel, 2020; Hamed *et al.*, 2020).

##### II.4.1 Nanoparticules cœur@coquille de magnétite

Les premiers travaux sur les nanoparticules cœur@coquille ont commencé à la fin des années 1980 (Spanhel *et al.*, 1987; Youn *et al.*, 1988). Cependant, le terme de cœur@coquille est lui apparu, en 1992 (Hoener *et al.*, 1992). Les travaux de Hoener et al sur les

nanoparticules coeur@coquille à la base portaient sur la recherche du point quantique **quantum dots**. Ils ont permis de démontrer qu'une grande variété de structures cristallines (Ag<sub>2</sub>S, ZnS, HgS, PbS) pouvaient recouvrir un même matériau (CdS) (Youn *et al.*, 1988). Aussi, d'autres études ont montré que les modifications physicochimiques survenaient lors du recouvrement (**coating**) d'une phase cristalline sur une autre (Figure 14). Il est apparu que les propriétés optiques et la réactivité de la couche extérieure dominait généralement (Kortan *et al.*, 1990).

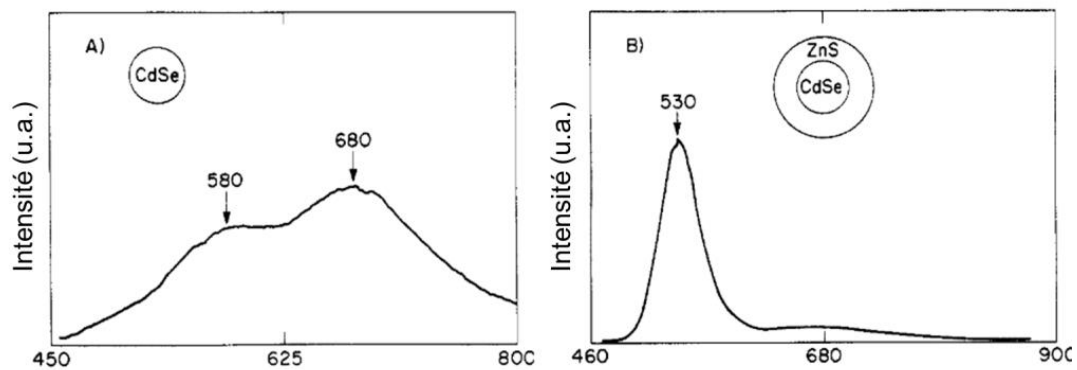


Figure 14: Spectre photoluminescent à température ambiante après calcination de : (A) (CdSe)Ph, (B) (CdSe)<sub>1</sub>(ZnS)<sub>4</sub>Ph (Kortan *et al.*, 1990)

Le rendement quantique du graphique B est supérieur de plus d'un ordre de grandeur à celui de A. De nos jours, des couches passives sont utilisées comme la silice (Mortazavi-Derazkola *et al.*, 2017; Teixeira *et al.*, 2017; Noval *et al.*, 2019). Ainsi, des nanoparticules de cœur d'or gardent leurs propriétés optiques malgré la présence de couche de silice. La synthèse de coeur@coquille présente une difficulté majeure qui est la diffusion atomique de même que la compatibilité des phases cristallines (Gandon, 2021). En effet, pour greffer une phase cristalline sur une autre, les deux doivent présenter de nombreux points communs. Or, afin d'avoir des propriétés plus intéressantes les phases cristallines doivent être de plus en plus différentes (Jacinto *et al.*, 2020). Ceci entraîne la présence d'une couche intermédiaire qui est mixte des deux phases cristallines (Chen *et al.*, 2018). Pour résoudre ce problème une des méthodes les plus utilisées est le dépôt d'une couche de silice, elle n'entraîne que peu de modifications du cœur et peut être greffée sur une grande quantité de structures cristallines par hydrolyse (Brossault *et al.*, 2021).

#### II.4.2 Utilité des catalyseurs magnétiques

De nombreuses avancées médicales ont pu être faites grâce à l'utilisation de matériau passivée par des couches protectrices de silice (Rajan et Sahu, 2020; Rodrigues *et al.*, 2021;

Fatimah *et al.*, 2022), de cérium ou de polymère (Ling et Hyeon, 2013). Par exemple, des nanoparticules sont utilisées dans l'imagerie médicale afin de diagnostiquer un cancer par IRM (imagerie par résonance magnétique). Des agents actifs sont utilisés pour fonctionnaliser les coquilles dans le traitement contre le cancer ou encore une coquille d'or pour un traitement photo-thermal (Hsiao *et al.*, 2018). Ces nanoparticules sont également utilisées dans la biologie (Niu *et al.*, 2016; Sahoo *et al.*, 2019), l'optique (Kwizera *et al.*, 2017), le stockage de molécules (Yu et Zhu, 2016) ou encore l'extraction d'éléments (Alvand et Shemirani, 2016). Les travaux récents se sont intéressés aux catalyseurs sous forme de nanoparticules le but étant de combiner les avantages des deux types de catalyses à savoir la catalyse, hétérogène et homogène, tout en les améliorant leurs points faibles, tels que la faible diffusion des réactifs dans le cas des structures mésoporeuses ou encore le fractionnement des phases lors d'une distillation de catalyseur homogène (Bouhadoun, 2015; Aissani *et al.*, 2018; Ariza-Tarazona *et al.*, 2020). Malgré ces toutes ces améliorations, le problème de la récupérabilité demeure une limitation à son application à l'échelle industrielle. Même, si les nanoparticules sont récupérables, c'est au prix d'une grande dépense d'énergie et de temps (Chekem *et al.*, 2017). L'utilisation de nanoparticule cœur@coquille avec un cœur magnétique permettrait non seulement une récupération rapide du catalyseur, l'utilisation d'une faible quantité d'énergie le tout en conservant les propriétés du catalyseur (Noval *et al.*, 2019).

Dans le domaine de la photocatalyse, les nanoparticules magnétiques ont été utilisées comme cœur pour déposer l'or (Rudakovskaya *et al.*, 2015; Sokolov *et al.*, 2021) ou l'oxyde de titane, TiO<sub>2</sub> (Li *et al.*, 2014; Noval *et al.*, 2019). L'utilisation d'un cœur d'oxyde de fer couplé à une coquille de dioxyde de titane avec ou sans une couche intermédiaire de silice a permis d'obtenir des catalyseurs possédant une récupération supérieure aux nanoparticules de TiO<sub>2</sub> simple sans une perte considérable de leurs activités photocatalytiques. Ces nanoparticules cœur@coquille sont utilisés dans plusieurs domaines afin d'assurer une certaine récupération (Deluca *et al.*, 2018; Roto, 2018).

#### **II.4.3 Méthode synthèse des catalyseurs magnétiques**

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules cœur@coquille existent, ce sont les méthodes : hydrothermale, solvothermale, de synthèse par décomposition thermique, sol-gel, de synthèse par oxydation métallique, précipitation/coprécipitation. Les méthodes de synthèse hydrothermale, solvothermale et par sol-gel ont déjà été décrites précédemment. Dans la suite,

nous décrirons les méthodes de synthèse par décomposition thermique, d'oxydation métallique et de précipitation/co-précipitation.

#### **II.4.3.1 Synthèse par décomposition thermique**

Cette méthode de synthèse est difficile à maîtriser et se déroule en deux grandes étapes à savoir la synthèse du précurseur qui va être dégradé pour entamer le processus de nucléation et de croissance. Le précurseur synthétisé doit pouvoir se dégrader à température élevée (Domonov et Pechenyuk, 2018; Novelina et Hudiyono, 2018). Ce précurseur provient généralement de la réaction entre le chlorure de fer III avec des acides gras tels que l'acide oléique ou l'acide stéarique (Demortière *et al.*, 2011). Ensuite, il est placé à reflux dans un solvant lourd ayant une température d'ébullition élevée. Une fois dégradé, la croissance peut commencer pour produire l'oxyde métallique recherché. La synthèse par décomposition thermique à l'avantage de produire des matériaux avec des propriétés qu'il est difficile d'obtenir avec les autres méthodes de synthèse, notamment une taille de l'ordre du nanomètre pour n'importe quel élément tout en conservant des dispersités en taille et en morphologie intéressantes (Demortière *et al.*, 2011).

#### **II.4.3.2 Synthèse par oxydation métallique**

Publiée par le professeur Ozin en 2012, cette méthode est simple. En effet, elle permet de synthétiser des oxydes de métaux de transition à partir d'une poudre métallique pure. La poudre est dissoute à l'aide du peroxyde d'hydrogène dans une solution aqueuse pour former un peroxyde métallique. Ensuite, le tout est chauffé pendant un temps bien défini, les peroxydes vont former des acides pour enfin se condenser en oxydes métalliques (Kerenkan *et al.*, 2016).

#### **II.4.3.3 Synthèse par précipitation/copréciation**

Dans cette méthode de synthèse les précurseurs les plus utilisés sont la combinaison du chlorure de fer II et fer III. La réaction se déroule généralement sous une atmosphère inerte, car le fer II s'oxyde rapidement en présence d'oxygène (Petcharoen et Sirivat, 2012; Mascolo *et al.*, 2013). Il est possible d'utiliser le fer II ou fer III et de les coupler à un agent oxydant  $\text{NaNO}_3$  ou réducteur  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Le tout est mis dans une solution aqueuse en présence d'une base  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{NaOH}$  (Cai *et al.*, 2018).

### **II.5 Facteurs influençant la photocatalyse à base de dioxyde de titane**

L'efficacité du procédé est fortement liée à certains paramètres opératoires qui jouent un rôle déterminant sur le rendement final. Ces paramètres sont : le pH de la solution à traiter, la concentration initiale de polluant, le taux d'oxygène dissous, les espèces dissoutes en solution

(ions, métaux), la masse de catalyseurs, l'intensité lumineuse au niveau du réacteur et aussi la longueur d'onde.

### II.5.1 Influence du potentiel hydrogène de la solution à traiter

C'est un des facteurs les plus importants à prendre en compte dans la mise en place d'un procédé de photocatalyse. En effet, le pH influence les charges à la surface du catalyseur (Figure 15). Le  $\text{TiO}_2$  étant un matériau amphotère sa charge de surface va dépendre de la valeur du pH de la solution. Il faut déterminer le pH isoélectrique ( $\text{pH}_{iso}$ ) qui équivaut au pH auquel le catalyseur a une charge nulle à sa surface. Ce paramètre peut permettre d'expliquer l'effet du pH sur les performances d'oxydation photocatalytique (Chin *et al.*, 2006; Ochuma *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2009). Pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{iso}$ , la surface du  $\text{TiO}_2$  est chargée négativement alors qu'elle est chargée positivement à  $\text{pH} < \text{pH}_{iso}$ . Le  $\text{pH}_{iso}$  du  $\text{TiO}_2$  est généralement compris entre 4,5 et 7 (Chong *et al.*, 2010). Rappelons que le  $\text{pH}_{iso}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a été largement mesuré à  $\text{pH} = 6,25$  (Zhu *et al.*, 2005).

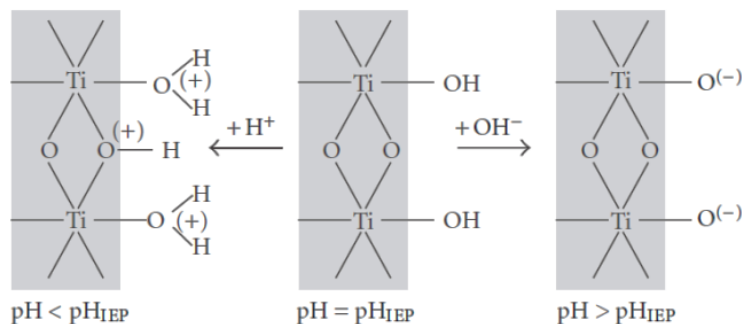


Figure 15: Influence du  $\text{pH}_{\text{isoelectrique}}$  (en anglais  $\text{pH}_{IEP}$  pour isoelectrical point)(Beranek, 2012)

### II.5.2 Concentration initiale en polluant

La concentration du polluant de la solution aqueuse affecte son processus de dégradation photocatalytique. Une solution fortement concentrée en polluant va entraîner une saturation de la surface du  $\text{TiO}_2$  et réduire son efficacité photonique, conduisant à sa désactivation. Ainsi, les molécules non adsorbées inhibent la production d'oxydants.

Les travaux réalisés par Goyal et Kishore .(2017) sur la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B à partir du  $\text{TiO}_2$ , ont montré que pour des concentrations allant de 10 à 100 ppm le taux de dégradation diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de polluant.



### II.5.3 Influence de l'oxygène dissous

Comme décrit dans le mécanisme réactionnel de la photocatalyse, l'oxygène est une espèce importante qui joue le rôle de piègeur d'électron (photogénérés ou non) au niveau de la bande de conduction. Il facilite la séparation de la paire électron-trou (Chong *et al.*, 2010). Par exemple, les travaux de Jay *et al.* (2019) ont montré que la présence d'oxygène permet d'augmenter le rendement photocatalytique du TiO<sub>2</sub> pour la dégradation du phénol (Figure 16). Une élimination du phénol de 88.9 % a été obtenue lorsque le réacteur était continuellement alimenté en oxygène. En revanche, la quantité de phénol éliminée baissait à 50 % lorsque la solution n'était pas bouillonnée avec de l'oxygène.

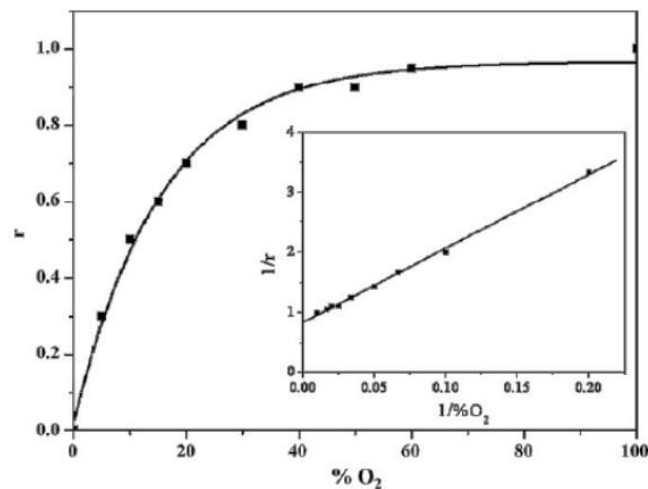
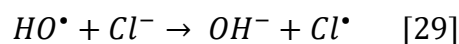


Figure 16: Effet de l'oxygène dissous sur la vitesse de réaction (Malato *et al.*, 2009)

### II.5.4 Influence de certains ions inorganiques

Certains ions peuvent influencer positivement ou négativement le rendement photocatalytique. Par exemple Samir Qourzal *et al.* (2007), travaillant sur l'influence de certains ions inorganiques sur la photodégradation du  $\beta$ -Naphthol, ont montré que les ions Fe<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> augmentaient la vitesse de la réaction jusqu'à un certain seuil. En revanche, les anions tels que NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> auront tendance à inhiber la réaction de photocatalyse par substitutions radicalaire (équation 29)



En outre, les ions comme Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> n'ont pas d'influence sur le phénomène photocatalyse (Chen et Liu, 2007)

### II.5.5 Influence de l'intensité lumineuse et de la longueur d'onde

La réaction photocatalytique, comme décrit son principe, est fortement dépendante de l'intensité lumineuse utilisée et de sa longueur d'onde. Pour des intensités lumineuses inférieures à  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$ , la vitesse de réaction photocatalytique est proportionnelle à l'intensité de flux lumineux  $I$  (ordre 1 :  $r = k I$ ), puis varie en fonction de  $I^{0.5}$  ( $r = k I^{0.5}$ ), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électrons-trous. Pour des intensités trop élevées la vitesse de réaction est constante ( $v = k I^0$ ) (Figure 17).

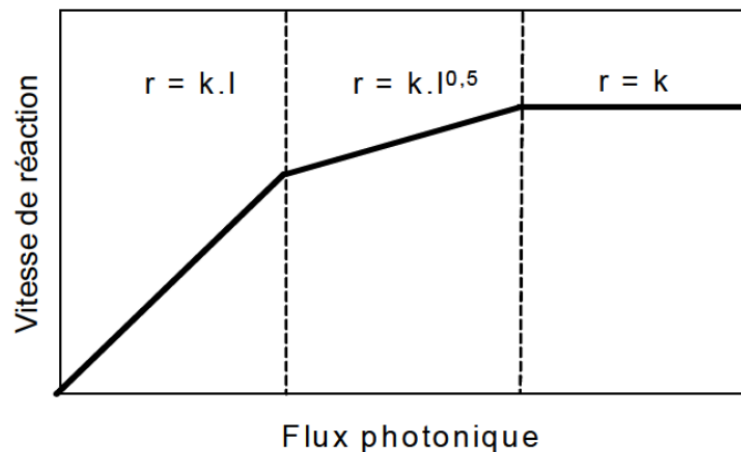


Figure 17: Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de dégradation (Malato *et al.*, 2009)

Knaeco *et al.* (2009) ont rapporté que l'efficacité de la dégradation du bisphénol A (BPA) sous irradiation solaire augmentait rapidement pour des intensités lumineuses allant jusqu'à  $0,4 \text{ mW.cm}^{-2}$ , et au-dessus de cette intensité, l'efficacité augmentait progressivement.

### II.5.6 Influence de la masse des catalyseurs

La concentration en masse de catalyseur en suspension dans des effluents à traiter joue un rôle important sur la dégradation du polluant. Tout comme la lumière, elle est proportionnelle à la vitesse de réaction jusqu'à un certain seuil (Gaya et Abdullah, 2008). Ensuite, la vitesse de la réaction commence à diminuer et évolue indépendamment de la concentration. L'augmentation de la quantité de catalyseur entraîne une augmentation des sites d'adsorption des polluants sur le catalyseur ce qui va se traduire par une amélioration du rendement photocatalytique (Goyal et Kishore, 2017).

L'augmentation de la quantité en photocatalyseur au-dessus du niveau optimal crée un effet d'écran aux rayonnements lumineux. Cela est dû au fait que la solution devient plus turbide. Les photons ne pouvant tous atteindre le photocatalyseur, son activation ne sera que partielle d'où une baisse de son efficacité (Ochuma *et al.*, 2007). Des études ont rapporté que

dans les réacteurs solaires, les rendements photocatalytiques sont influencés par la masse en photocatalyseurs. Par exemple, dans leurs travaux Kuo *et al.* (2007) ont observé que sous irradiation visible (400 nm), les constantes de vitesse de dégradation photocatalytique du Bisphénol A passaient de 0,44 et 1,89 h<sup>-1</sup> pour 0,5 g L<sup>-1</sup> et 2,0 g/L de TiO<sub>2</sub>. Cependant, une augmentation en masse de TiO<sub>2</sub> de 3g.L<sup>-1</sup> conduisait à une diminution de la dégradation à cause de la faible pénétration de la lumière dans la solution. Le compromis entre ces deux phénomènes doit être trouvé pour une meilleure activité photocatalytique (Adesina, 2004).

## CHAPITRE III : SUPPORTS DE PHOTOCATALYSEURS ET RÉACTEURS PHOTOCATALYTIQUES

De façon générale, les catalyseurs en suspension donnent de meilleurs résultats que les mêmes catalyseurs supportés puisqu'ils offrent une meilleure surface de contact avec le polluant. Néanmoins, afin de faciliter la séparation de phase (nanoparticules/liquide) et aussi d'éviter la mise en place d'un processus d'ultrafiltration fastidieux et surtout très coûteux (coût évalué à 0,6 €/m<sup>3</sup> d'eau à traiter) en fin de traitement, divers matériaux ont été étudiés en tant que support photocatalytique. Ainsi, les qualités recherchées pour un bon support sont :

- ✚ Une bonne adhérence entre le catalyseur et les supports ;
- ✚ Un support inerte qui n'interfère pas dans la réaction de photocatalyse ;
- ✚ Une surface élevée ;
- ✚ Une forte affinité avec les polluants (Fabiya et Skelton, 2000; Li Puma *et al.*, 2008).

Pour cela, divers matériaux ont été testés en tant que supports de TiO<sub>2</sub> pour la photodégradation des contaminants dans l'eau. L'immobilisation peut être réalisée sur des substrats opaques (charbon actif, métaux et autres) ou transparents (verre, silice et d'autres).

Parmi les supports les plus utilisés en photocatalyse, on trouve : le verre (Ryu *et al.*, 2003; Gelover *et al.*, 2004; Mansilla *et al.*, 2006), le Charbon actif (Doña *et al.*, 2007; Matos *et al.*, 2007), la silice ainsi que des matériaux polymériques (polyester, polyméthacrylate de méthyle) (Fabiya et Skelton, 2000; Ra et T, 2008). A côté de ceux-là, nous avons d'autres matériaux comme la pierre ponce (Subrahmanyam *et al.*, 2008), l'acier inoxydable (Chen et Dionysiou, 2006), du sable de quartz (Pozzo *et al.*, 2000), la cellulose (Jin *et al.*, 2007) etc.

Les structures comme les mousses, les billes et le sable de quartz permettent de déposer de grandes quantités de photocatalyseur par unité de volume et de même les mousses peuvent également agir comme mélangeur statique et homogénéiser la solution au sein du réacteur (Pichat, 2013).

### III.1 Matériaux monolithiques

Le dépôt du TiO<sub>2</sub> sur un support limite sa surface de contact avec le polluant, c'est dans cette optique que l'attention s'est tournée vers les matériaux monolithiques. Les matériaux monolithiques sont des matériaux solides cellulaires formés d'un réseau de plaques et de ponts. Ce type de matériau se caractérise par un certain nombre d'éléments de symétrie dont la taille des cellules est de l'ordre millimètre ou du micromètre. Les structures cellulaires sont

les mousses alvéolaires ou en forme de nids d'abeilles. Ces structures sont inspirées des ruches, des bois, coraux, éponges... Les supports monolithiques cellulaires facilitent amplement la mise en place des procédés photocatalytiques. Ils sont souvent conçus à partir de métaux (acier, aluminium, nickel) (Taranto *et al.*, 2009), céramique (silicate de magnésium) (Avila *et al.*, 1998), carbure de silicium, alumine ou polymère (P *et al.*, 2009; Plantard *et al.*, 2011).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux mousses de carbure de silicium. Ce monolithe en nid d'abeille est synthétisé par la société française SICAT, fabricant de céramiques dédiées à des applications en catalyse.

Depuis de nombreuses années, l'ICPEES utilise les mousses  $\beta$ -SiC pour réaliser des dépôt de  $\text{TiO}_2$  et d'autres catalyseurs afin d'éliminer des polluants organiques dans l'air (Masson, 2012) et dans l'eau (Kouamé *et al.*, 2012; Marien, 2017; M'Bra *et al.*, 2019a).

### III.1.1 Support photocatalytique à structure nid d'abeille

Ils font partie des matériaux multicanaux ou carrés. Ils possèdent une grande surface d'échange gaz-solide réduisant les pertes de charge lors du processus de traitement de l'air par photocatalyse. Afin d'optimiser l'utilisation du volume des réacteurs, les monolithes nids d'abeille ont été proposés par Sauer and Ollis (1994) pour la dégradation photocatalytique de l'acétone. Ces monolithes sont en aluminium (Taranto *et al.*, 2009) ou en céramique (la cordiérite  $2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$  (figure 18).

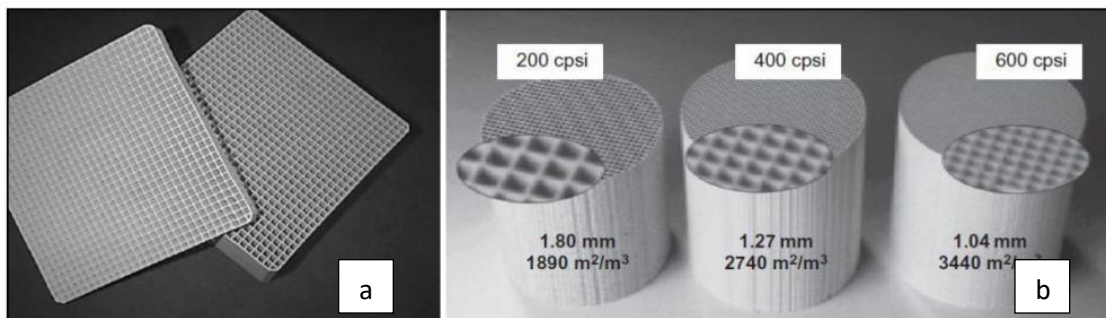


Figure 18: Monolithes de cordiérite à structure nids d'abeille avec une densité de 25 cellules par pouce carré a) recouvertes et non recouvertes de  $\text{TiO}_2$ , b) densité de cellules par pouce carré et surface spécifique développées par ces céramiques en cordiérite (Raupp *et al.*, 2001; Moulijn *et al.*, 2011)

### III.1.2 Mousses alvéolaires tridimensionnelles $\beta$ -SiC

Les mousses alvéolaires sont des structures ouvertes en 3D connectées entre elles par des ponts. Contrairement aux monolithes comme les nids d'abeille (Figure 19), les mousses alvéolaires sont difficiles à modéliser à cause de leur géométrie complexe (Edouard *et al.*, 2008).

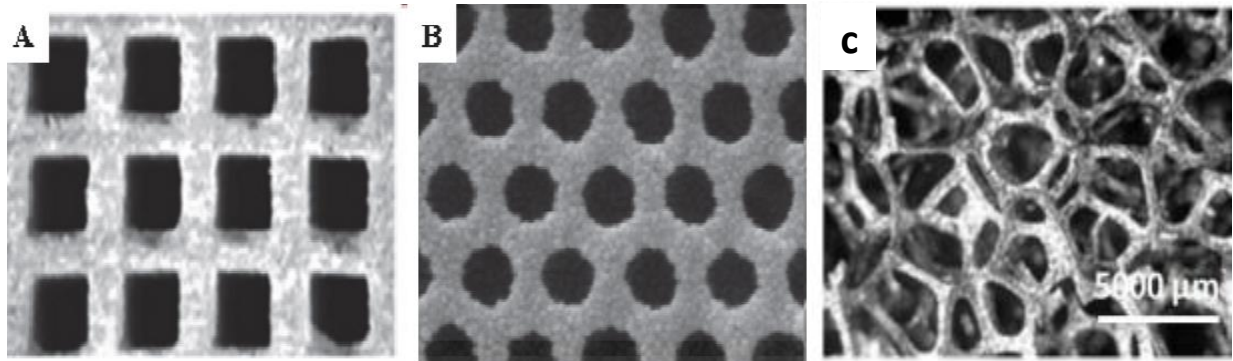


Figure 19: A) Structure nids d'abeille à canaux carrés, B) Structure nids d'abeilles à canaux hexagonaux, C) Structure mousses alvéolaires (Kouamé, 2012)

La mousse de  $\beta$ -SiC se présente sous la forme d'une structure alvéolaire réticulée, à porosité ouverte (80-92% selon les tailles d'alvéoles). Cette porosité limite la perte de charge et permet une bonne propagation des rayonnements lumineux au cours des tests de photocatalyses. Les figures 20 A et B montrent que les mousses sont constituées d'un réseau de ponts connectés entre eux par des nœuds. Elles ont une structure tridimensionnelle qui se caractérise par 4 ligaments par nœud et de 5 arêtes en moyen (pentagone). De même que la structure de leur précurseur en polyuréthane, les mousses en  $\beta$ -SiC de structure alvéolaire se caractérisent par des dodécaèdres (12 faces pentagonales, 20 sommets et 30 arêtes). Chaque dodécaèdre se caractérise par des cellules de taille ( $Y$ ), des pores (fenêtres) de diamètre ( $a$ ) et l'épaisseur des ponts ( $ds$ ).

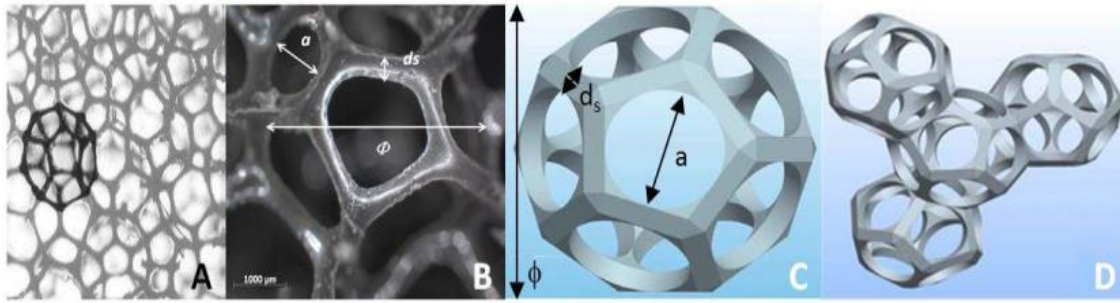


Figure 20: (A) Connexions entre les cellules dans une mousse de polyuréthane, (B) principaux paramètres géométriques caractéristiques des mousses alvéolaires, (C) (D) schéma du modèle développé par Edouard *et al.* (2008)

Les mousses alvéolaires ont longtemps été utilisées dans l'isolation thermique ou sonore, en mécanique comme échangeur thermique et pour la filtration (Seville *et al.*, 1989). Depuis ces dernières décennies, elles sont de plus en plus utilisées comme supports en catalyse thermique dans des réacteurs structurés (Seville *et al.*, 1989; Richardson *et al.*, 2000). Leur surface d'échange élevée, leur faible perte de charge, le bon transfert de masse et de chaleur contrairement aux lits fixes empilés et pour finir leur nature monolithique facilite leur maniement.

### III.2 Synthèse des mousses $\beta$ -SiC

L'idée de concevoir une mousse ayant une grande surface spécifique avait été envisagée par Ledoux and Pham-Huu. (2001). La technique consistait à faire une attaque de préformes carbonées de morphologies différentes par vapeurs de SiO afin d'obtenir du  $\beta$ -SiC qui conserve la morphologie du précurseur carboné. Cette méthode de synthèse sera nommée synthèse à mémoire de forme (Shape Memory Synthesis, SMS).

Le procédé de synthèse des mousses  $\beta$ -SiC de SICAT suit celui décrit par Ledoux et Pham-Huu.(2001). En effet, dans une matrice en polyuréthane est injecté une résine phénolique contenant du silicium micronisé, le tout est traité sous air entre 150 et 250°C afin de polymériser la résine, puis du noir de Carbon peut être ajouté. Ensuite dans un four à 1300°C sous flux d'argon, les vapeurs de SiO se forment dues aux réactions entre le silicium et les composés oxygénés issus de la pyrolyse de la résine. Ces vapeurs de SiO vont réagir avec le carbone provenant du squelette carboné de la mousse de PU ainsi que de la résine pour à la fin former le  $\beta$ -SiC en gardant la morphologie initiale. A la fin du procédé l'excédent de carbone est éliminé par calcination à 700°C. Les différentes mousses à base de  $\beta$ -SiC utilisées

dans le cadre de ce travail, ont été synthétisées par la société SICAT (<http://www.sicatcatalyst.com/fr>) qui était notre partenaire industriel.

### III.3 Propriétés physico-chimiques de la mousse $\beta$ -SiC

L'intérêt grandissant des mousses comme support de catalyseurs s'explique par le fait qu'elles possèdent des propriétés physico-chimiques très attrayantes. Ce potentiel résulte de leur structure cellulaire et des propriétés du matériau ( $\beta$ -SiC) qui les constituent. Le tableau 6 ci-dessous regroupe leurs caractéristiques.

Tableau 6: Quelques caractéristiques physiques du  $\beta$ -SiC (SICAT)

Paramètres	Valeurs
Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	100-200
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,2
Température de filtrage ( $^{\circ}\text{K}$ )	2273
Module de Young (GPA)	450
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	>10
Chaleur spécifique ( $\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	600
Coefficient d'expansion thermique Entre 100 et 500 $^{\circ}\text{K}$	3,7
Coefficient d'expansion thermique Entre 0 et 1000 $^{\circ}\text{C}$	4,7
Constante diélectrique à 1 MHz	40
Résistivité à 25 $^{\circ}\text{C}$	$10^{13}$

En outre, la mousse  $\beta$ -SiC est dotée d'une forte résistance à l'oxydation et peut être alors utilisée dans des milieux agressifs. Elle est inerte en solution aqueuse acide ou basique à température ambiante (Nguyen et Pham, 2011) ; cela évite les réactions parasites entre le catalyseur supporté et la mousse, entre la mousse et les réactifs et entre les réactifs et les produits de réaction lors de la synthèse ou de dépôt de catalyseurs.



La haute stabilité des mousses, même sous atmosphère oxydante, s'explique par la présence d'une fine couche de SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub>Cy d'oxycarbure de silicium à la surface de la mousse SiC qui se forme après décarbonisation du matériau (Ledoux et Pham-Huu, 2001; Keller *et al.*, 2002; Nguyen et Pham, 2011). Cette caractéristique fait d'elles des supports de choix pour le dépôt des catalyseurs. Le matériau à la fin des tests de photocatalyse reste intact chimiquement et pourra être réutilisé pour d'autres tests. Cela évite la production une grande quantité de matériaux et aussi limite le coût du traitement ce qui est un avantage non-négligeable.

Les mousses se caractérisent également par une porosité dominée par la présence des mésos et des macropores avec une surface spécifique comprise entre 20-30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, permettant le dépôt d'une grande quantité de catalyseurs. En effet, leur manque de micropores évite les problèmes de diffusion des réactifs et des produits qui sont néfastes pour la sélectivité vers des produits utiles dans le procédé visé où les réactions consécutives doivent être minimisées (Masson, 2012).

### **III.4 Réacteurs photocatalytiques et sources lumineuses**

#### **III.4.1 Différents types de réacteurs photocatalytiques**

Le traitement des effluents aqueux par la photocatalyse hétérogène nécessite la mise en place d'un réacteur adapté permettant une bonne irradiation du catalyseur et un meilleur contact de ce dernier avec le polluant. Un bon réacteur photocatalytique se caractérise par :

- Une bonne irradiation du catalyseur permettant la génération optimale des espèces radicalaires ;
- Un bon contact en l'effluent pollué et le catalyseur dans le réacteur
- Une maintenance aisée ;
- Une utilisation des matériaux économiques et durables pour une application dans les pays en voie de développement.

Les réacteurs de photocatalyse peuvent être regroupés en deux grands groupes selon que le catalyseur est supporté ou en suspension.

##### **III.4.1.1 Photoréacteurs pour catalyseur en suspension**

L'utilisation de catalyseurs en suspension (TiO<sub>2</sub>) permet d'obtenir de bons rendements de dégradation grâce à un transfert de masse optimum. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée pour une utilisation à une échelle industrielle, car cela nécessite une séparation

compliquée du catalyseur (souvent nanométrique) de l'effluent purifié. Les réacteurs communément utilisés pour leur mise en place sont :

- ✚ Réacteur ascendant ouvert (Figure 21) : un réacteur cylindrique vertical dans lequel la lampe et son manchon protecteur en quartz sont placés en position axiale. Ce manchon cylindrique est connecté à un système permettant la rotation. En effet, la rotation de la paroi interne dans un espace annulaire permet la génération de tourbillons de Couette-Taylor. Les fluides en contact avec la paroi interne en rotation, sont soumis à une accélération centrifuge qui les propulse vers le cylindre extérieur immobile. Ces mouvements créent alors des tourbillons contrarotatifs en forme de pneu (Karpelvelleitner *et al.*, 1997).

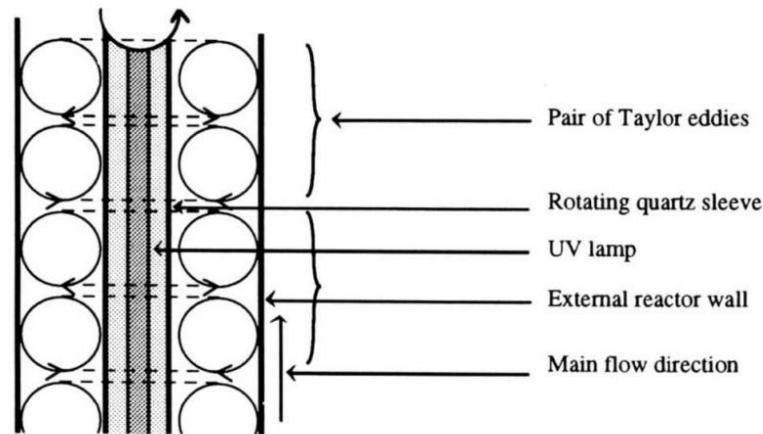


Figure 21: Schéma en coupe transversale d'un écoulement Couette-Taylor

(Karpelvelleitner *et al.*, 1997)

- ✚ **Photoréacteurs à immersion** : ces réacteurs sont couramment utilisés dans les laboratoires. Ce réacteur est constitué d'une ou plusieurs lampes immergées dans la suspension à traiter contenant le catalyseur en suspension et l'effluent, le tout mis sous agitation (Figure 22). L'inconvénient est la possibilité de formation d'un film de particules à la surface durant le procédé ce qui limite la pénétration de la lumière.

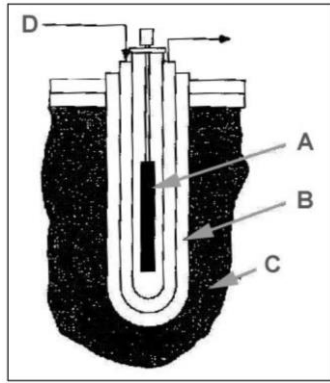


Figure 22: Photoréacteur à immersion : A) lampe UV, B) isolation thermique, C) milieu (Ignace, 2019)

✚ **Le photoréacteur à collecteurs paraboliques (CPC)** (Figure 23) : il se constitue de deux miroirs semi-circulaires juxtaposés prolongés sur leur bord externe par une extension parabolique dont la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, juste au niveau du tube en verre ou à lieu la réaction de photocatalyse. Cette géométrie permet de rediriger les rayons lumineux vers le tube contenant les catalyseurs en suspension ou supportés.



Figure 23: Réacteur pilote solaire installé sur la plateforme d'Almeria (Espagne) (Robert *et al.*, 2004)

#### III.4.1.2 Photoréacteurs pour catalyseurs supportés

Ce type de réacteur est le plus utilisé pour des applications industrielles et fonctionne généralement en recirculation. Nous pouvons citer dans cette liste non-exhaustive :

✚ **Photoréacteurs à lit fixe et à film ruisselant :**

Ce réacteur est constitué d'un lit catalytique fixe sur lequel ruisselle l'effluent à traiter. Ce type de réacteur peut utiliser comme source lumineuse les UV-solaire ou les UV artificiels.

La figure 24, représente le schéma du réacteur conçu à l'IUT de Moselle-Est à Saint-Avold, utilisant des sources d'irradiation solaire et artificielle

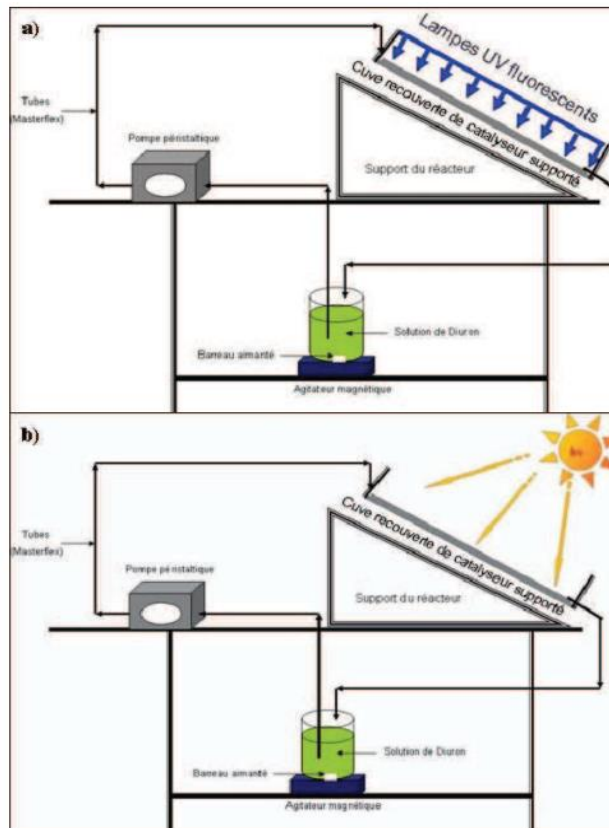


Figure 24: Photoréacteur à lit fixe et à film ruisselant utilisant (a) la lumière artificielle et (b) la lumière solaire (Atheba, 2009)

### ✚ Réacteurs tubulaires

Ce sont des réacteurs en forme de cylindre en verre entourés par des lampes, cette géométrie est adaptée pour les lampes fluorescentes, car elles ont une faible puissance (Marien *et al.*, 2019). Généralement, l'enceinte du réacteur est recouverte d'une surface réfléchissante de forme parabolique dans laquelle les lampes sont placées. La figure 25 montre le pilote conçu dessiné et assemblé par Thierry ROMERO ingénieur de recherche à l'ICPEES. Ce réacteur permet l'utilisation optimale des  $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$  (Kouamé *et al.*, 2011). Nous utiliserons ce réacteur dans cette étude, ces composantes principales sont :

- (1) tube en quartz contenant le catalyseur ;
- (2) la mousse de  $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$  ;
- (3) bouchon à pas de vis ;
- (4) lampe UV de 8W ;

- (5) boîte recouvrant l'enceinte en pyrex et sur lequel est fixé les lampes UV ;
- (6) enceinte du réacteur en pyrex ;
- (7) réservoir et solution à traiter ;
- (8) seringue de prélèvement ;
- (9) pompe péristaltique ;
- (10) agitateur magnétique ;
- (11) tube reliant le système.

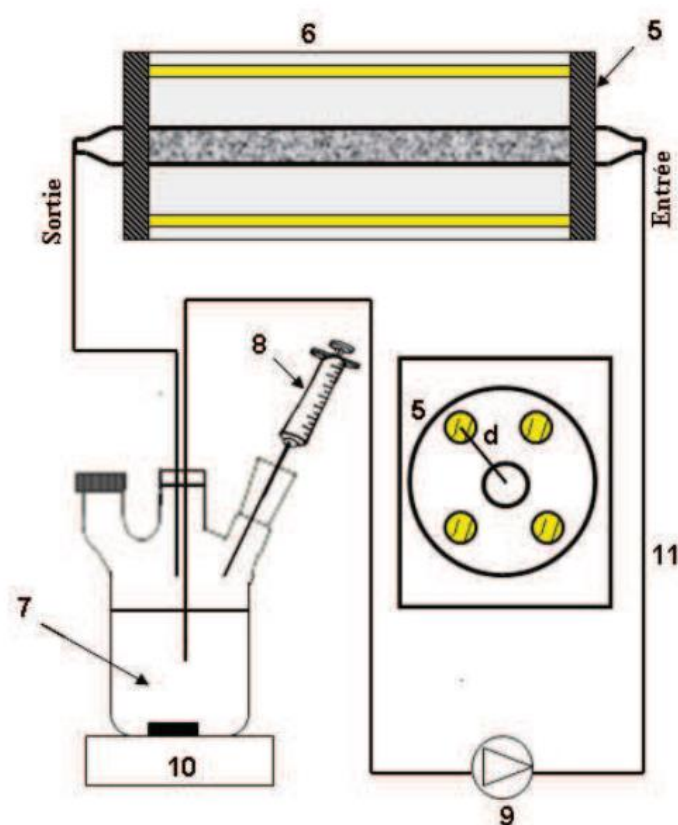


Figure 25: Schéma du principe du réacteur tubulaire (Kouamé, 2012)

#### ✚ Réacteur à lampe en U

La forme en U des lampes joue un rôle important dans la réaction. Pour ce genre de réacteur, il faut tenir compte du type de lampe, son refroidissement et sa puissance. La figure 26 nous montre un réacteur utilisant les lampes en U dans ce type de réacteur photocatalytique les lampes sont totalement immergées et sont recouvertes sur leurs parois externes par le photocatalyseur.

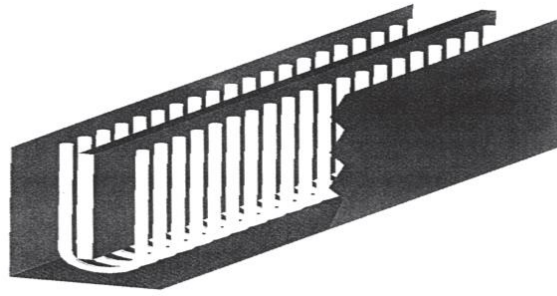


Figure 26: Photoréacteur à lampe en U (Mukherjee and Ray, 1999)

### III.4.2 Sources lumineuses

Le principe de la photocatalyse se basant sur l'irradiation d'un semi-conducteur, le choix de la source lumineuse est déterminant dans la mise en place du procédé. Deux critères importants doivent être pris en compte :

- ✚ Le spectre d'émission de la source
- ✚ Et la puissance des lampes

Ces critères nous permettent de choisir la source adaptée à notre catalyseur et au réacteur.

#### III.4.2.1 Source solaire

La terre reçoit  $1,7 \cdot 10^{14}$  kW de rayonnement solaire par an, soit  $3,83 \cdot 10^{24}$  Joules d'énergie. Cette quantité d'énergie représente 11500 fois la consommation énergétique mondiale par an. Ces radiations ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 10 000 nm. Une fois que celles-ci traversent l'atmosphère, elles sont réduites entre 300 et 3000 nm dû à l'adsorption des composés présents dans l'atmosphères ( $O_3$  ;  $O_2$  ;  $CO_2$ ...). La radiation est l'ensemble des rayonnements qui atteignent la terre sans être diffusées ou adsorbées (radiations directes) et celles qui atteignent la terre en étant dispersées (radiation diffuses). Le spectre solaire se divise en 3 grandes parties à savoir : le domaine de l'ultraviolet (100-400 nm), le visible (400-800nm) et l'infrarouge (700-1400 nm). Le photocatalyseur  $TiO_2$  ayant une bande interdite de 3,2 eV une activation par une longueur d'onde inférieure à 380 nm est nécessaire (Fröhlich and Brusa, 1981). Cette longueur d'onde correspond au domaine de l'ultraviolet qui peut être scindé en 3 parties :

- UV-A (315-400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir ;

- UV-B (280-315 nm), très peu bloqué par l'atmosphère, ils sont dangereux, car l'énergie du rayonnement est suffisante pour entraîner des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers ;
- UV-C (100-280 nm) sont potentiellement les plus dangereux, ils sont adsorbés presque intégralement par l'oxygène et la couche d'ozone présente dans l'atmosphère, avant qu'ils n'atteignent la surface de la terre. Les lampes UVC, sont utilisées pour leur propriété stérilisante (Serpone *et al.*, 1995).

### III.4.2.2 Sources artificielles

L'irradiation artificielle est produite à partir de lampe spécialement conçue pour cela, nous avons 3 types de lampes qui sont : les lampes à décharge, les lampes fluorescentes, et les lampes à excimère. La puissance et le spectre d'émission varient d'une lampe à une autre en fonction de sa conception.

**Les lampes à décharges** sont constituées d'un tube en verre rempli de gaz ou de vapeur métallique, très souvent du mercure à haute, ou basse pression. Lorsque celui-ci est traversé par le courant électrique, il va s'ioniser. Les chocs entre les atomes ionisés et les électrons favorisent l'émission de photon dans l'UV-visible.

- ✚ Les lampes à mercure basse pression (254 nm) à une faible puissance d'environ 30 W.m<sup>-2</sup> et un rendement de 50%. Ce type de lampe est utilisé comme germicide ;
- ✚ Les lampes à moyenne et haute pression, elles ont une puissance élevée (des dizaines de kW.m<sup>-2</sup>). Cependant, elles sont moins efficaces, elles émettent des arcs dans le domaine UV-visible, mais le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la puissance augmente.

Les lampes à haute et basse pression ont l'inconvénient de consommer beaucoup d'énergie. En outre, au cours du procédé de photocatalyse, il peut y avoir surchauffe à cause de leur grande puissance ce qui peut affecter le rendement photocatalytique.

**Les lampes fluorescentes** : le principe de fonctionnement est le même que celui des lampes à décharge, à la différence que le tube est recouvert d'une substance fluorescence qui concentre les longueurs d'onde autour de 365 nm. Ces lampes sont à préférer dans la mise en œuvre d'un réacteur photocatalytique.



**Les lampes à excimère** contiennent des molécules excimères qui sont excitées et lorsqu'elles retournent à leur état fondamental, elles émettent des rayonnements sous forme de spectre de raie. Comme exemple, nous avons : KrF (248 nm), XeCl (308 nm), XeF (351 nm).

### **Conclusion partielle**

Cette partie a permis de faire l'état des lieux de la pollution des eaux par les polluants organiques persistants d'une part de montrer les travaux réalisés pour l'élimination des polluants organiques persistants par différentes méthodes d'autre part. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée restent les plus efficaces par rapport aux méthodes classiques telles que les procédés biologique, physique et physico-chimique.

Les procédés d'oxydation avancée ont l'avantage d'être non sélectifs vis-à-vis des polluants et destructifs (minéralisation complète du polluant). La photocatalyse à base  $\text{TiO}_2$  qui fait partie des procédés d'oxydation avancée, est un procédé simple à mettre en œuvre, peu coûteux et qui a déjà fait ses preuves. Le  $\text{TiO}_2$  qui est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse peut être synthétisé par différentes voies. Cependant, la méthode de synthèse par sol-gel représente la méthode la plus attractive. En effet, c'est une méthode simple qui permet de contrôler la forme des particules au cours de la synthèse.

De nombreux travaux réalisés dans ce sens à l'ICPEES en collaboration avec SICAT, ont permis de mettre en œuvre les mousses alvéolaires de P25- $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ . Ces matériaux tridimensionnels, à structures ouvertes sont des supports de choix pour une application à grande échelle. De même les photocatalyseurs magnétiques sont une alternative intéressante, car grâce à leurs propriétés ils peuvent être récupérés plus facilement en fin de traitement par aimantation.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la section expérimentale de notre travail, dans laquelle nous décrirons le matériel et les techniques d'analyses utilisés au cours de cette étude.



## **DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES**

## Introduction

Cette partie est composée de deux chapitres :

**Le premier chapitre** de cette partie fait une description des différents réactifs chimiques et le matériel de laboratoire utilisés au cours de l'expérimentation, ainsi que le matériel de caractérisation des matériaux synthétisés et des nanobilles commerciales de plastique.

**Le deuxième chapitre** résume les méthodes de préparation des différentes solutions de colorants et aussi des suspensions de nanobilles de plastiques. De plus les méthodes analytiques de caractérisation des matériaux synthétisés et des sous-produits de photo-oxydation y sont également présentés. Deux types de « polluants » ont été utilisés :

- 1- Des **colorants azoïques** utilisés comme polluants modèle en photocatalyse. Ils ont servi à sélectionner les matériaux photocatalytiques les plus efficaces, au cours de l'études préliminaires. Il s'agit du Bleu de Méthylène, de l'Orange II et de la Rhodamine B.
- 2- Des **nanobilles de plastiques** choisis comme polluants cibles, Il s'agit du polystyrène (PS) et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Lors des tests au laboratoire ces polymères ont été utilisés sous forme de nanobilles calibrées en suspension dans de l'eau. Le choix de ces polymères modèles s'est basé sur leur abondance dans l'environnement (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Andrady, 2017) et leur disponibilité sur le marché.

## **CHAPITRE IV : TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTÉRISATIONS**

### **IV.1 Techniques de caractérisations des matériaux préparés**

#### **IV.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Les électrons secondaires émis par l'échantillon bombardé, issus de la couche superficielle de celui-ci, ont une faible énergie et nécessitent d'être amplifiés (détecteur d'électrons secondaires). Ces électrons sont analysés par des détecteurs qui vont reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Chaque point d'impact entre les électrons et la matière correspond à un signal électrique, et son intensité de ce signal électrique dépend à la fois du type d'échantillon du point d'impact qui détermine de l'énergie de l'électron secondaire et de la topographie de l'échantillon au point considéré. En outre, il est possible en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée avec différent contraste de relief. Au cours de ces travaux, les différentes analyses MEB de nos matériaux ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur un microscope JEOLJSM-6700 F opérant sous une tension accélératrice de 1 à 30 kV selon les échantillons (Figure 27). Les échantillons sont disposés sur un porte-échantillon en laiton grâce à un adhésif double face, puis carbonés sous vide par vaporisation d'un fil de carbone. La couche de carbone conductrice, de quelques angströms d'épaisseur, est indispensable pour éviter les effets de charge se produisant durant les observations de solides faiblement ou pas conducteurs.

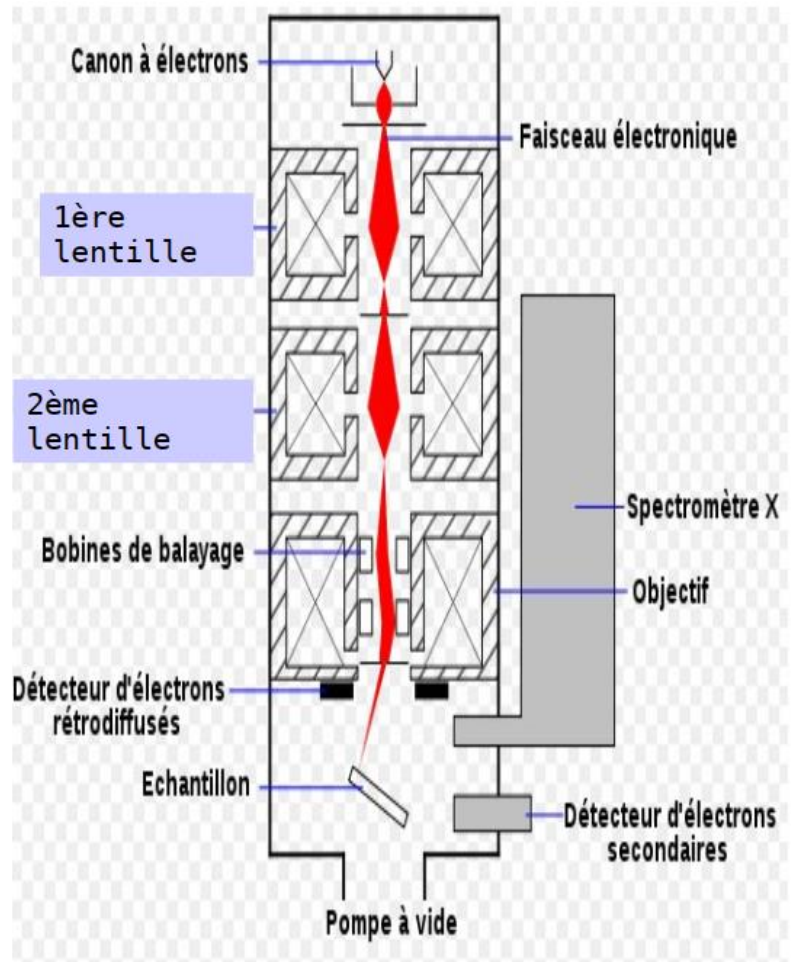


Figure 27 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage (Marien, 2017)

#### IV.1.2 Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Le principe du fonctionnement du TEM est quasi identique à celui du MEB. Un faisceau d'électrons permet de balayer l'échantillon par la suite les particules secondaires sont captées et analysées. La différence principale est que le faisceau d'électron passe au travers de l'échantillon (Figure 28). Il faut pour cela appliquer des tensions d'accélération environ 10 fois plus intenses (environ 200-300 kV) que celles du MEB (0 à 30 kV).

Pour les analyses, une goutte d'échantillon a été déposée sur une grille en cuivre couverte d'une membrane en carbone trouée, et préalablement hydrophylisée. En effet, au départ, les grilles utilisées pour l'analyse étaient hydrophobes, ce qui rendait impossible l'observation des nanobilles. Les grilles ont subi un nettoyage au plasma (Gatan solarus 950), par bombardement d'argon et d'oxygène, pendant 30 secondes.

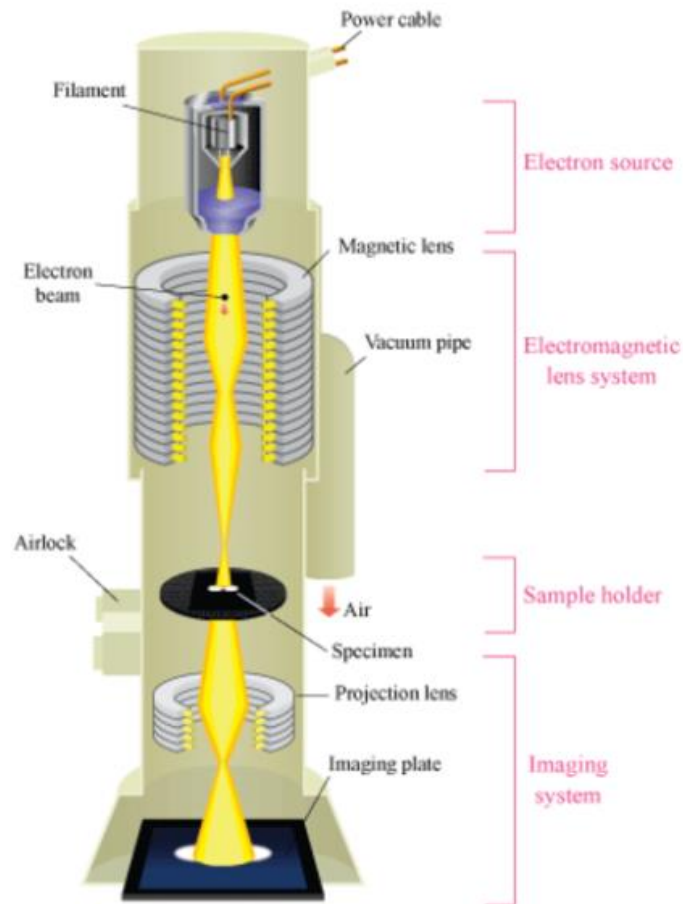


Figure 28: Schéma d'un microscope électronique à transmission (Marien, 2017)

### IV.1.3 Diffraction des rayons X

C'est une technique non-destructive qui permet de caractériser les phases cristallines d'un matériau grâce aux positions des pics présents sur le diffractogramme. Aussi la diffraction des rayons X permet également d'évaluer la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer Debye. Le fonctionnement en mode  $2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (Figure 29) selon la relation :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \{2\}$$

$d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire (entre deux plans cristallographiques) dans la direction  $hkl$ , en Å.

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X, en Å

$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg correspondant au demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau et la direction du détecteur), en degrés.

Le diffractogramme obtenu suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin permet ensuite d'identifier les phases cristallines présentes mais également de déterminer la taille des cristallites  $D_{hkl}$  à partir de la formule de Scherrer Debye, en émettant l'hypothèse que ceux-ci sont sphériques.

$$D = \frac{Kd}{b \cos \theta} \quad \{3\}$$

Cette relation lie ainsi la taille moyenne des cristallites  $d$  calculée pour le pic  $hkl$  (en Angstrom) à l'angle de diffraction de Bragg  $\theta$ , à la largeur à mi-hauteur  $b$  du pic de diffraction  $d_{hkl}$  et à la constante de Scherrer  $K$  (0,9).

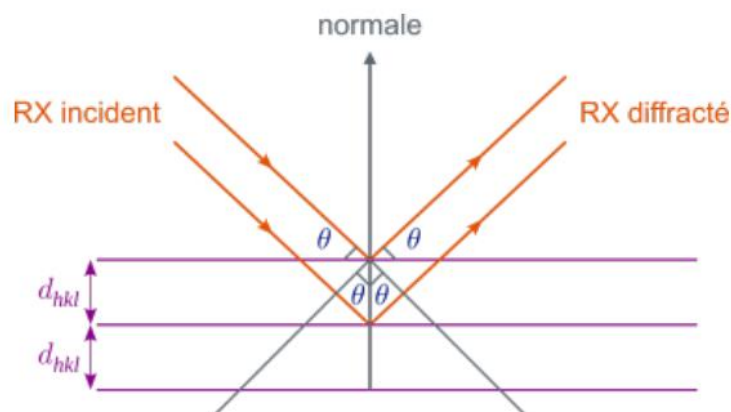


Figure 29: Principe de la diffraction des rayons X (Marien, 2017)

## IV.2 Techniques analytiques des solutions et suspensions aqueuses

### IV.2.1 Analyseur de Carbone Organique Total

Le carbone organique total (COT) permet d'évaluer l'efficacité de la minéralisation au cours d'un procédé de dégradation des composés organiques (Figure 30). Cette mesure permet de déterminer la quantité de carbone organique dans une solution aqueuse. Le principe de la méthode repose sur la différence entre le Carbone Inorganique (CI) et le Carbone Total (CT) mesurés. Concrètement, la mesure du CI est effectuée en acidifiant l'échantillon pour déplacer l'équilibre carbonate/bicarbonate vers la production du  $CO_2$  qui est ensuite détecté par un analyseur à infrarouge non-dispersif. Le détecteur mesure la surface du pic du  $CO_2$ . Ainsi, à partir d'une droite de calibration établie, du CI peut être quantifié en mg/L. En ce qui concerne le CT, l'échantillon est oxydé à  $700^\circ C$  ainsi, toute la matière organique est

transformée en CO<sub>2</sub> qui est envoyé sur le détecteur infrarouge. L'analyse du carbone organique total a été réalisée avec un analyseur SHIMADZU (modèle TOC-5050A).



Figure 30: Analyseur de Carbone Organique Total (COT) SHIMADZU TOC-L (ICPEES-IUT Chimie à Saint Avold, France)

#### IV.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

Cette méthode d'analyse quantitative repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans un domaine compris entre 190 à 800 nm. L'absorption du rayonnement UV-Visible par les molécules permet de mesurer la concentration des molécules présentes dans la solution à travers une courbe d'étalonnage établie en utilisant des solutions étalons de concentrations connues. Les échantillons sont placés dans une cellule d'adsorption qui est traversée par le rayonnement UV-Visible (Figure 31). Ainsi, la quantité de rayonnement adsorbée par les molécules est déterminée par le spectrophotomètre. La loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance  $A$ , à une longueur d'onde  $\lambda$  et à la concentration  $C$  permet de déterminer la concentration en utilisant la relation ci-dessus :

$$A = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon \lambda l C \quad \{4\}$$

$A$  = l'absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ , exprimée en nm dans l'UV-Visible.

$\varepsilon \lambda$  = le coefficient spécifique d'absorbance en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

$l$  = le trajet optique de la cellule en cm.

$C$  = la concentration en mol. L<sup>-1</sup> des molécules qui absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Selon la loi de Beer Lambert l'absorbance d'une solution donnée est proportionnelle à sa concentration. Plus l'échantillon est concentré plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité. Dans notre cas, nous avons utilisé des cuves en quartz.

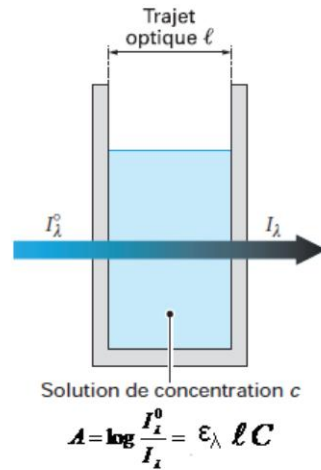


Figure 31: Schéma d'une cellule d'adsorption (Kouamé, 2012)

### IV.2.3 Pyrolyse-Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

#### IV.2.3.1 Importance de la py-GC/MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par pyrolyse (Py-GC/MS en anglais) est un outil analytique utilisé pour caractériser une grande variété de polymères et matériaux composites qui ne peuvent pas être analysés en utilisant la GC-MS traditionnelle. Cet outil a été utilisé dans notre étude pour trois objectifs principaux :

- 1- Identifier avec précision les sous-produits de dégradation des polymères lors du traitement par photocatalyse ;
- 2- Quantifier ces sous-produits à partir d'une droite de calibration
- 3- Evaluer la quantité de polymère présente dans les suspensions aqueuses à partir des sous-produits de dégradation thermique

#### IV.2.3.2 Principes de fonctionnement de la Py-GC/MS

Une py-GC/MS est constituée de 3 composants :

**Le pyrolyseur.** Il permet de chauffer et de décomposer thermiquement la molécule (ou le polymère) en composés plus petits (pyrolysats). Ces composés sont ensuite envoyés dans la colonne chromatographique pour l'analyse. Le programme de température de pyrolyse doit être établi de manière très spécifique. Lorsqu'un échantillon est introduit dans l'unité de pyrolyse, il est instantanément chauffé à la température souhaitée (entre 250 et 500° C°) dans



une atmosphère inerte. La pyrolyse de nos échantillons a été réalisée avec un pyrolyseur CDS analytical (figure 32).



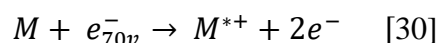
Figure 32: Pyrolyseur CDS pyroprobe 6150

**Le chromatographe en phase gazeuse.** : On utilise une colonne capillaire qui va permettre de séparer les pyrolysats obtenus, en utilisant l'affinité intrinsèque d'un composé pour une « phase stationnaire » (support solide avec revêtement spécialisé). Les molécules mettent un certain temps  $t_r$  (appelé temps de rétention) pour sortir (éluer) du chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le chromatographe TRACE 1300 nous a permis de déterminer les différents temps de rétention des molécules (figure 33).



Figure 33: Chromatographe en phase Gazeuse de type TRACE 1300

**Le spectromètre de Masse.** Il va fragmenter chacune des molécules présente dans la solution en ions et détecter ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Les composés ont été identifiés et quantifiés par spectrométrie de masse (Thermo scientific, ISQ 7000) (Figure 34). Tout d'abord, les molécules ont été ionisées par impact électronique, sous l'effet d'un faisceau d'électron (énergie cinétique = 70 eV), en suivant cette réaction :



Les ions générés ont ensuite été séparés en fonction de leur masse/charge (m/z), grâce à un filtre quadripolaire qui au moyen de deux barreaux chargés positivement et négativement, a permis d'attirer et repousser les ions à leur passage. De plus, l'application d'un potentiel alternatif (RF) et continu sur ces barreaux permet aux ions d'adopter une trajectoire stable ou instable. Ainsi en appliquant un potentiel donné seuls les ions possédant une trajectoire stable sont détectés par un multiplacateur d'électron à dynode discrète et un électromètre tandis que les autres sont éjectés. La gamme de m/z choisies pour cette étude est comprise entre 40 et 350.

Ces deux composantes utilisées (GC/MS) ensemble, permettent l'identification d'une substance à un degré beaucoup plus fin que chaque unité utilisée séparément (Figure 35).



Figure 34: Spectromètre de Masse type ISQ 7000

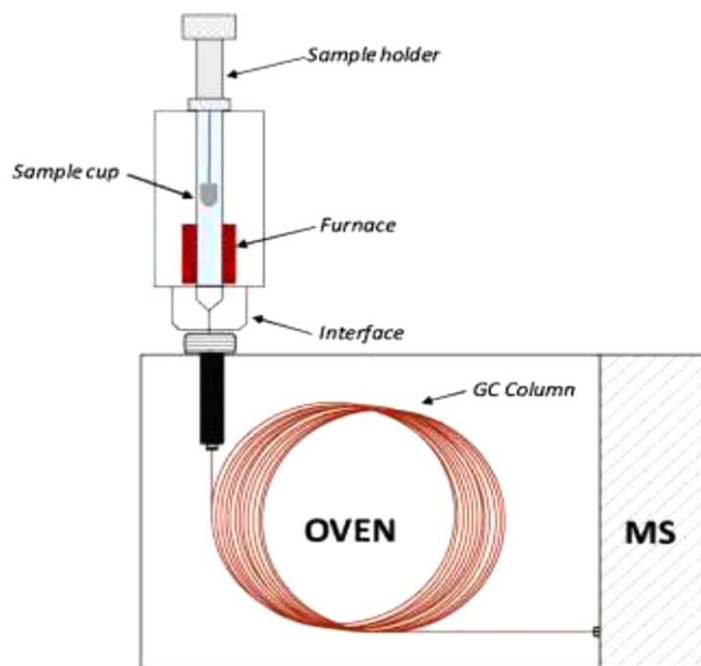


Figure 35: Schéma d'une Pyrolyse-GC/MS

#### IV.2.4 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière ou *Dynamic Light Scattering* (DLS) est une technique d'analyse, non-destructive permettant de déterminer la taille (diamètre) des particules en solution et aussi la distribution des tailles des particules dissoutes dans un solvant. La caractérisation des particules est effectuée grâce au traitement des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par l'échantillon. A partir de la méthode d'autocorrélation, nous obtenant une constante de temps qui est caractéristique de la particule et qui permet d'obtenir sa taille.

Après un traitement du signal par une méthode d'autocorrélation, permet d'obtenir grâce au profil de la courbe une constante de temps qui caractérise la particule et permet de remonter à sa taille (Travers, 2018)

A partir de la DLS trois types de mesures peuvent être faites :

1. la taille de particules allant 0,6 nm et 6  $\mu\text{m}$  ;
2. le potentiel Zeta ;
3. et les masses molaires des polymères.

Cependant, il faut noter que l'opacité et l'homogénéité de la solution affectent la précision de la mesure. Le taux maximal d'un analyte en solution peut aller jusqu'à 40 %.

Dans cette thèse, les mesures DLS (Figure 36) de la taille des particules au cours du traitement ont été effectuées sur un Zetasizer Malvern (modèle Nano-ZS) avec un laser He-Ne à une longueur d'onde de 632 nm, à un angle de diffusion de  $173^\circ$  (angle arrière).

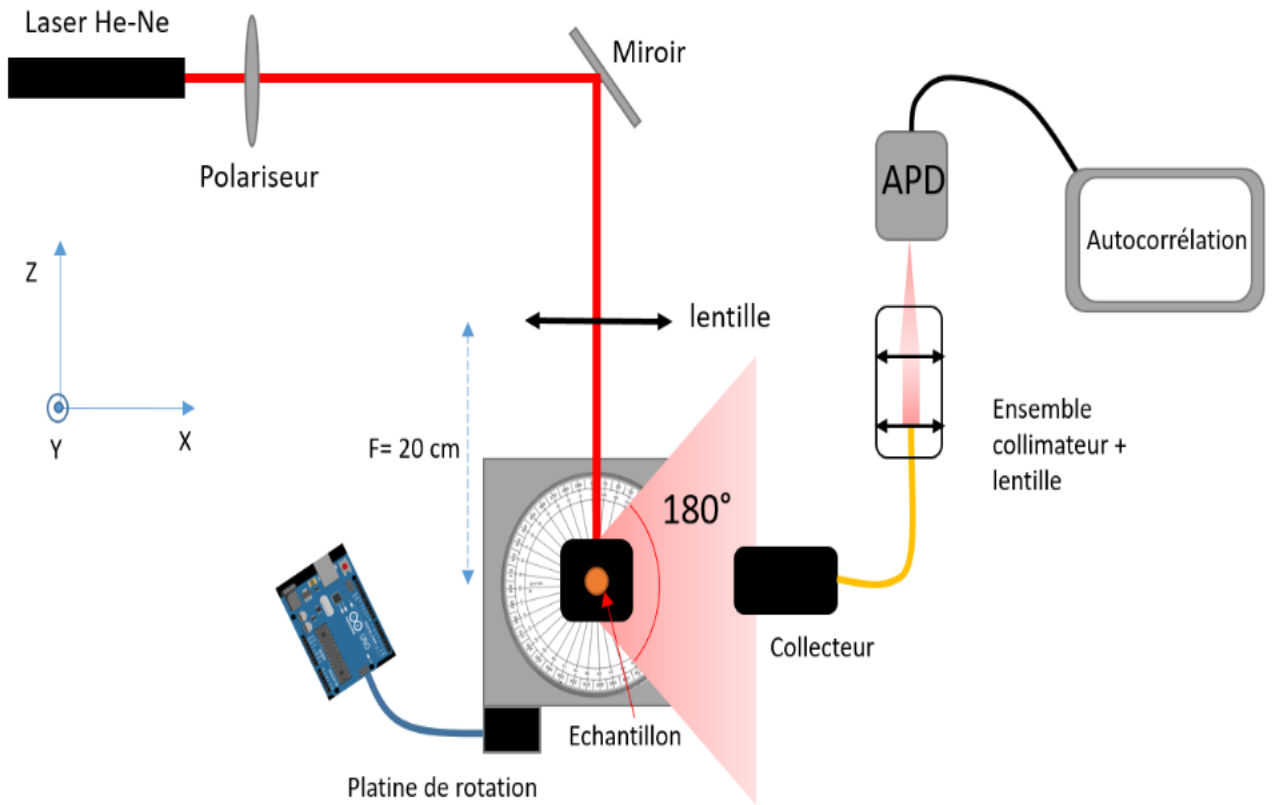


Figure 36: Schéma du dispositif de DLS

## CHAPITRE V : METHODE EXPERIMENTALE

### V.1 Colorants

#### V.1.1 Orange II

L'Orange II (OR II) ou sel de sodium d'Orange II ( $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ) est fourni par la société SIGMA ALDRICH (pureté > 85 %). Il est utilisé dans l'industrie textile comme colorant synthétique. Cependant, 10 % à 15 % des quantités initiales sont perdues pendant la procédure de teinture, et ces eaux sont rejetées dans les effluents sans traitement préalable (Forgacs *et al.*, 2004; Gupta and Suhas, 2009). Son pic d'absorption maximum se trouve à 485 nm (Figure 37). Ce composé a déjà été utilisé dans plusieurs travaux menés à l'ICPESS pour tester l'efficacité des matériaux composites tels que  $TiO_2$  supporté sur des plaques d'aluminium (M'Bra, 2019), ou des composites de types  $Bi_2O_3/TiO_2$  (Kouamé, 2012).

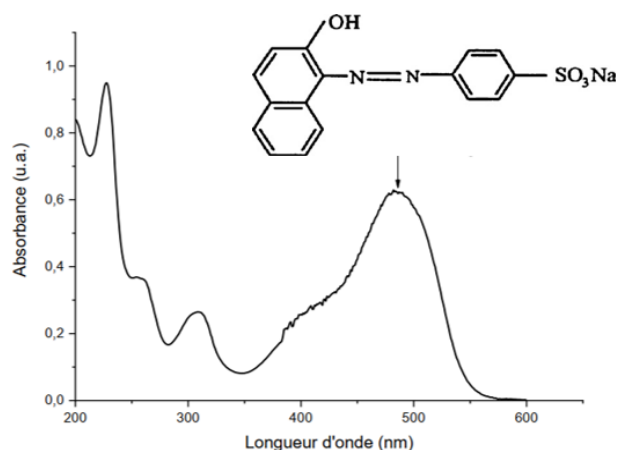


Figure 37: Spectre d'absorption de l'Orange II à 10 ppm (Gupta and Suhas, 2009)

#### V.1.2 Rhodamine B

Le Chlorure de-diéthylammonium  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  ou communément appelé Rhodamine B (RhB) a été fourni par Fluka (pureté > 99%). Il est utilisé comme marqueur en hydrologie, comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement. La rhodamine B est fluorescente et est ainsi facilement détectable par fluorimétrie (Borhan *et al.*, 2014; Sundararajan *et al.*, 2017). Ce colorant est aussi utilisé dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA. La longueur d'onde maximum d'absorption est de 554 nm (figure 38).

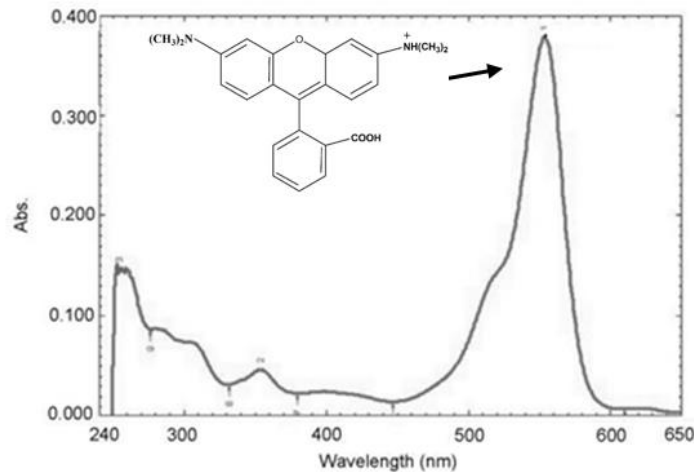


Figure 38: Spectre d'absorption de la rhodamine B (Samir Qourzal *et al.*, 2007)

### V.1.3 Bleu de Méthylène (BM)

Du fait de sa grande stabilité chimique, le bleu de méthylène est utilisé dans l'industrie textile pour la coloration des tissus (Karim *et al.*, 2010). Le BM permet à travers l'indice de BM d'étudier la porosité de divers matériaux poreux. La longueur d'onde d'absorption maximum du BM se situe à 655 nm (Figure 39).

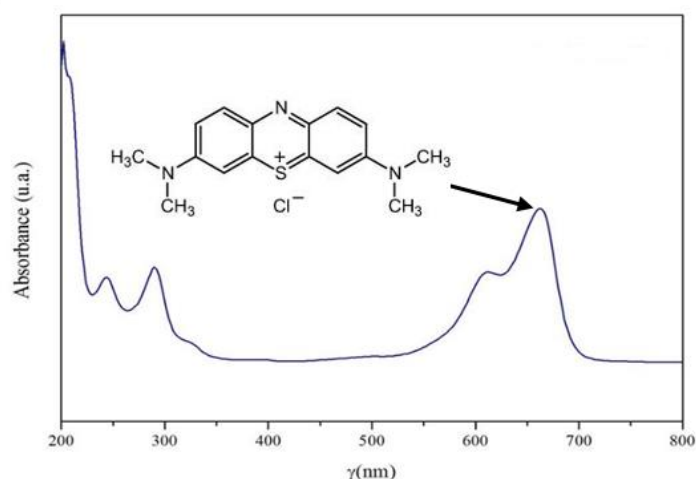


Figure 39: Spectre d'absorption du bleu de méthylène (Fabiya et Skelton, 2000)

## V.2 Nanobilles de Polymère

### V.2.1 Polystyrène (PS)

Afin de mesurer l'efficacité du procédé photocatalytique sur la minéralisation des polymères, nous avons utilisé une suspension commerciale monodisperse de polystyrène fourni par Microparticles GmbH. Ces nanobilles de polystyrène (NBs-PS) calibrées ont une haute monodispersité ( $CV < 3,8\%$ ), une forme sphérique, une grande transparence optique, une grande stabilité mécanique et chimique ainsi qu'une faible densité ( $1,05 \text{ g/cm}^3$ ). Les particules sont en suspension aqueuse à  $5\%$  (W/V) avec des tailles de 140, 287 et 508 nm (Figure 40).

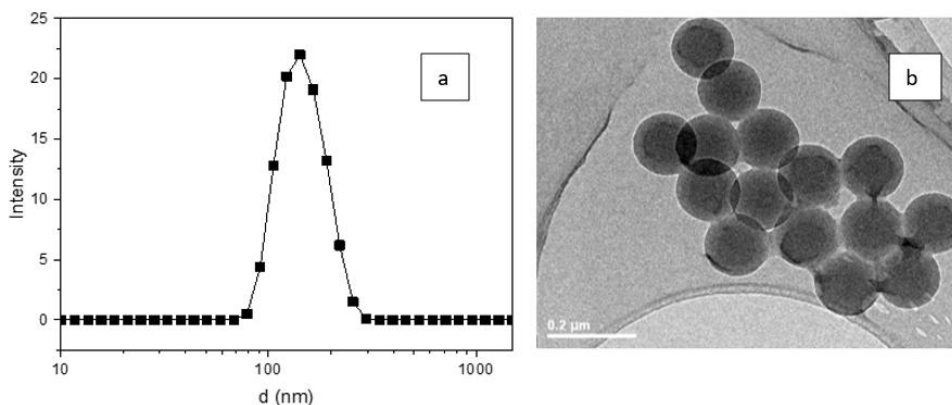


Figure 40: a) DLS de la suspension de NBs-PS (140nm) b) image MET montrant la morphologie des billes

### V.2.2 PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA)

Des Nanobilles de PMMA (NBs-PMMA) en suspension aqueuse (5% W/V) ont été également utilisées pour tester l'efficacité du procédé sur d'autres polymères. Les NBs-PMMA calibrées sont également monodisperses ( $CV < 3.8\%$ ) et sphériques (Figure 41). Elles ont une grande transparence optique et une grande stabilité mécanique et chimique ainsi qu'une faible densité ( $1,05 \text{ g/cm}^3$ ). Elles ont une taille de 105 nm. Le tableau 7 ci-dessous résume les caractéristiques des polymères utilisés.

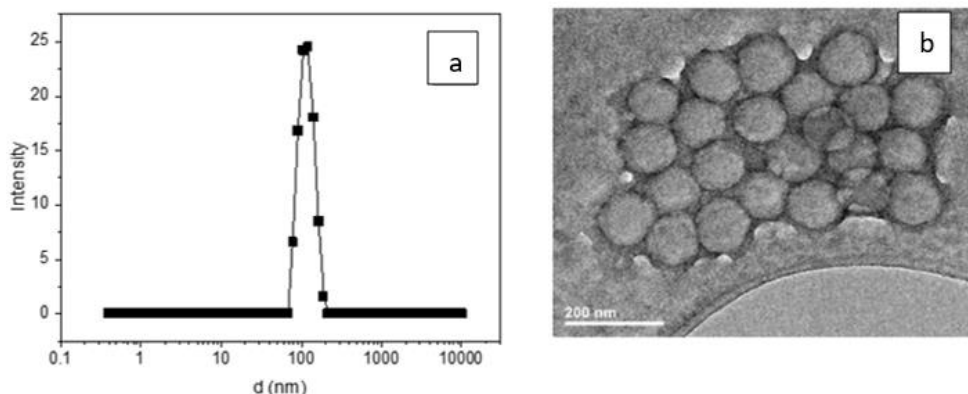


Figure 41:a) DLS de la suspension de NBs-PMMA (105nm) b) image montrant la morphologie des billes

Tableau 7:Caractéristiques des polymères modèles

Type de polymère	Formule	Taille (nm)	Ecart type	Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	Forme	Fournisseur
Polystyrène	$(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$	508 287 140	0,015 0,005 0,005	1,05	Sphérique	Microparticles GmbH
Polyméthacrylate de méthyle	$(\text{C}_8\text{H}_9)_n$	105	0,005	1,05	Sphérique	Microparticles GmbH

### **V.3 Conception des matériaux photocatalytiques**

#### **V.3.1 Conception des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC**

##### **V.3.1.1 Réactifs et support utilisés**

Pour la préparation des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, nous avons utilisé le P25-TiO<sub>2</sub> (taille moyenne 20 nm, pureté 97 %, surface spécifique 50 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> et 80 % anatase, 20 % rutile, Evonik industries) et des mousses alvéolaire β-SiC pesant en moyenne 10 g (diamètre 38 mm : longueur 30 mm). De l'éthanol à 99,8 % et le tétraisopropoxyde de titane (TITP, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, 97 %) ont été fournis respectivement par Fluka et Sigma-Aldrich. De l'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

##### **V.3.1.2 Préparation de la suspension de TiO<sub>2</sub>**

La suspension de TiO<sub>2</sub> a été préparée en ajoutant 10 g de dioxyde de titane P25 dans 200 mL d'éthanol. 4 mL de TITP ont été ajoutés dans la suspension et utilisés comme liant afin de solidariser les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> entre elles sur le support. La concentration résultante de TiO<sub>2</sub> était de 50 g/L. Ensuite, la suspension de TiO<sub>2</sub> a été agitée pendant 24 h avec un agitateur magnétique.

##### **V.3.1.3 Dépôt du P25-TiO<sub>2</sub> sur les mousses de β-SiC par Dip-Coating**

Dans un premier temps, les mousses de β-SiC sont prétraitées. Chaque mousse a été rincée avec de l'eau distillée, puis calcinée à 600 °C pendant 3 h à la vitesse de 5 °C·min<sup>-1</sup> pour éliminer tous les résidus de carbone organique. Ensuite, les mousses sont trempées dans la suspension de TiO<sub>2</sub> à l'aide d'un dip-coater (Figure 42) fabriqué au laboratoire par Alain KOCH, chaque trempée dure 3 min et les mousses sont remontées à une vitesse de 5 rpm afin d'immobiliser le TiO<sub>2</sub> sur le support. Cette action a été répétée cinq fois, avec 20 min de séchage entre chaque trempée. Après cette étape, les mousses sont mises à l'étuve à 110 °C toute la nuit afin d'éliminer le solvant résiduel. Ensuite, elles sont mises au four pour être calcinées à 450 °C pendant 2h à une vitesse de 5 °C·min<sup>-1</sup>. Le but de cette étape est d'éliminer toute trace de matière organique et d'augmenter l'adhérence du TiO<sub>2</sub> sur la mousse.



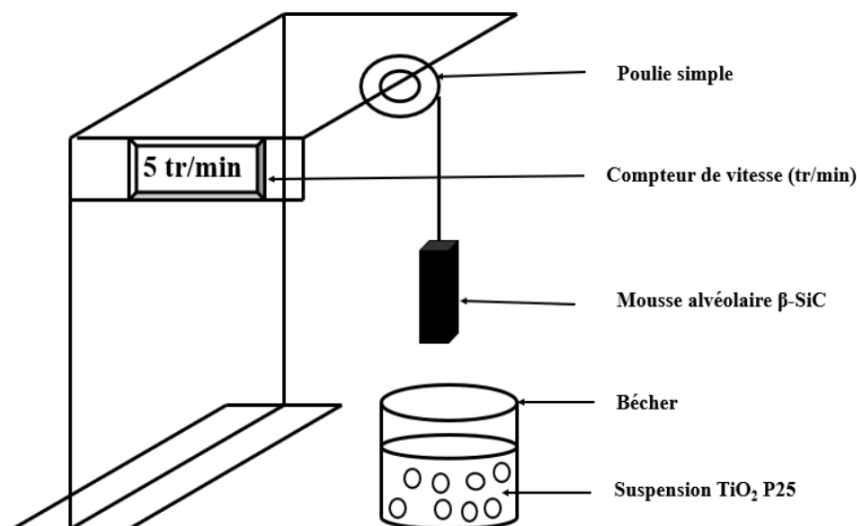


Figure 42: Dispositif expérimental pour réaliser le dip-coating des mousses alvéolaires β-SiC (Ignace, 2019)

### V.3.2 Synthèse des catalyseurs magnétique

#### 1) Synthèse du composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

1 g de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est dispersé dans 40 mL d'eau distillée pendant 20 min. Ensuite, cette solution est ajoutée dans 150 mL de solution de 2-propanol et le mélange est agité pendant 30 min. Après cette étape, 20 mL de NH<sub>4</sub>OH (25 % en poids), 40 ml d'eau distillée et 4,5 mL de polyéthylène glycol (PEG) sont ensuite ajoutés sous agitation vigoureuse ; après avoir ajouté 2,4 ml de tétraéthyl orthosilicate (TEOS), la solution est agitée pendant 24 h à température ambiante. Dans l'étape finale, le mélange est séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée et séché à température ambiante pendant 24 h.

#### 2) Synthèse du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

La méthode sel-gel développée et optimisée par Kouamé *et al.* (2011) pour la synthèse des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> a été utilisée pour le dépôt d'une couche de TiO<sub>2</sub> sur le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. 5 ml de TITP sont mélangés à 17,5 mL éthanol absolu, le tout est agité pendant 30 min puis on y ajoute de 25 ml H<sub>2</sub>O distillée ; 0,5 ml éthanol absolu ; 18,5 mL d'acide acétique et 0,7 g du composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> synthétisé. Après 1h d'agitation le gel est gardé à l'obscurité pendant 24 h pour maturation. Ensuite, le gel est séché à 110 °C à l'étuve toute la nuit avant d'être calciné à 450 °C pendant 2 h à 5 °C/min.

## V.4 Dispositif expérimental et conditions expérimentales

### V.4.1 Dispositif expérimental

Les tests photocatalytiques ont été effectués selon deux modes :

**En mode batch** : deux types de réacteur slurry ont été utilisés dans une chambre contenant une lampe UV dans laquelle un bécher contenant le P25-TiO<sub>2</sub> et la solution (ou suspension) à

traiter est introduite. Le deuxième réacteur est une chambre solaire Atlas Sunset CPC+ ; ce réacteur est utilisé pour des tests à UV Visible (Figure 43).

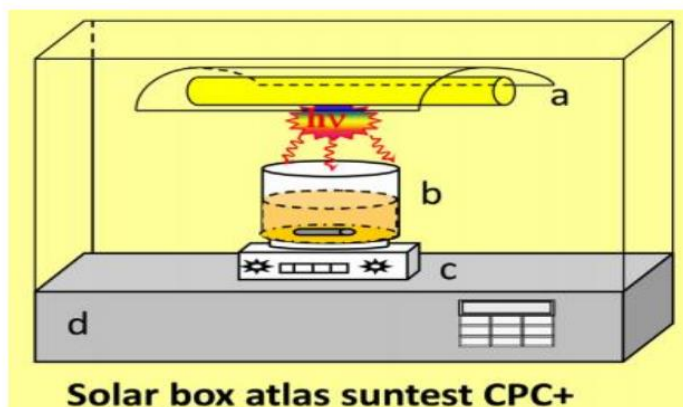


Figure 43: Réacteur en batch contenant a) lampe UV-A Philips 18 W b) lampe UV-Visible a) Lampes au Xénon : b) Bêcher de 500 ml contenant du TiO<sub>2</sub> en suspension dans la solution à traiter c) Chambre solaire Atlas Sunset CPC+

**Batch recirculation** : les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un photoréacteur en mode recirculation. Le système photocatalytique est présenté en détail sur la Figure 44. Trois mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC (diamètre 38 mm : longueur 30 mm) ont été insérées dans le réacteur tubulaire en quartz (diamètre 40 mm : longueur 200 mm, volume 250 mL) entouré de quatre lampes UV-A (1 cm entre le tube de quartz et les lampes). Chaque échantillon de mousse (10 g) contient  $10 \pm 1$  % en poids de TiO<sub>2</sub>. Les diamètres d'entrée et de sortie de l'effluent sont de 5 mm. Chaque lampe (Philips T5 15 W 10 Actinic BL) a une longueur d'onde d'émission maximale à 354 nm.

Un volume de solution et de suspension aqueuse à traiter est mis dans un bêcher et introduit dans le système. Une pompe péristaltique (Masterflex L/S, Cole Parmer) envoie la suspension dans le réacteur grâce à un débit contrôlé. Cette suspension est mise en recirculation dans le système dans l'obscurité pendant un temps donné pour permettre d'atteindre l'équilibre. Par la suite, les lampes sont allumées afin de commencer la photocatalyse. Pendant ce processus, 10 mL de suspension sont prélevés avec une seringue à des intervalles de temps bien définis pour évaluer l'absorbance et l'évolution du Carbone Organique Total (COT).

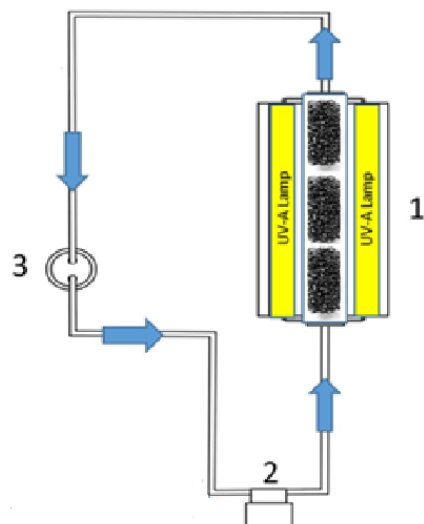


Figure 44: Réacteur tubulaire photocatalytique composé

- (1) d'un système d'éclairage à quatre lampes UV-A + un tube de quartz + trois mousses de  $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ ,
- (2) d'une pompe péristaltique
- (3) d'une solution ou suspension à traiter

## V.4.2 Conditions opératoires

### V.4.2.1 Préparation des solutions de colorants et les suspensions de nanobilles à traiter

#### ✚ Préparation des solutions de colorants synthétiques

100 mg de colorant sont introduits dans 1 L d'eau distillée, ce qui correspond à une solution mère de 100 mg/L, le tout est mis sous agitation 24 h. A partir de cette solution différentes solutions filles seront préparées pour les tests à réaliser.

#### ✚ Suspension de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

300 mg, et 500 mg de suspension commerciale monodisperse de PMMA (105 nm) sont introduites dans 1000 ml d'eau distillée. Cela correspond à des valeurs initiales de carbone organique total ( $\text{COT}_0$ ) de 12 et 20 mg/L. Avant chaque test les suspensions sont agitées pendant 10 min à 100 tr/min pour bien les homogénéiser. La suspension ainsi préparée peut être conservée plusieurs jours à température ambiante. Les tests de photocatalyse ont été réalisés dans un réacteur en batch.

#### ✚ Suspension de polystyrène (PS)

Pour le PS trois types de suspensions ont été préparées pour les essais en photocatalyse en fonction de la taille des particules. Ce sont 300, 370 et 375 mg de nanobilles de PS qui

correspondent successivement aux masses des nanobilles de 508 nm (NBs-PS3), 287 nm (NBs-PS2) et 140 nm (NBs-PS1) introduites dans 1L d'eau distillée pour obtenir différentes suspensions à 20 mg/L de COT. Les tests de minéralisation avec les NBs-PS ont été réalisés dans un réacteur en recirculation et aussi en batch.

#### V.4.2.2 Tests de photodégradation des solutions de colorants

Nous avons étudié la photodégradation des colorants (OR II, RhB et BM) afin d'évaluer les performances des catalyseurs commerciaux. La cinétique de décoloration ainsi que de minéralisation a été suivie pour chaque colorant. Et cela s'est fait soit dans un réacteur batch avec les catalyseurs en suspension ou dans un réacteur en recirculation pour les catalyseurs supportés.

##### TiO<sub>2</sub> en suspension

Les tests photocatalytiques ont été effectués avec différents TiO<sub>2</sub> commerciaux en suspension (0,5g/L), à savoir : P25, TiO<sub>2</sub> Aldrich, VLP7000 et le PC500. Pour chaque test 0,25g de chaque catalyseur a été introduit dans un bécher contenant 500 mL de solution de Rhodamine B à 20 mg/L. Le but étant de choisir le plus actif pour la minéralisation des polymères. Avant chaque test, la solution est maintenue dans le noir pendant 15 min afin d'attendre l'équilibre d'adsorption puis les lampes sont allumées. Le tableau 8 présente les propriétés physico-chimiques des catalyseurs telles que phases cristallines (DRX), les surface spécifiques (BET) et le point isoélectrique.

Tableau 8: Caractéristiques des catalyseurs commerciaux utilisés

Catalyseurs	Fournisseur	Taille (nm)	DRX (A : R)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>P25</b>	Evonik	21	80 : 20	55
<b>TiO<sub>2</sub> Aldrich</b>	Aldrich	<45	100	45-55
<b>VLP7000</b>	Kronos	15	89	297
<b>PC 500</b>	Millennium	5-10	100	300

##### Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en suspension

Différents ratios ont été testés, la synthèse s'est faite selon le ratio Fe/Ti : 1/2 : 1/3 : 1/4 en travaillant à masse de TiO<sub>2</sub> constante. Le composite obtenu a été testé pour l'élimination de 200 mL d'une solution d'orange II à 10 mg/L avec une concentration en catalyseur de 1g/L.

#### ✚ TiO<sub>2</sub> supporté sur les mousses β-SiC

La dégradation des colorants a été réalisée avec le matériau P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC. Elle s'est faite en recirculation, le traitement à durée 2h précédé de 30 min d'adsorption dans le noir avant chaque test. Le volume traité au cours des tests est de 500 mL, avec des débits allant de 10 à 30 mL.min<sup>-1</sup>. Le pH des solutions de colorants à traiter a été ajusté avec une solution de NaOH ou de HCl. Les concentrations initiales de colorants vont de 10 à 20 mg/L. Chaque mousse est recouverte de 1,5 g de TiO<sub>2</sub>, le réacteur peut contenir 4 mousses au maximum. Les solutions prélevées sont analysées par spectrophotométrie UV-visible et à l'analyseur de COT.

#### V.4.2.3 Tests de photominéralisation des nanobilles de polymères

##### ✚ TiO<sub>2</sub> en suspension

300 mg de suspension de nanobilles de Polystyrène (NBs-PS3 taille 508 nm) sont introduits dans 1 L d'eau distillée et mélangé avec 1g P25 (1 g/L). 4 mL de la suspension de départ ont été prélevées à des intervalles de temps bien précis et filtrées avec des filtres de 0,22 μm puis le filtrat est analysé afin de déterminer le COT. L'objectif est de déterminer la cinétique de minéralisation de la suspension de NBs-PS3, en fonction du temps de traitement par photocatalyse. Les tests de photocatalyse ont duré 24 h à l'UV-Vis avec un prélèvement toutes les 2 h.

##### ✚ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en suspension

Le composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> avec le rapport Fe/Ti : 1/3, a été testé pour l'élimination de 500 mL d'une suspension de NBs-PS3 à 20 mg/L (COT) avec une concentration en catalyseur de 1g/L. Pendant le test, 5 mL de la solution sont mis dans un pilulier afin de séparer le catalyseur par attraction magnétique à l'aide d'un aimant, pour ensuite analyser le COT résiduel.

##### ✚ TiO<sub>2</sub> supporté sur les mousses β-SiC

Un volume de 600 mL de suspension de nanoplastique (12 et 20 mg/L) à traiter est introduit progressivement dans un réacteur en recirculation contenant 3 mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC grâce à une pompe péristaltique (Masterflex L/S, Cole Parmer) pour contrôler le débit. Pour bien apprécier les performances du réacteur et les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, des tests préliminaires de photolyse directe, d'adsorption sur les mousses nues et revêtues ont été réalisés. Les durées du traitement sont comprises entre 7 et 96 h avec des débits variant de 10 à 50 mL.min<sup>-1</sup>. Le pH des suspensions a été ajusté avec des solutions de NaOH ou du HCl de

4 à 9. Avant chaque test, les suspensions sont mises en recirculation dans l'obscurité pendant 30 ou 60 min puis 10 mL de suspension sont prélevés à intervalles réguliers pour évaluer le COT sans filtration. La mesure du COT n'est pas directement liée à la concentration des nanobilles de polymères pendant l'irradiation. Cependant, elle peut démontrer la transformation des nanoparticules de polymère sous l'effet de l'irradiation. Les paramètres essentiels tels que la concentration en polluants, le pH, l'intensité lumineuse, le débit de la pompe, la taille et le type de nanobilles ont été étudiés. Pour chaque paramètre différentes valeurs ont été testées en vue d'obtenir le rendement photocatalytique optimal.

#### V.4.2.4 Tests de vieillissement

Pour une application à l'échelle industrielle, il est essentiel que le matériau puisse être utilisé sur une longue période, tout en conservant une efficacité acceptable. Nous avons effectué des tests de vieillissement pour évaluer la stabilité mécanique et chimique des matériaux photocatalytique (P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC). Nous avons procédé selon deux approches :

✚ Sans régénération des mousses :

Pour étudier le temps de vieillissement des matériaux photocatalytiques P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, trois suspensions aqueuses différentes de NBs-PS1 ont été traitées consécutivement par le même échantillon de P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC sans décharge du réacteur, lavage ou régénération du photocatalyseur.

✚ Avec régénération des mousses

Trois tests sont réalisés avec un même échantillon de matériaux en présence d'une suspension de NBs-PS1. Entre chaque test, les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC sont retirées du réacteur puis calcinées à 450 °C pendant 2 h ou 10 h.

Dans les deux cas, les mousses ont été pesées avant et après le traitement en vue de calculer la perte de masse selon la formule ci-dessus :

$$perte\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \{5\}$$

$m_i$  : masse de la mousse P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC après le dépôt du TiO<sub>2</sub> :  $m_f$  : masse de la mousse après le test de photocatalyse.

#### V.5 Développement d'une méthode analytique par pyrolyse-GC/MS

Les méthodes d'analyse par dégradation thermique sont très efficaces pour l'identification et la quantification de la contamination par les plastiques. Elles sont basées sur l'analyse des

produits de dégradation ou de vaporisation par pyrolyse générés à des températures définies. Dans cette étude, la pyrolyse a été réalisée en introduisant un capillaire contenant 10  $\mu\text{l}$  d'échantillon dans un pyrolyseur (CDS PYROLYSE 6150).

Deux types de pyrolyse ont été réalisés, une à 250 °C pour la vaporisation des molécules issues de la photo-oxydation du PS et une autre à 500 °C pour obtenir des molécules marqueurs afin de quantifier le PS par py-GC/MS. Après pyrolyse, les composés gazeux sont séparés selon leur polarité sur la colonne TG-5SilMS (30 m de long et 0,25 mm de diamètre interne en silarylène) du chromatographe en phase gazeuse (Thermo scientific, Trace 1300). On obtient alors un pyrogramme qui est l'empreinte digitale du polymère. Ensuite, la spectrométrie de masse (Thermo scientific, ISQ 7000) nous a permis d'identifier les différents produits obtenus au niveau moléculaire. Une fois la masse moléculaire déterminée, nous avons ensuite quantifié le polystyrène.

Pour la quantification du PS, deux gammes d'étalonnage ont été réalisées : une gamme basse de 0 à 4 mg/L de COT avec un split ratio de 5 et une gamme haute de 4 à 20 mg/L de COT avec un split ratio de 50. En revanche, la détection des produits de photo-oxydation a été réalisée en splitless. La figure 45 ci-dessus résume les différentes étapes d'analyse des sous-produits et des molécules marqueurs.

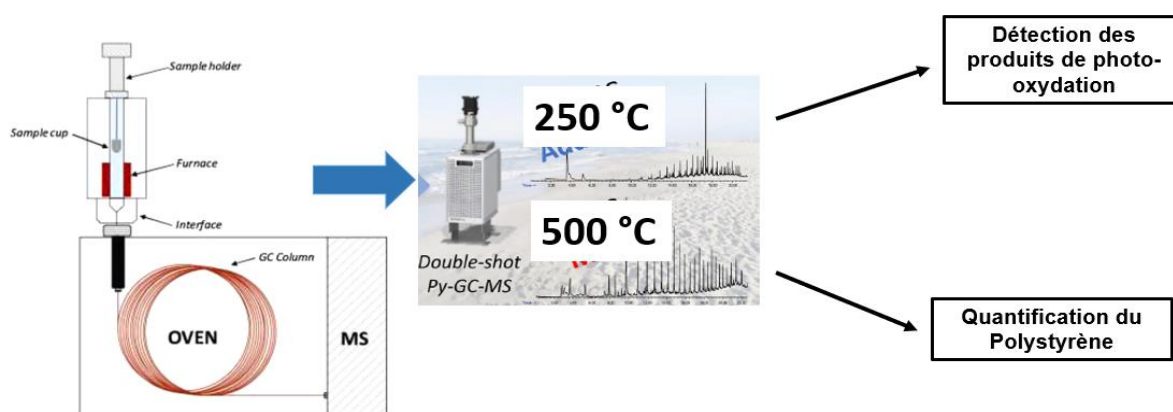


Figure 45: Méthode mise en place pour l'analyse des sous-produits par py-GC/MS

Pour réaliser ces calibrations (Gamme haute), les différentes suspensions de PS ont été préparées à partir d'une suspension de PS à 20 mg/L en COT, préalablement mesurée. Par la suite, les valeurs de COT ont été déterminées théoriquement à partir de calcul de dilution.

En ce qui concerne la gamme basse, la suspension de « PS 140 nm (1/5) » a été obtenue par dilution au 1/5 de la suspension mère à 20 mg/L en COT de tel sorte à obtenir une concentration de 4 mg/L en COT (Annexe 1). La gamme d'étalonnage à basse concentration a été injectée deux fois. L'ajout d'un étalon n'était pas nécessaire, puisqu'en sa présence aucune amélioration n'a été observée.

La limite de détection (LD) et de quantification (LQ) des sous-produits de dégradation thermique ont été calculées à partir des équations 6 et 7 :

$$LD = 3 \times \text{hauteur du bruit de fond} \{6\}$$

$$LQ = 10 \times \text{hauteur du bruit de fond} \{7\}$$

### **Conclusion partielle**

Les principes de fonctionnement des différents appareils ayant servi aux mesures et aux caractérisations des échantillons ont été décrits. Les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des solutions de colorants et des suspensions de nanobilles ont été exposés. Les méthodes d'analyse des sous-produits et de quantification du PS par py-GC/MS ont également été détaillées.

Dans la partie suivante, les résultats obtenus des tests de photocatalyse et des caractérisations ont été présentés et ont fait l'objet de discussion.



## **TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION**

## Introduction

Cette partie concerne les résultats des différentes analyses et l'interprétations qui en découlent. Il comprend 2 chapitres à savoir :

- ✚ **Déterminer le meilleur catalyseur commercial pour le traitement des suspensions aqueuses de nanoparticules de plastique (PMMA et PS) :** Dans ce chapitre, des catalyseurs commerciaux ont été sélectionnés en vue de tester leur efficacité sur la dégradation des colorants tels que la Rhodamine B, le Bleu de Méthylène et l'Orange II. Les colorants sont largement utilisés comme polluant modèle en photocatalyse, car plus facile à dégrader que les pesticides, les médicaments et les autres polluants récalcitrants (Karim *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013; Sundararajan *et al.*, 2017; Rasheed *et al.*, 2018). Une fois le meilleur catalyseur commercial obtenu nous l'avons utilisé pour la minéralisation des nanobilles commerciales de plastiques. En outre, l'effet des paramètres tels que le pH, le débit, l'intensité lumineuse et le type de NBs sur le rendement photocatalytique a été évalué. Des tests de vieillissement des matériaux ont également été réalisés ;
- ✚ **Analyser des produits de photo-oxydation et exploration des catalyseurs magnétiques :** ce chapitre présente les résultats issus de la caractérisation MEB, MET et DLS des NBs-PS au cours de leurs dégradations. La quantification du PS et l'identification de ses sous-produits d'oxydation par py-GC/MS ont été réalisés. Cette partie se termine par une étude exploratoire des catalyseurs magnétiques pour la minéralisation des NBs-PS.

Une partie de ces résultats a été obtenue par Calogera BORTOLLONI lors de son stage de Master dans notre équipe.

## CHAPIRE VI : CHOIX DU MEILLEUR CATALYSEUR ET APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE NBS (PMMA ET PS)

### VI.1 Test de photocatalyse en batch slurry avec les catalyseurs commerciaux

Pour choisir le meilleur catalyseur commercial (P25-TiO<sub>2</sub>, VLP 7000, PC 500 et TiO<sub>2</sub> Aldrich) des tests de photocatalyse ont été réalisés en préparant une solution de 500 mL d'ORII à 20 mg/L avec une concentration 0,5g/L de catalyseur à tester. La figure 46 ci-dessous montre les cinétiques de dégradation ainsi que les vitesses apparentes de dégradation.

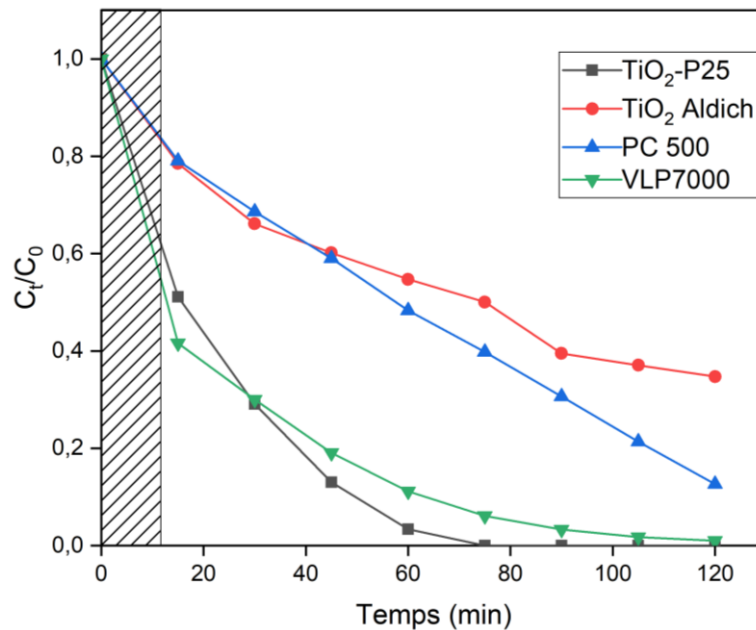


Figure 46: Cinétique de dégradation de l'orange II en présence des 4 photocatalyseurs commerciaux : V= 500 mL : C<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 0,5 g/L : C<sub>ORII</sub> = 20 ppm : pH<sub>libre</sub> = 6,5 : Irradiance = 60 W/m<sup>2</sup>.

De même les constantes apparentes de dégradation et de minéralisation ont été déterminées pour chaque catalyseur commercial. Pour les réactions d'ordre 0 les constantes apparentes de k<sub>app</sub> ont été calculées à partir de l'équation 30

$$C_0 - C_t = k_{app}t \quad [31]$$

En traçant C<sub>0</sub>-C<sub>t</sub> en fonction de t, avec C<sub>0</sub> la concentration initiale ; C<sub>t</sub> la concentration au temps t. De même pour les constantes apparentes de minéralisation (pseudo-premier ordre) qui ont été déterminées par l'équation 31

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t \quad [32]$$

Les valeurs des constantes sont consignées dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9: Taux de dégradation et de minéralisation de l'ORII et différentes constantes apparentes de vitesse des catalyseurs commerciaux

Catalyseurs	Dégradation (%)	Minéralisation (%)	$k_{app} \cdot 10^{-2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )/ $R^2$	$k_{roc}$ ( $\text{mg/L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )/ $R^2$
<b>P25</b>	100	90,33	<b>0,07/0,98</b>	<b>0,102/0,94</b>
<b>VLP7000</b>	99	53,33	<b>0,04/0,99</b>	<b>0,046/0,99</b>
<b>TiO<sub>2</sub> Aldrich</b>	65,26	33,04	<b>0,01/0,97</b>	<b>0,031/0,98</b>
<b>PC500</b>	87,35	36,83	<b>0,01/0,99</b>	<b>0,032/0,96</b>

La figure 46 et le tableau 10 montrent que le catalyseur le plus performant est le P25. Il permet une dégradation rapide et totale de la solution de l'ORII (conc. 20mg/L) en 80 min avec une constante de vitesse de dégradation de  $0,07 \text{ min}^{-1}$ . De plus, l'analyse du COT a également montré que 90 % de la solution de l'ORII est minéralisée en 2 h avec une constante de vitesse de  $0,102 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cela correspond à deux fois la vitesse de minéralisation de la même solution pour le VLP 7000 et trois fois celle du TiO<sub>2</sub> Aldrich et du PC500.

## VI.2 Test de photocatalyse des 3 colorants en présence d'une suspension de P25-TiO<sub>2</sub>

Nous avons voulu tester l'efficacité du P25 (0,5 g/L) avec trois types de colorants ; deux cationiques (BM et RhB) et un anionique (Orange II). Les solutions de 500 mL à 20 mg/L de chaque colorant ont été testées séparément. Les cinétiques de dégradation et de minéralisation obtenues sont représentées sur la figure 47. Les résultats montrent une disparition des colorants de 100 % après 75, 90 et 105 min respectivement pour l'ORII, la RhB et le BM. En comparant la cinétique de minéralisation des 3 colorants, nous remarquons une minéralisation de 90 % et 76 % respectivement pour l'OR II, la RhB et de seulement 40 % pour le BM. Les constantes apparentes Kapp suivent également la même tendance (Annexe 2).

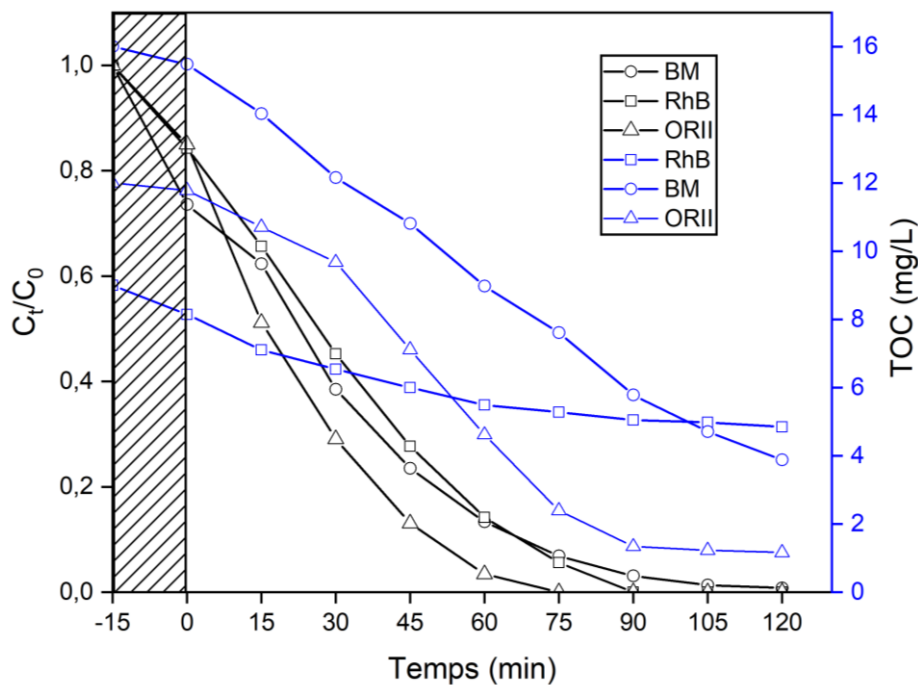


Figure 47: Comparaison de l'efficacité du P25 avec d'autres colorants  $V = 500 \text{ mL}$  :  $C_{P25} = 0,5 \text{ g/L}$  :  $C_{\text{Colorant}} = 20 \text{ mg/L}$  : Irradiance =  $60 \text{ W/m}^2$

Nous constatons que l'ORII est mieux minéralisé que la RhB et le BM. Le pH libre de la solution d'ORII étant de 6,7 la surface du  $\text{TiO}_2$  est négativement chargée car le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (6,25) est inférieur au pH de la solution. Les molécules d'orange II étant sous forme cationique ( $\text{pK}_a = 11,4$ ) (Oakes et Gratton, 1998) il y'a une attraction électrostatique entre les particules du  $\text{TiO}_2$  et l'Orange II ce qui permet une bonne dégradation (90 %). En outre, le pH de la solution de RhB est 6,5 supérieurs au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , le catalyseur est chargé négativement. Cependant les molécules de RhB se trouve sous la forme de zwitterion (molécule neutre) à  $\text{pK}_a = 3,7$  à  $25^\circ\text{C}$  (Wang *et al.*, 2014). Cela limite l'attraction entre le composé et le catalyseur et cela se traduit par une baisse de la dégradation (76 %) par rapport à celui de l'ORII. En ce qui concerne le Bleu de méthylène il est sous forme cationique à pH 5,9 (Assémian *et al.*, 2018a). Le pH étant inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , le  $\text{TiO}_2$  est chargé positivement ce qui entraîne un phénomène de répulsion électrostatique entre le catalyseur et la molécule de Bleu de méthylène.

### VI.3 Test de photominéralisation d'une suspension de nanobilles de polystyrène en présence de P25- $\text{TiO}_2$ en poudre

Ce sont 600 mL de suspension de NBS-PS3 à 12 mg/L de COT qui ont été traitées avec du P25- $\text{TiO}_2$  (1g/L) en suspension pendant 24 h. Le premier problème que nous avons rencontré est la séparation du catalyseur et des nanobilles de polystyrène de l'eau. En effet, la filtration avec des filtres ( $0,22 \mu\text{m}$ ), retenait à la fois le catalyseur et les nanoplastiques. La figure 47 représente uniquement le carbone organique total des produits de photodégradation solubles des nanobilles de polystyrène au cours du traitement. Le COT de la solution de

départ est très faible et n'évolue pas pendant la phase d'adsorption dans le noir, ce qui montre que lors de la filtration l'ensemble des NBs-PS3 est éliminé. Ensuite, en début de réaction (lampe allumée), on assiste à une augmentation brusque du COT entre 0 et 2 h de traitement qui passe de 0,35 à 2,92 mg/L, montrant qu'une partie des nanobilles de polymère a été attaqué (oxydé) par les radicaux libres pour former des molécules organiques solubles dans l'eau. Puis, nous assistons à décroissance progressive du COT qui passe de 2,92 à 1,72 mg/L. Cela est probablement due à la minéralisation des sous-produits de dégradation.

Ces résultats montrent qu'il est possible de minéraliser les NBs-PS3 par photocatalyse sous UV solaire comme l'ont également montré Ali *et al.*(2016), Ariza-Tarazona *et al.*(2020) qui ont travaillé respectivement sur la dégradation photocatalytique des microplastiques et les films de polystyrène sous UV-visible.

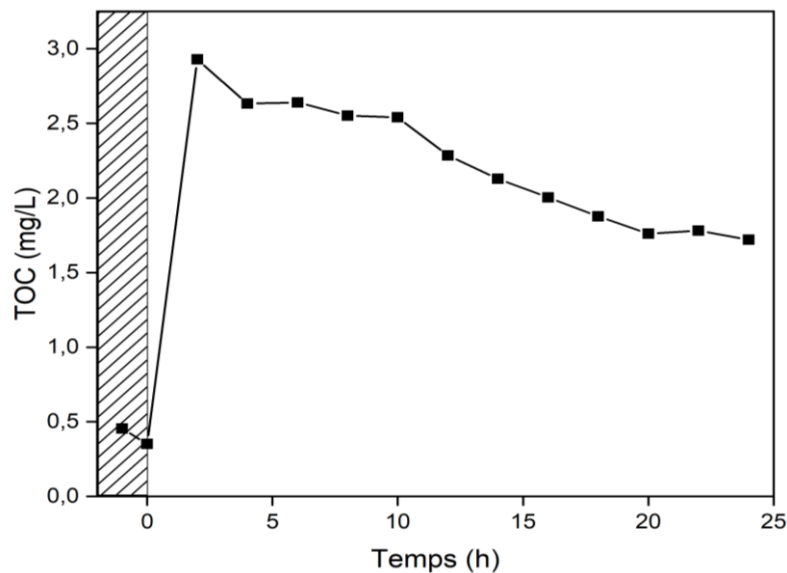


Figure 48: Cinétique de minéralisation par photocatalyse des NBs-PS à partir du P25 en suspension ( $COT_0 = 12 \text{ mg/L}$  :  $V_0 = 600 \text{ mL}$  :  $pH_0 = 6,41$ )

Afin d'éviter la problématique de séparation du photocatalyseur par filtration, nous avons fixé le P25-TiO<sub>2</sub> sur un support à 3 dimensions.

Les tests précédents ont permis de montrer qu'il est possible de minéraliser les nanobilles de polystyrène par photocatalyse sous UV-Visible à partir du TiO<sub>2</sub> en suspension. Cependant, cette méthode présente une limite majeure, c'est la récupération des catalyseurs après traitement. La récupération des catalyseurs nécessite la mise en place d'une méthode de filtration énergivore et coûteuse, car il faut un renouvellement régulier des filtres.

Dans la suite de ce travail, des mousses alvéolaires en carbure de silicium ont été utilisées comme support pour immobiliser le P25-TiO<sub>2</sub> afin de les intégrer dans un réacteur

photocatalytique tubulaire comprenant des lampes UV-C et fonctionnant en recirculation. Ces mousses, produites par la société SICAT, sont thermiquement et chimiquement stable ce qui leur donne un grand avantage. L'influence des différents paramètres tels que : le débit, le pH, l'intensité, la taille des particules seront étudiés.

#### VI.4 Caractérisation des mousses de P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC après dépôt du catalyseur

Nous avons réalisé cinq imprégnations des mousses dans la suspension alcoolique de P25-TiO<sub>2</sub>. Une trentaine de mousses ont ainsi été préparées et utilisées au cours de cette étude. Elles ont une masse moyenne de  $9,45 \pm 0,53$  g, et environ  $1,5 \pm 0,18$  g de TiO<sub>2</sub> sont déposés sur chaque échantillon de mousse. La figure 49 nous montre un exemple de mousse avant et après dépôt.

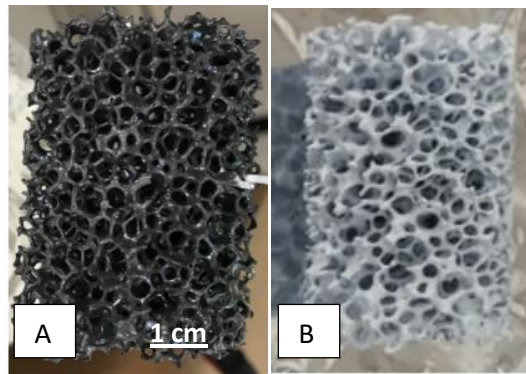


Figure 49: Mousse de β-SiC avant A) et après imprégnation B) par dip-coating

L'analyse MEB montre que le catalyseur P25-TiO<sub>2</sub> recouvre bien la surface des mousses et cela de façon quasi-uniforme (Figure 50).

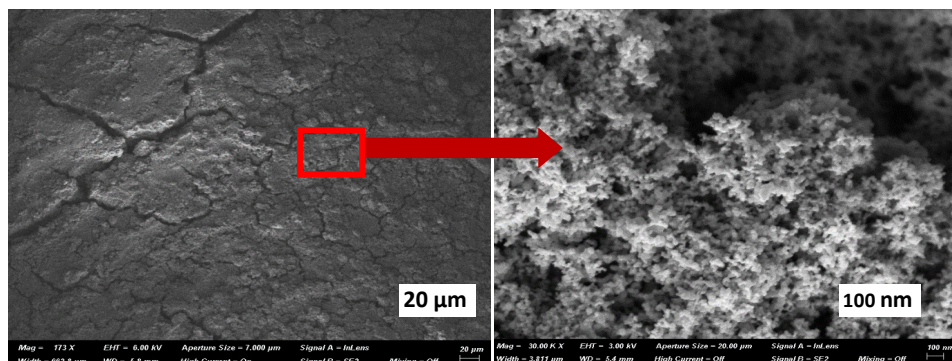


Figure 50: Image MEB de la surface des mousses

Dans la suite de notre travail, nous allons dans un premier temps vérifier l'efficacité du matériau à travers des tests rapides de photocatalyse sur la Rhodamine B. Ensuite, l'objectif est d'évaluer la dégradation photocatalytique de suspension de nanobilles de polymères (PS et PMMA) avec ces mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC.

## VI.5 Résultats des tests de photocatalyse avec les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC

### VI.5.1 Dégradation photocatalytique de la Rhodamine B à partir des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC

La figure 51 représente les cinétiques d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse réalisées avec les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC. Nous constatons que l'adsorption sur les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC est nulle. Quant à la photolyse directe sous UV-A (354 nm), elle a permis de dégrader seulement 20 % de la solution initiale. Ces résultats sont contraires à ceux de Hamidi et Kacem. (2017) qui ont obtenu 90 % de dégradation de RhB en travaillant sous UV-C (254 nm). Cette différence obtenue s'explique par l'énergie des lampes UV-C utilisée. En effet, à  $\lambda = 254 \text{ nm}$  des photons de haute énergie sont produits et ceux-ci vont favoriser la photolyse de la molécule d'eau selon la réaction ci-dessous :

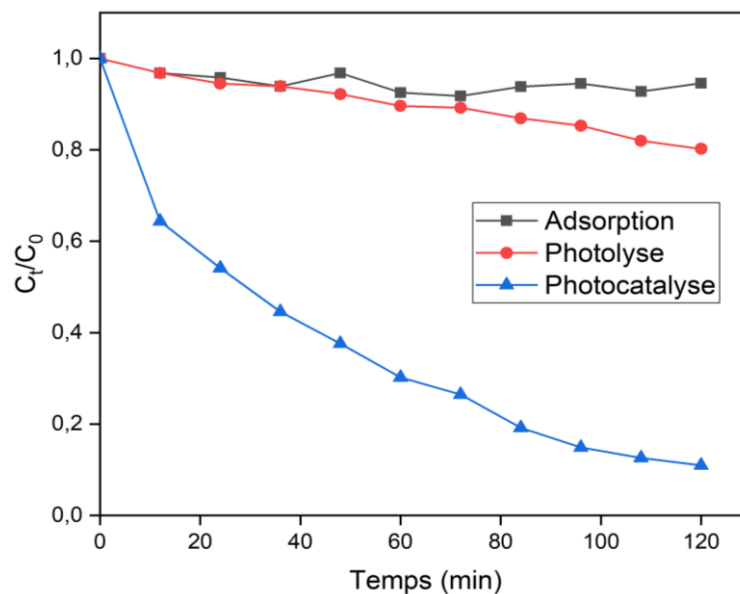
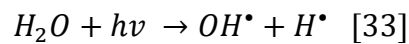


Figure 51: Test de photocatalyse avec les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC (C<sub>RhB</sub> = 10 ppm, Q = 10 mL.s<sup>-1</sup>)

Cependant, seule la photocatalyse permet de dégrader 90 % de la solution de RhB de départ avec une constante apparente de vitesse ( $k_{app}$ ) = 0,0194 min<sup>-1</sup>. Ces résultats montrent que nos mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC sont efficaces pour la dégradation des polluants organiques en solution comme l'ont montré des travaux sur ces mousses (Kouamé *et al.*, 2011; Marien *et al.*, 2019; M'Bra *et al.*, 2019b).



## VI.5.2 Minéralisation des nanobilles par les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC

### VI.5.2.1 Minéralisation des NBs-PMMA à partir des mousses de P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC

Nous avons étudié la photodégradation de nanobilles de polymère en suspension aqueuse par photocatalyse hétérogène en présence de P25-TiO<sub>2</sub> supporté sur des mousses de β-SiC et sous irradiation UV-A.

Les résultats montrent qu'il est possible d'oxyder des nanoparticules de PMMA en présence des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC (Figure 52). En effet, les tests de contrôle : adsorption et photolyse (sans les mousses) montrent que le COT évolue très faiblement, alors qu'après 7 h d'irradiation en présence des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC, la moitié du COT contenu dans les NBs-PMMA est transformée en CO<sub>2</sub>. La réaction suit une cinétique de réaction d'ordre zéro (limité par le transfert de masse) avec une constante de vitesse de 0,0141 mg/L.min<sup>-1</sup> ce qui est courant avec les catalyseurs supportés (Ollis, 2018). En effet, ce résultat peut être expliqué par le fait que la taille des nanobilles est beaucoup plus grande qu'une simple molécule de pesticide ou de colorant (M'Bra *et al.*, 2019b). Plus important encore, les agrégats de TiO<sub>2</sub> sur les mousses ont des tailles comparables à celles des nanobilles (quelques centaines de nanomètres). Par conséquent, il y a peu de points de contact entre les nanobilles solides de PMMA et la surface du TiO<sub>2</sub>. C'est pour cette raison que la cinétique semble être plus longue par rapport à un polluant organique classique.

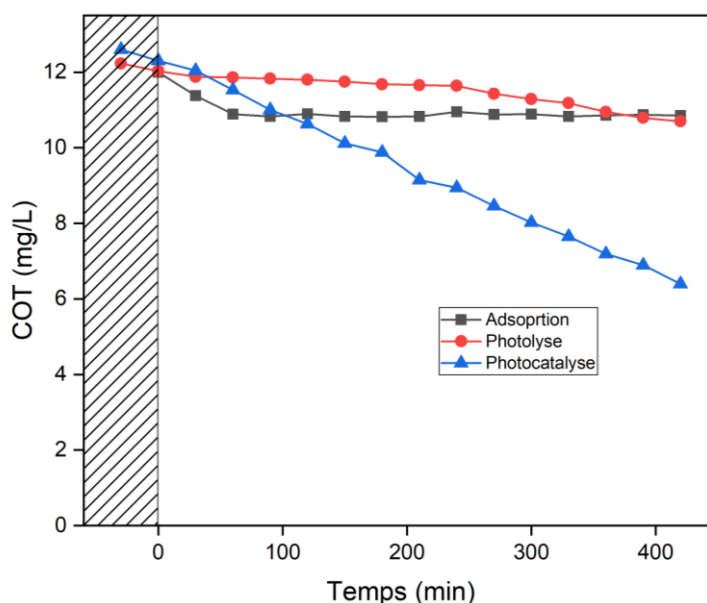


Figure 52: Cinétique de minéralisation des nanobilles de polyméthacrylate de méthyle sur P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC sans et avec irradiation UV-A et photolyse (débit = 10 mL/min). Photolyse (débit = 10 mL/min, pH<sub>0</sub>= 6,3)

Les taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres de fonctionnement qui régissent la réaction. Par conséquent, nous avons déterminé l'influence de certains paramètres tels que le débit, le  $\text{pH}_0$  et l'intensité de la lumière sur la dégradation photocatalytique des nanoplastiques.

#### VI.5.2.1.1 Effet du débit de recirculation sur la minéralisation des NBs-PMMA avec $\text{P25-TiO}_2/\beta\text{-SiC}$

L'effet du débit sur l'activité photocatalytique est important car c'est l'un des paramètres de fonctionnement du système qu'il est nécessaire d'optimiser. Par conséquent, des débits de 50, 30 et 10 mL/min ont été imposés, tandis que les valeurs inférieures ne permettaient pas d'avoir une suspension bien homogène dans le photoréacteur. La figure 53 montre l'effet significatif de l'augmentation du débit sur la minéralisation des nanoparticules. Un modèle d'ordre zéro est appliqué à l'ensemble des données d'évolution du COT. Plus le débit est élevé, plus la constante de vitesse cinétique est faible et par conséquent, plus la conversion du COT est faible.

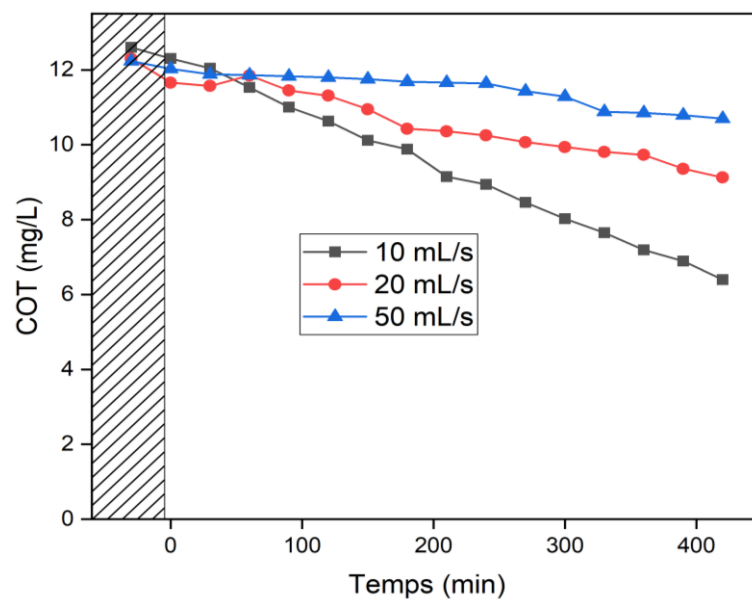


Figure 53: Effet du débit de recirculation sur la dégradation photocatalytique du PMMA ( $\text{pH}_0 = 6,3$ )

Après 7 h d'irradiation à un débit de 50 mL/min, seulement 14 % des NBs-PMMA ont été minéralisées avec une constante apparente de vitesse de 0,0032 mg/L.min, alors que ce taux passe à 26 % et à 50 % avec des débits respectifs de 30 mL/min et de 10 mL/min. Ainsi, la cinétique de minéralisation est dépendante du temps de résidence des nanobilles de polymère dans le photoréacteur pour un mode de passage unique qui est :

$$t_R = \frac{V_e}{Q} \quad \{8\}$$

Avec  $t_R$  : le temps de résidence de la solution dans le réacteur :  $V_e$  : le volume de la solution éclairée (environ 250 mL) dans le réacteur et  $Q$  : le débit de la solution dans le réacteur. Ce qui correspond à 25 min pour un débit de 10 mL/min, 8,4 min pour 30 mL/min et 5 min pour 50 mL/min.

#### VI.5.2.1.2 Effet du pH sur la minéralisation de NBs-PMMA avec P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC

Pour étudier l'effet du pH, trois types de suspensions ont été évalués. Une suspension basique (pH 9) une suspension acide (pH 4) et une suspension naturelle (pH<sub>0</sub> 6,4). Nous constatons sur la figure 54, que la minéralisation est meilleure au pH naturel (6,4) et acide. Le pH est l'un des paramètres de fonctionnement les plus importants qui affectent particulièrement la charge de surface des cristallites du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>. Pour le P25-TiO<sub>2</sub> de Degussa, le pH<sub>pzc</sub> se situe à un pH ~ 6,3 (Carabin *et al.*, 2015). A pH naturel, nous avons la meilleure élimination (50 %) ce qui signifie que nous sommes dans des conditions optimales pour la photo-oxydation. La constante de vitesse apparente de minéralisation est de 0.0141 mg/L.min. En revanche, à pH 9, la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée négativement et une partie les fonctions ester à la surface des NBs-PMMA peuvent être hydrolysées en groupes carboxylates négatifs (Vinu and Madras, 2008), ce qui entraîne des forces de répulsion électrostatique par conséquent une diminution de la vitesse de réaction et la conversion du COT (17 % en 7 h).

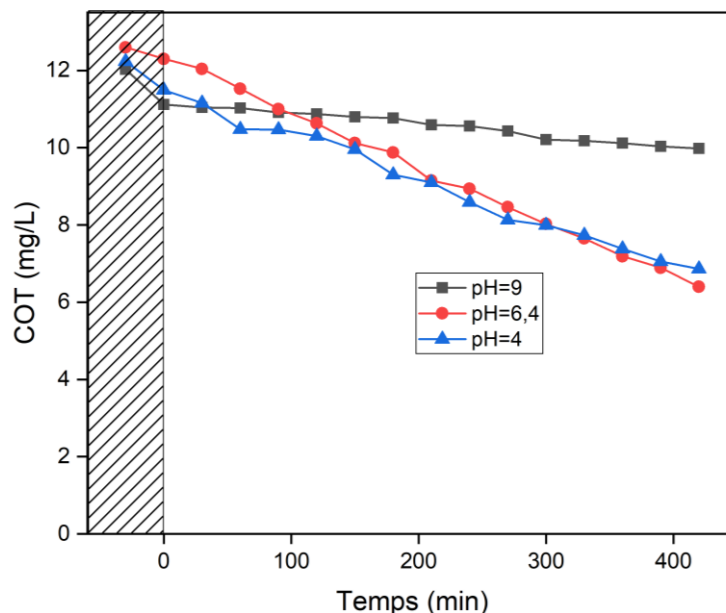


Figure 54: Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du PMMA (pH<sub>0</sub> = 6,4)

Dans ces conditions, ces forces de répulsion entre la surface du TiO<sub>2</sub> et les NBs-PMMA conduisent à limiter les réactions photocatalytiques comme le montre la valeur faible de la

constante de vitesse ( $k = 0,0116 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$ ). A pH acide, la surface du catalyseur est chargée positivement, il pourra y avoir compétition entre les ions chlorure (provenant de la solution de HCl) (Iguchi *et al.*, 2015) et les NBs-PMMA vers les sites actifs du catalyseur  $\text{TiO}_2$ .

### VI.5.2.1.3 Effet de l'intensité lumineuse sur la minéralisation des NBs-PMMA avec $\text{P25-TiO}_2/\beta\text{-SiC}$

L'intensité lumineuse est un paramètre clé de la photocatalyse, puisque le principe même de la photocatalyse est basé sur l'action de la lumière sur les semi-conducteurs. L'effet de l'intensité lumineuse a été étudié en faisant varier le nombre de lampes UV-A allumées de 1 à 4 (56 à  $110 \text{ W/m}^2$ ) dans le photoréacteur.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du nombre de lampes allumées entraîne une augmentation progressive de la vitesse de minéralisation. Les résultats sont cohérents, car le processus est plus efficace avec une valeur d'irradiance de  $110 \text{ W/m}^2$  plutôt qu'avec celle de  $56 \text{ W/m}^2$  (Chen and Ray, 1998)(Figure 55). Les taux de réaction et les conversions de COT augmentent lorsque l'irradiation lumineuse passe de  $56$  à  $110 \text{ W/m}^2$ , avec des constantes de vitesse cinétique de  $0,0039 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$  à  $0,0148 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$ . Dans notre type de réacteurs avec matériaux photocatalytiques 3D intégrés, il est nécessaire d'avoir une exposition efficace du catalyseur à l'irradiation lumineuse. Sans photons d'énergie appropriée, le catalyseur ne montre aucune activité.

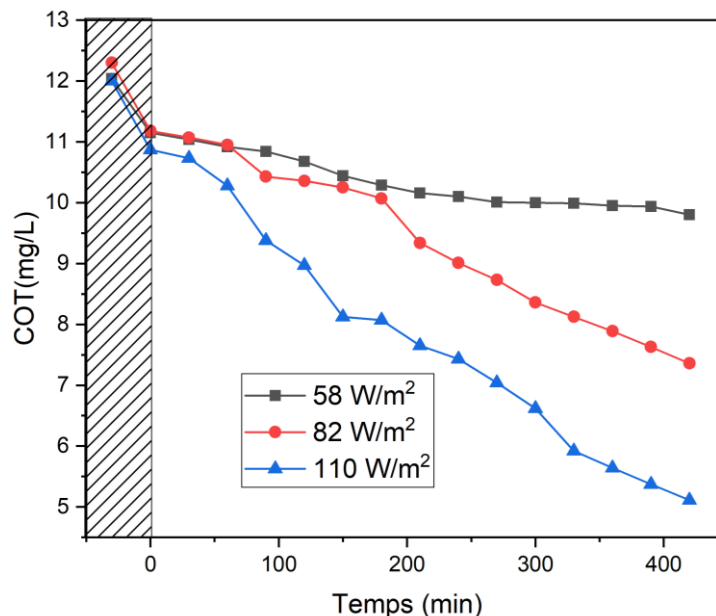


Figure 55: Influence de l'intensité de la lumière UV-A sur la minéralisation photocatalytique de NBs-PMMA

Dans la suite du travail nous avons augmenté la durée des traitements afin d'obtenir des cinétiques plus longue (96 h). Le but étant d'avoir une minéralisation des nanoplastiques plus importante afin de mieux suivre les sous-produits de minéralisation. En effet, pour de faibles temps de traitement, les sous-produits de dégradation sont présents en trop faibles concentrations et difficilement détectables par py-GC/MS.

#### VI.5.2.1.4 Evolution du pH de la suspension au cours de l'oxydation des NBS- PMMA

Une cinétique de minéralisation beaucoup plus longue (96 h) a été réalisée sur 600 mL de 20 mg/L de COT de NBS-PMMA. Nous observons une élimination de 95,2 % ( $k_{\text{NBS-PMMA}} = 0,039 \text{ min}^{-1}$ ). A partir de 72 h, les valeurs sont quasiment stables. Cela pourrait s'expliquer par la présence des sous-produits de dégradation qui sont plus difficiles à oxyder et qui peuvent aussi entrer en compétition avec les molécules de PMMA. Nous remarquons également que le pH de la suspension reste quasiment stable malgré la diminution de la valeur du COT. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'il n'ait pas beaucoup de sous-produits acides formés pendant la conversion du COT du PMMA (Vinu et Madras, 2008).

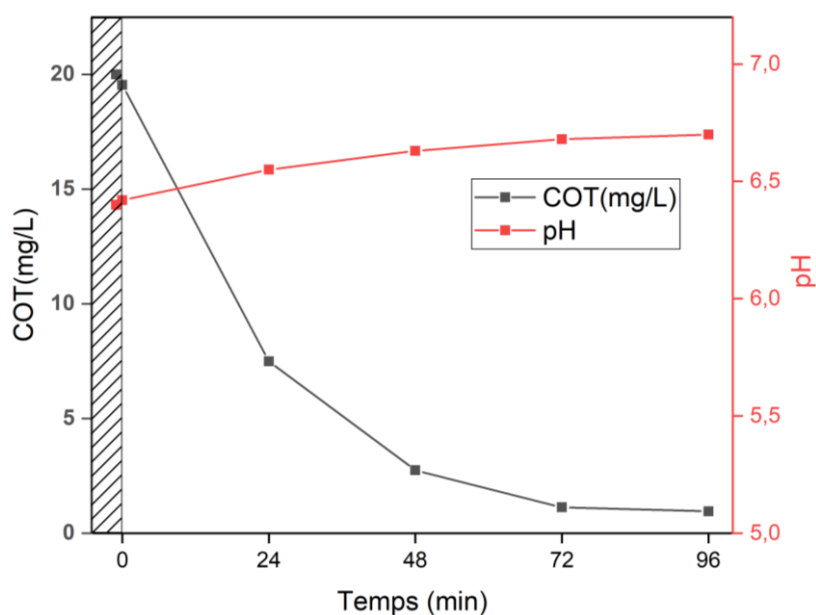


Figure 56 : Cinétique de minéralisation du NBS-PMMA et évolution du pH

#### VI.5.2.1.5 Minéralisation des NBS-PS et comparaison de l'effet de la taille des particules

Pour rappel, la taille moyenne des particules de PS1 est de 140 nm et celle du PS3 de 508 nm. La figure 57-A montre que la cinétique de minéralisation des NBS-PS1 s'accompagne d'une acidification de la suspension. Le COT passe de 20 à 3,46 ppm, soit une conversion de 83 % du COT. Nous constatons également que le pH libre qui était basique (8,79) devient progressivement acide (5,37). Cela peut s'expliquer par la formation des sous-produits de dégradation qui sont généralement des composés acides tels que : acide benzoïque, l'acide

formique, anhydride benzoïque et l'acide acétique (Ani et Ramadhan, 2015; Mailhot and Gardette, 1992).

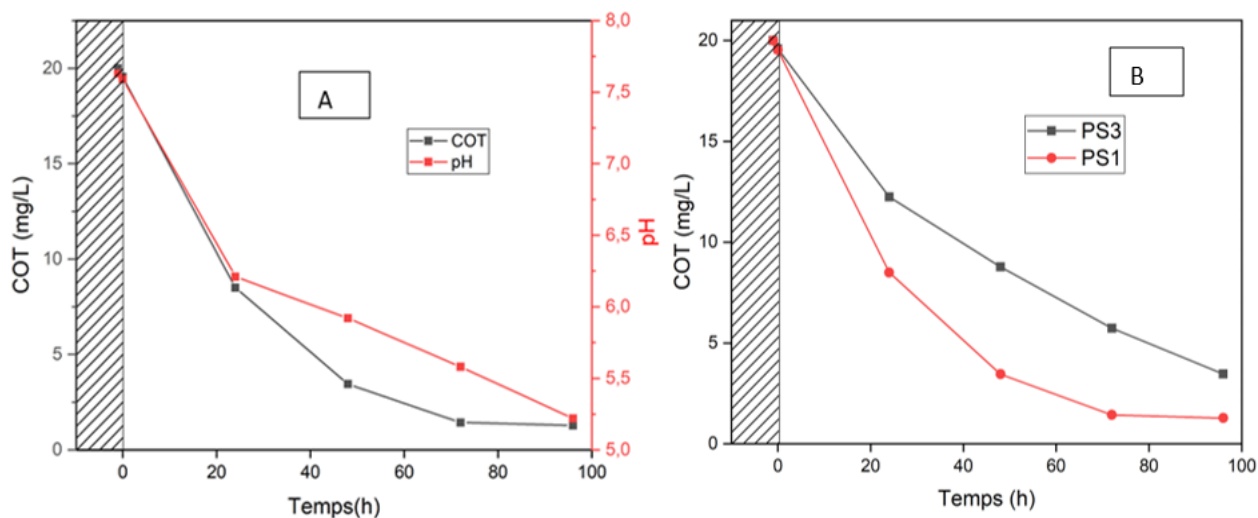


Figure 57 : Cinétique de minéralisation A) des NBs-PS1 et suivi du pH et B) effet de la taille des particules ( $pH_0 = 6,2$ ,  $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

L'étude de l'effet de la taille des particules (figure 57-B) montre que la cinétique de minéralisation des NBs-PS1 (94 %) est plus importante que celle de NBs-PS3 (83 %). Ces résultats semblent logiques, car la surface de contact entre les nanobilles de PS et le  $\text{TiO}_2$  est inversement proportionnelle à la taille des particules. Plus le contact est intime et plus la dégradation sera importante.

#### VI.5.2.1.6 Effet de la structure moléculaire du polymère sur la cinétique de minéralisation

Afin de montrer que le processus photocatalytique peut être efficace pour des polymères ayant des structures moléculaires différentes, nous l'avons appliqué pour l'élimination de NBs-PS (140 nm) et de NBs-PMMA (105 nm). Comme le montre la figure 58, pour des tailles de particules quasiment similaires, la minéralisation du PMMA est plus rapide  $k_{\text{NBs-PMMA}} = 0.0148 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$  que celle du PS1  $k_{\text{NBs-PS1}} = 0.0065 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$ . Ceci est probablement dû aux liaisons C=O et C-O qui sont plus "fragiles" que les liaisons C-C, C=C, C=C, et C-H du polystyrène. En effet, récemment Dinoop *et al.* (2019) ont mis en évidence le mécanisme de dégradation photocatalytique des films de polystyrène par infrarouge à transformé de Fourier.

D'après ces auteurs, la photodégradation des films de PS commence par les cycles phénoliques du PS absorbant le rayonnement UV et sont excités dans des états singulets ensuite diverses réactions photochimiques pourraient provenir des triplets excités des cycles

benzéniques avec les liaisons C-C et/ou C-H. Les spectres FTIR ont montré la formation de groupes C=O, -OOH et -OH. Mais cela implique que la transformation du carbone organique en CO<sub>2</sub> (minéralisation) est une étape qui a lieu à la fin d'un long processus. Par contre, dans le cas du PMMA, l'une des étapes primaires est l'abstraction du groupe latéral de l'ester -OCH<sub>3</sub> (Vinu et Madras, 2008). Ce fragment ainsi produit peut former le formaldéhyde, qui finalement se transforme en CO<sub>2</sub>, ce qui peut expliquer la minéralisation plus rapide du PMMA.

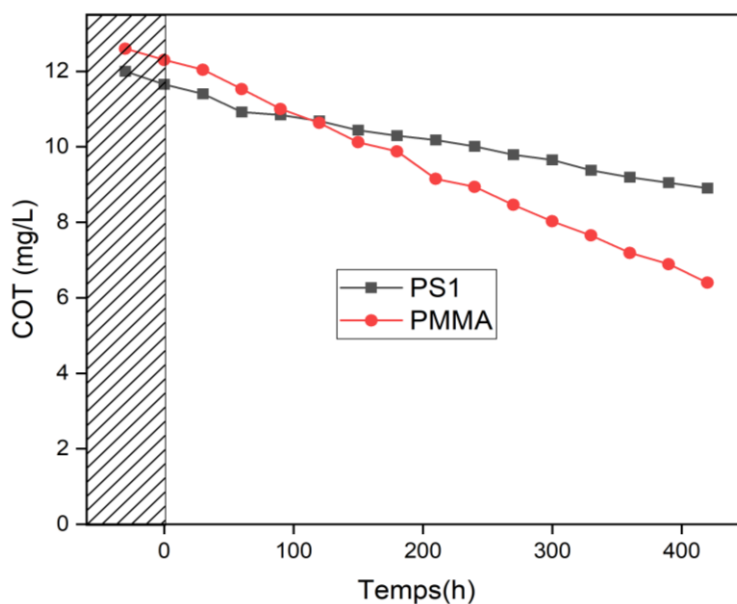


Figure 58 : Minéralisation photocatalytique des NBs-PMMA et NBs-PS1 (pH<sub>0</sub> = 6,2, Q = 10 mL.min<sup>-1</sup>).

#### VI.5.2.1.7 Tests de vieillissement du matériau P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC avec les NBs-PS

##### VI.5.2.1.7.1 Sans régénération des mousses photocatalytiques

Après trois suspensions de NBs-PS1 traitées consécutivement sans décharge ni rinçage des mousses, nous constatons une chute de l'efficacité des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC qui passe de 83 à 27 puis 23 % (Figure 59). Ces résultats sont contraires à ceux de Kouamé *et al.* (2011) qui ont effectué des tests de vieillissement avec les mêmes mousses pour la minéralisation du Diuron. Ils ont montré qu'il n'y avait aucune baisse du rendement photocatalytique. De plus des travaux réalisés par Allé *et al.* (2020) avec les mousses sur la RhB abordent dans le même sens que ceux de Kouamé. Cette baisse de rendement pourrait être due à la complexité du polymère et à ses produits d'oxydation qui désactivent le photocatalyseur.

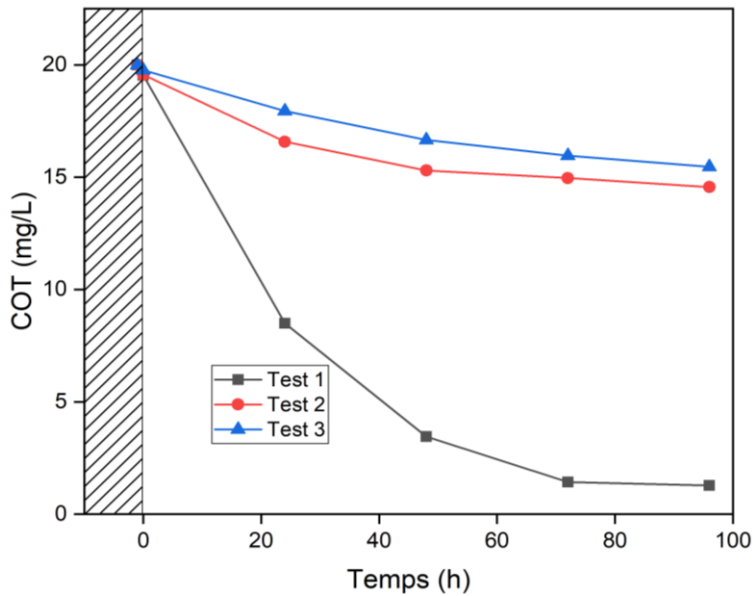


Figure 59: Test vieillissement des mousses photocatalytiques sans calcination

#### VI.5.2.1.7.2 Avec régénération des mousses photocatalytiques

Les mêmes tests ont été repris en triplet avec des phases de régénération à 450 °C pendant 2 h entre chaque test. Nous constatons une perte du rendement photocatalytique qui passe de 83 à 41 puis 23 %, ce qui correspond à une perte de rendement totale de 60 % (Figure 60-A). Pour essayer d'éliminer ces produits de photo-oxidation qui se fixent sur les catalyseurs nous avons décidé d'augmenter le temps de calcination en passant de 2 à 10 h. Néanmoins, nous observons toujours une chute considérable du rendement (Figure 60-B).

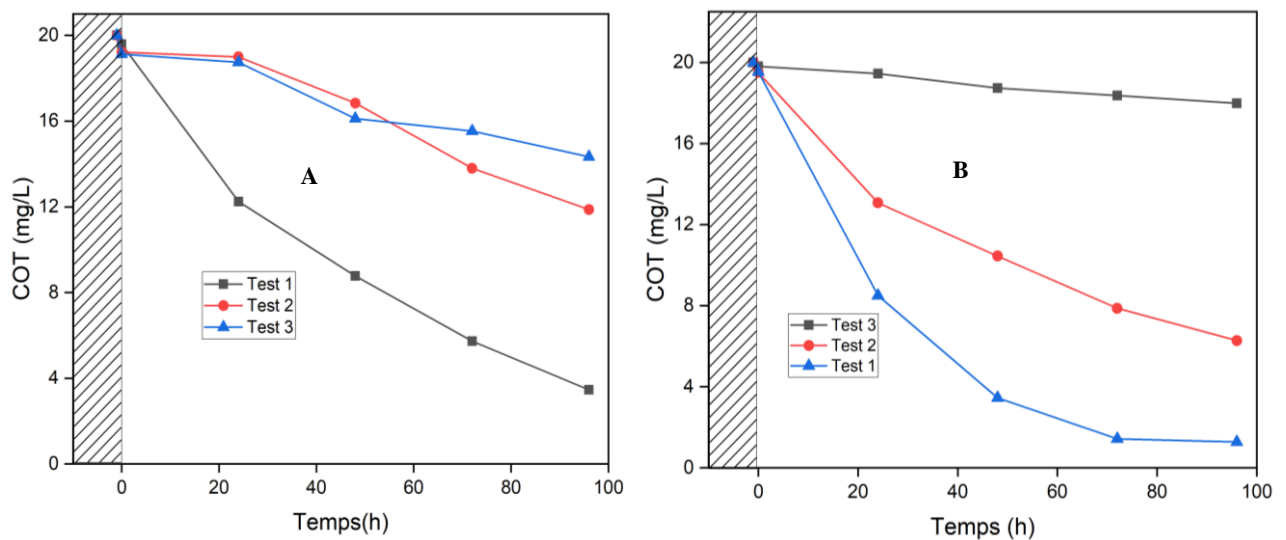


Figure 60 : Test de vieillissement après calcination des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC pendant A) à 2h B) 10h

Nous avons constaté des pertes du revêtement photocatalytique et aussi des pertes suite aux brisures des mousses au cours des manipulations, car la mousse de SiC est fragile. Par ailleurs, lorsque le réacteur est mis en fonctionnement, du TiO<sub>2</sub> est relargué. Bien que, les



pertes en catalyseur ne soient pas si importantes (10 % de la masse du P25 déposé). Il est nécessaire d'optimiser la méthode de fabrication des mousses afin d'améliorer leur rigidité et d'autre part optimiser la méthode de dépôt du catalyseur par dip-coating pour une meilleure fixation du catalyseur.

Dans la suite de cette étude, nous avons analysé l'évolution de la morphologie des NBs-PS, ainsi que les produits de photo-oxydation après minéralisation des NBs-PS. Une partie de ces résultats a été obtenue par Calogera BORTOLLONI lors de son stage de Master dans notre équipe. Nous avons également testé les catalyseurs type coeur@double coquille ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) sur la minéralisation des colorants dans premier temps, puis sur les NBs-PS.

## CHAPITRE VII : ANALYSE DES PRODUITS DE PHOTO-OXYDATION ET EXPLORATION DES CATALYSEURS MAGNÉTIQUES

### VII.1 Analyse par Microscopie

#### VII.1.1 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage des mousses

L'analyse par MEB a également été réalisée sur des morceaux de mousse P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC. Les échantillons ont été fixés sur un stub en Aluminium en utilisant du scotch double face. L'observation des images des mousses avant et après traitement des suspensions de NBs-PS a permis d'observer une diminution importante du nombre de NBs-PS1 après 96 h de traitement (Figure 61).

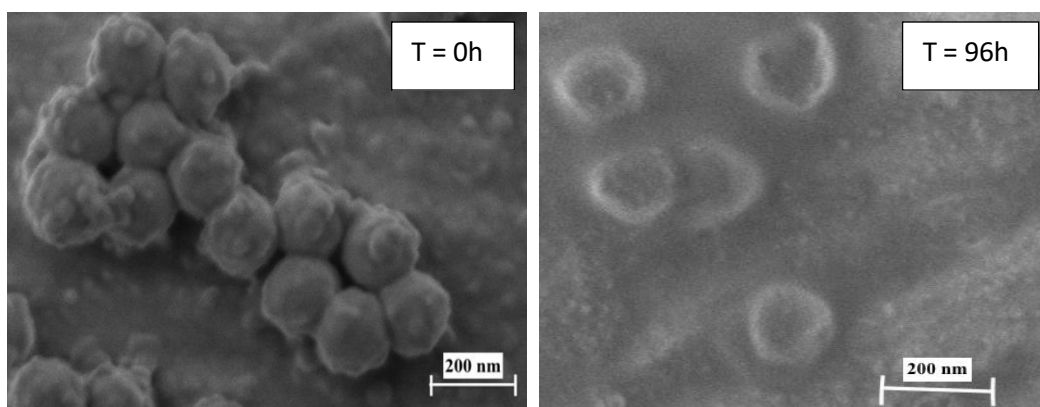


Figure 61: Image MEB d'une goutte de suspension avant et après le traitement

#### VII.1.2 Analyse par Microscopie Électronique à Transmission des mousses

Nous avons également réalisé des images au MET des mousses avant, pendant et après traitement (figure 62). Nous observons qu'après 96 h de traitement il n'y a plus de NBs-PS visible sur les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC. Cela confirme les résultats obtenus précédemment pour l'analyse de la suspension.

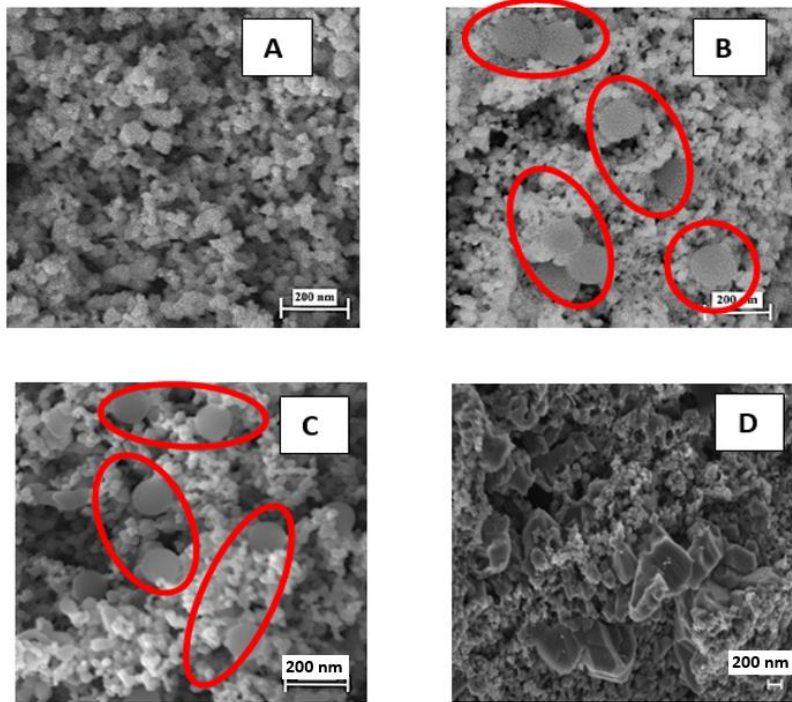


Figure 62 : Images MET des mousses  $\beta$ -SiC A) mousse P25-TiO<sub>2</sub> / $\beta$ -SiC, avant test, B) après 24 h de traitement C) après 48h et D) après 96 h

### VII.1.3 Analyse par Microscopie Électronique à Transmission des NBs-PS1

La minéralisation des NBs-PS1 étant un phénomène de surface, il est important d'analyser la morphologie des NBs-PS1 calibrés avant et après les tests de minéralisations par microscopie électronique à transmission (MET) (figure 63).

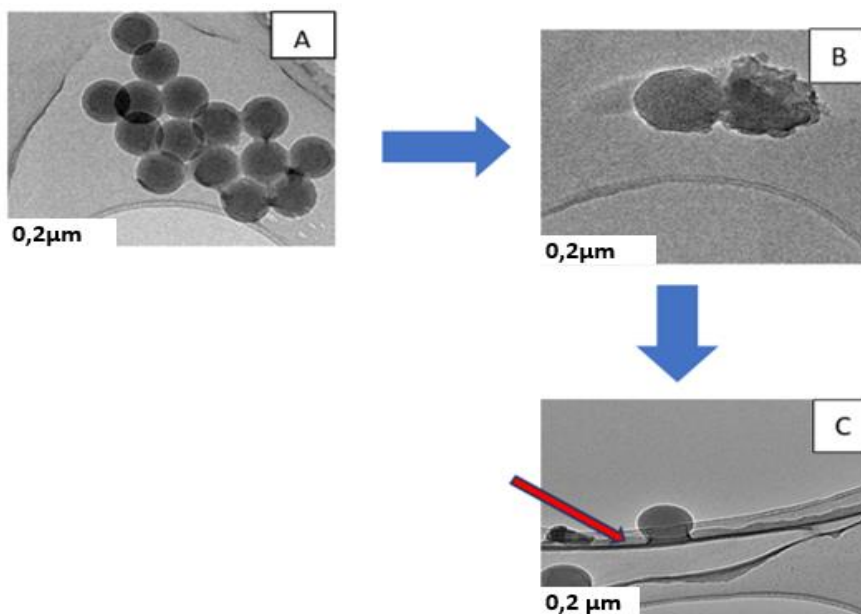


Figure 63: MET des NBs-PS1 à A) T=0 h B) T= 10h et C) T= 96 h

Les images MET montrent qu'il y a bien une modification de la structure de NBs-PS1 au cours du temps de traitement par irradiation. Cela est bien visible après 10 h de traitement (figure 63B). Cette modification de la morphologie des nanobilles de polystyrène montre bien

que les phénomènes de photo-oxydation se déroulent à la surface. En outre, sur la figure 63 C, nous voyons la formation de films polymérique prouvent que les NBs-PS1 se désagrègent.

## VII.2 Analyse par Diffusion Dynamique de la Lumière des nanobilles de PS3

L'analyse DLS a été réalisée dans le but de suivre l'évolution de la taille de particule de NBs-PS3 (508 nm) en suspension au cours de la minéralisation (figure 64). Des échantillons ont été prélevés et analysés à des intervalles de temps bien définis. A  $T = 0$  h, la DLS correspond à celle de la suspension mère, nous avons une contribution correspondant à la taille des NBs-PS3. Après 24 h de traitement par photocatalyse, nous observons une augmentation des contributions (3) et une diminution de la taille des NBs-PS3 qui passe de 508 à 456 nm. Cette taille diminue progressivement jusqu'à 331 nm ( $T = 72$  h) et remonte à 452 nm (Tableau 10). La diminution progressive de la taille des particules confirme le phénomène d'oxydation qui se déroule au cours de la photocatalyse. Cependant, d'autres tailles plus grandes en suspension sont observées (677 à 1030 nm), cela pourrait s'expliquer par le détachement des agrégats particules de  $TiO_2$  des mousses qui se retrouvent en suspension. De même un phénomène d'agglomération des NBs-PS3 entre elles ou avec les  $TiO_2$  en suspension pourrait se produire sous l'action du pH comme cela a été montré García-Muñoz *et al.*(2022). La variation du pH comme nous l'avons montré va entraîner des phénomènes d'attraction et de répulsion électrostatique entre les particules de  $TiO_2$  et les NBs-PS3 en suspension.

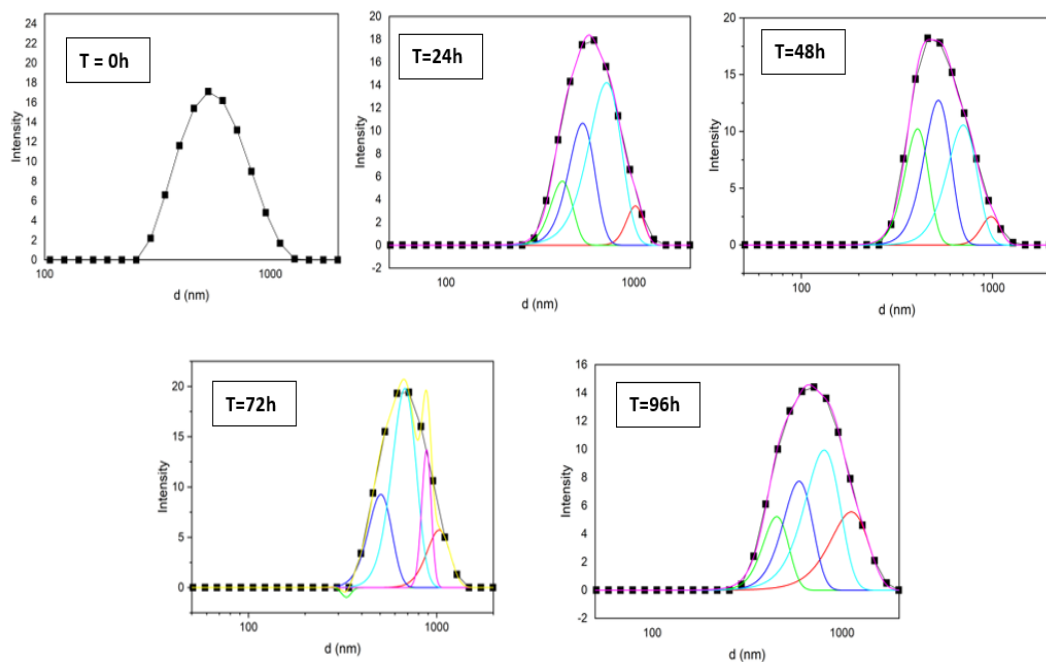


Figure 64: Résultats DLS au cours de la cinétique de minéralisation des NBs-PS3

Tableau 10: Suivi de l'évolution de la taille des NBs-PS3 à partir de la DLS

Temps (h)	Contributions	Tailles des nanobilles (nm)
0	1	508
24	3	1020 ; <b>416</b> ;534 ;714
48	4	984 ; <b>405</b> ;521 ;703
72	5	1030 ; <b>331</b> ;504 ;677 ;883
96	4	1119 ; <b>452</b> ;805 ;593

### VII.3 Analyse des sous-produits de dégradation par py-GC/MS

#### VII.3.1 Détermination de la concentration résiduelle de PS par py-GC/MS

L'analyse py-GC/MS a permis de quantifier le PS à partir des produits de dégradation thermique avec une température de pyrolyse de 500° C. En effet, à partir de 420 °C le polystyrène se dégrade thermiquement en styrène (80 %-70 %), dimère de styrène (6%) et trimère de styrène (5%) (La Nasa *et al.*, 2021).

En vue de déterminer les produits de dégradation thermique, les échantillons ont été pyrolysés à 500 °C dans un pyrolyseur puis ils ont été analysés par la GC/MS. les résultats de la py-GC/MS ont permis d'identifier 3 composés (Figure 65) à savoir le styrène (m/z = 104), le dimère de styrène (m/z = 208) et le trimère de styrène (m/z = 312).

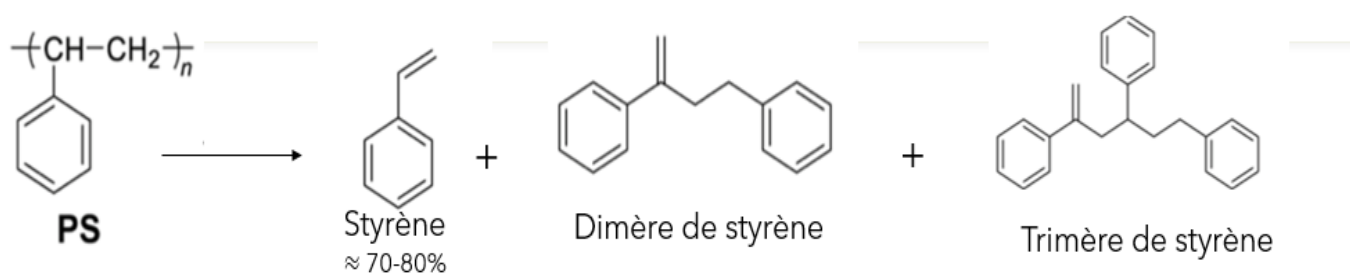


Figure 65: Identification du trimère, du dimère de styrène et du styrène (La Nasa *et al.*, 2021)

Le trimère de styrène a été utilisé comme marqueur de polystyrène car pour la gamme d'étalon haute allant de 4 à 20 mg/L. Le pic du trimère de styrène se démarque bien par rapport à celui du dimère de styrène. Pour cela seul le trimère a pu être identifié et suivi correctement au cours des analyses. En outre, le styrène n'étant pas spécifique au polystyrène (La Nasa *et al.*, 2021) celui-ci n'a pas été pris en compte (Figure 66).

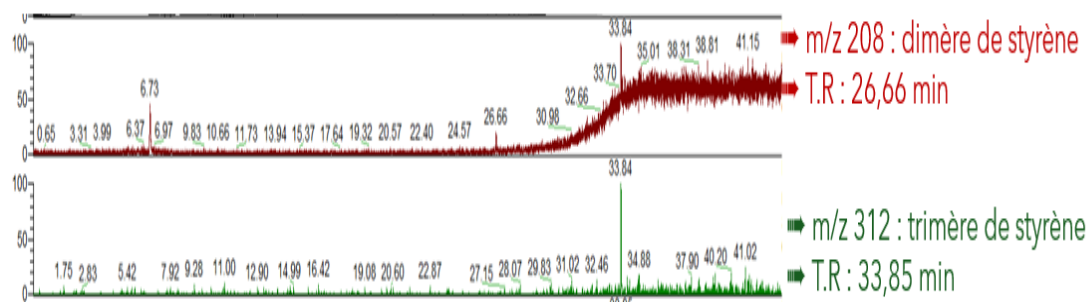


Figure 66: Pyrogramme du trimère et dimère de styrène

Ainsi, la quantification du PS a été réalisée en effectuant l'extraction du courant ionique du trimère de styrène à partir du pyrogramme initial. Autrement dit, le pyrogramme initial est constitué du courant ionique total des ions  $m/z$  allant de 40 à 350, pour tracer uniquement le courant ionique correspondant aux ions du trimère de styrène, seule la  $m/z$  312 a été sélectionnée. Le temps de rétention, pour le trimère de styrène (33,85 min) a pu être déterminé grâce au pyrogramme et à la base de données présente dans le logiciel. Les valeurs de concentration résiduelles de PS ont été calculées grâce à la courbe d'étalonnage (Annexe 3 et 5). Nous avons par la suite tracé les cinétiques de minéralisation du trimère de styrène et du PS (Figure 67).

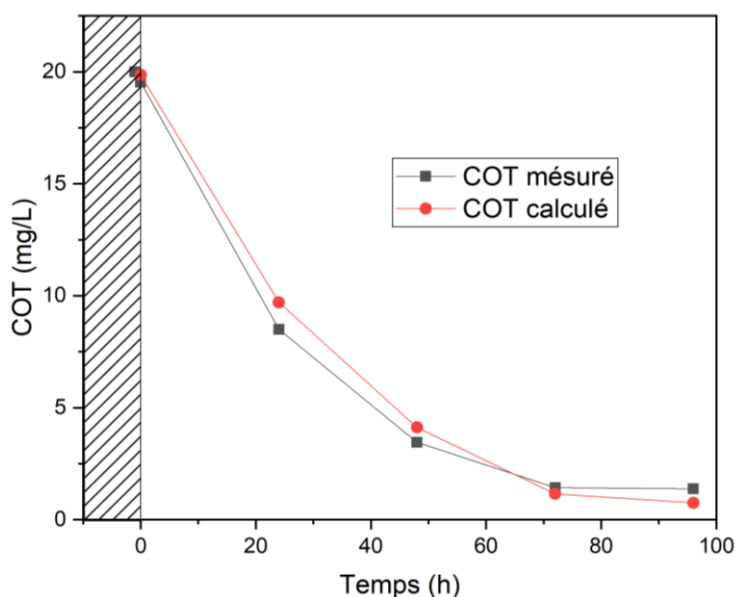


Figure 67: Comparaison des courbes du COT mesuré et calculé (140 nm)

Nous pouvons remarquer que les deux courbes évoluent de façon identique. Les limites de détection et de quantification obtenues sont de 0,08 mg/L et 0,1 mg/L, avec un coefficient de variation allant de 3,18% à 3,49% (Annexe 5). Ces faibles coefficients de variation montrent une bonne reproductibilité des analyses. Le trimère de styrène peut donc être considéré comme un marqueur du polystyrène. Cela signifie que le suivi de la minéralisation du PS peut se faire par py-GC/MS en suivant l'évolution du trimère de styrène.

### VII.3.2 Détermination des produits de photo-oxydation

Bien que le suivi de la concentration en COT soit un bon indicateur d'efficacité du traitement photocatalytique, il ne permet pas de réaliser la spéciation des espèces formées dans le milieu au cours du processus. Cette fonction a donc été assurée par l'analyse py-GC/MS. Dans un premier temps, les échantillons ont été pyrolysés dans un pyrolyseur à 250 °C à cette température les produits de photo-oxydation du PS ne sont pas dégradés thermiquement. Ensuite ils ont été injectés dans la GC/MS pour l'analyse. Ceci a permis d'identifier les pics caractéristiques apparaissant au fur et à mesure de la minéralisation du PS. De nombreux rapports m/z apparaissent et disparaissent sur les spectres de masse en fonction du temps. Les différentes molécules détectées et identifiées la GC/MS sont regroupées dans le tableau 12. L'analyse du tableau montre les molécules obtenues pendant la dégradation du PS et les temps auxquels ils apparaissent sur le pyrogramme.

Tableau 11: Temps de rétention mesuré par la colonne chromatographique

M/Z	Temps de rétention (min)	Molécules
60	7,96	Acide acétique
106	10,08-10,38	Benzaldéhyde
78	11,74-11,93	Benzène
120 : 77 : 105	12,27	Acétophénone
123 : 105 : 77	21,64	Benzène méthoxy-méthyl
105 : 77 : 182	25,39	Benzophénone

La figure 68 montre le mécanisme de dégradation du PS proposé par Mailhot et Gardette.(1992) travaillant sur la dégradation des films de polystyrène exposés aux UV-solaire. Les différentes molécules formées au cours de leurs travaux ont pu être identifiées par infrarouge à transformé de Fourier. La méthode d'analyse par py-GC/MS que nous avons développé pour l'identification des produits de photo-oxydation nous a permis d'identifier les mêmes molécules, précisément celles qui apparaissent à la dernière étape du processus de photo-oxydation de PS. Les résultats obtenus sont conformes à ceux de plusieurs auteurs (Mailhot et Gardette, 1992; Gardette *et al.*, 1995; Bianco *et al.*, 2020), bien que les techniques et les méthodes d'analyse soient différentes.

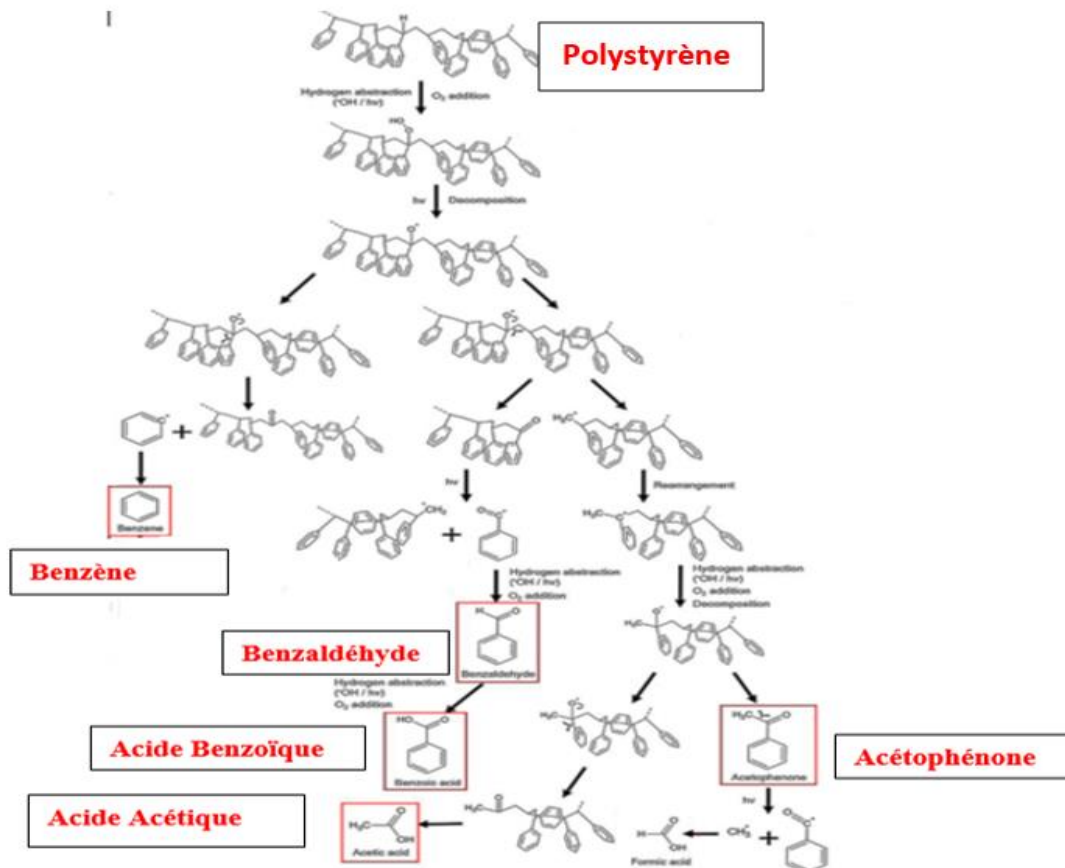


Figure 68: Proposition de mécanisme de dégradation du PS par la lumière avec en rouge les molécules que nous avons identifiées (Mailhot and Gardette, 1992)

#### VII.4 Caractérisation des catalyseurs magnétiques par DRX ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ )

Les composites synthétisés ont été caractérisés par DRX. Nous pouvons observer sur le diffractogramme (Figure 69) que les matériaux sont bien cristallisés. Pour le  $\text{TiO}_2$ , les pics obtenus à  $2\theta = 25 : 37 : 47.93 : 54 : 62 : 68 : 70 : 75$  et  $82$  correspondent bien à ceux de la phase anatase et concordent avec la carte JPCDS n°21-1272 (Wu *et al.*, 2013), de même que l'on retrouve l'ensemble des pics caractérisant la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à  $2\theta = 30,37 : 35,62 : 42,90 : 57,54$  et  $62,86$  conforme la carte JPCDS n°75-0449 (Chen *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2014). Le diffractogramme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  est identique à celui de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pur. L'absence de pic de diffraction de  $\text{SiO}_2$  dans le diffractogramme s'explique par la nature amorphe de la silice préparée (Chen *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2011). En ce qui concerne le composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , nous observons une diminution de l'intensité des pics de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cela est dû au  $\text{TiO}_2$  qui les recouvre (Chen *et al.*, 2018). De plus, le pic à  $2\theta = 25$  observés dans le composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  est caractéristique de la présence de  $\text{TiO}_2$  anatase (Carte JPCDS n° 04-0477).



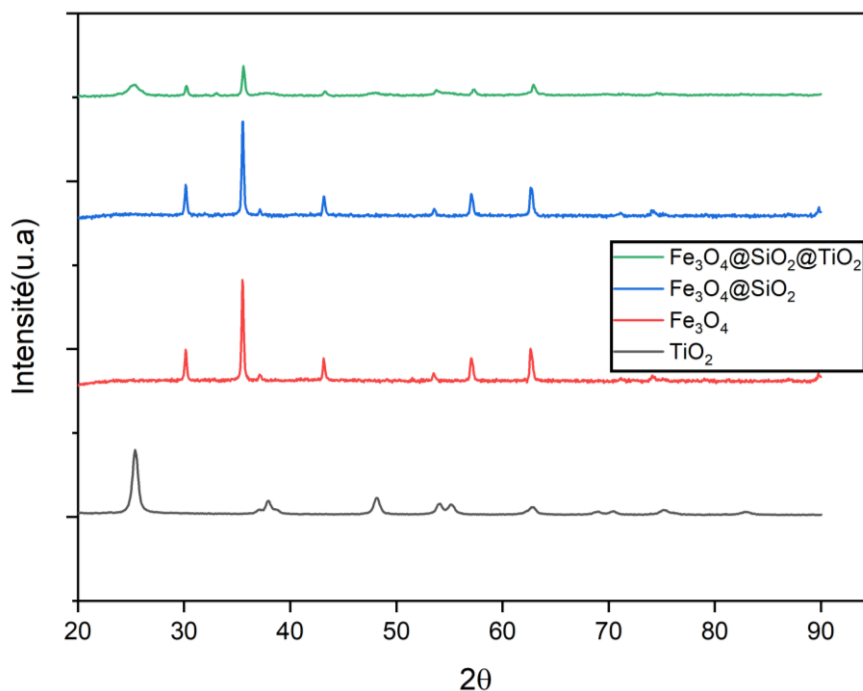


Figure 69 : Diffractogramme des matériaux synthétisés

### VII.5 Tests de dégradation d'une solution d'orange II avec les photocatalyseurs magnétiques : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

Les catalyseurs magnétiques ont été synthétisés avec différents ratios Fe/Ti : 1/2 :1/3 :1/4. Ceux-ci ont été testés pour traiter 200 mL d'une solution d'ORII à 10 mg/L avec une concentration en catalyseur de 1g/L (Figure 70).

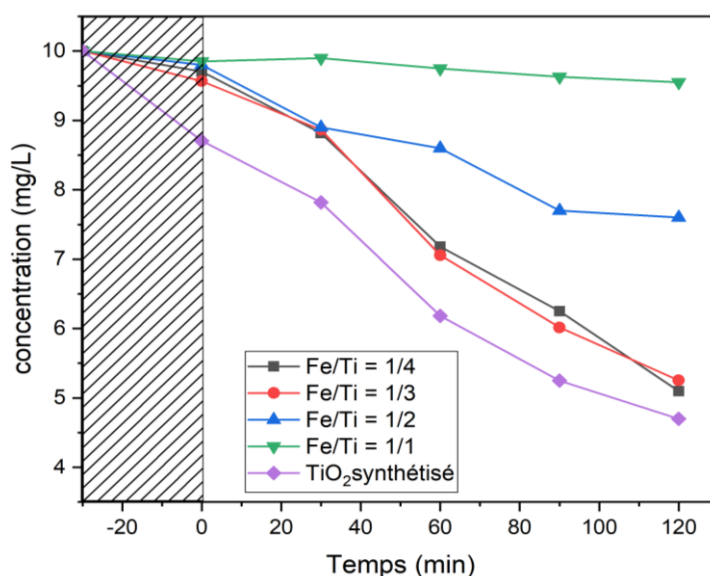


Figure 70 : Cinétiques de dégradation de l'OR II à partir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, en fonction du rapport Fe/Ti

Nous constatons que plus la teneur en TiO<sub>2</sub> est importante (ratio faible), plus le composite est efficace pour la photodégradation passant de 5 à 50% de dégradation. Ces

résultats sont en accord avec ceux de Abdel-Wahab *et al.* (2017) ; Salamat *et al.* (2017) qui ont montré que l'augmentation du  $\text{TiO}_2$  améliorait le phénomène de séparation des paires électrons trous. De plus, l'efficacité du traitement est identique pour les ratios 1/3 et 1/4. Dans la suite des travaux, nous utiliserons le composite avec le ratio 1/3 pour réduire la masse de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à utiliser.

#### VII.6 Tests de minéralisation d'une suspension de nanobilles de PS (NBs-PS3) avec le composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$

Le rapport Fe/Ti : 1/3, a été testé pour l'élimination de 500 mL d'une suspension de NBs-PS à 20 mg/L avec une concentration en catalyseur de 1g/L. Après séparation du photocatalyseur avec un aimant (Figure 71), nous constatons que la suspension qui était rouge brique à cause de la magnétite devient redevient blanchâtre (couleur de la suspension NBs). Nous avons mesuré le COT résiduel de la solution à différents instants « t » d'une part dans le noir pour évaluer l'adsorption et d'autre part sous irradiation UV-A afin de tracer la cinétique de minéralisation des NBs-PS3 (Figure 72).

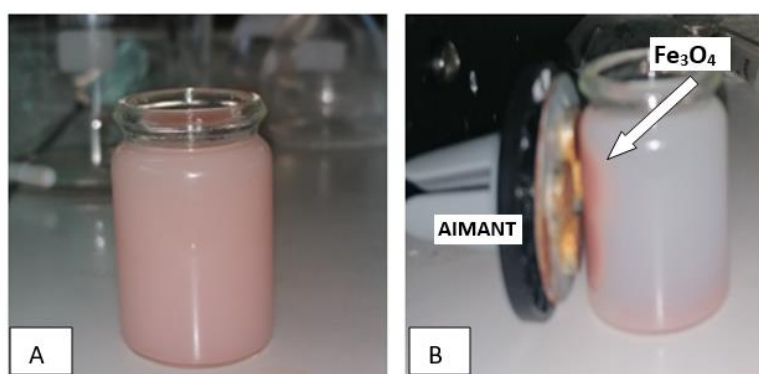


Figure 71: A) Suspension de NBs-PS3 et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avant la séparation magnétique ; B) Après séparation magnétique

Ainsi, la cinétique d'adsorption des nanobilles de PS sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@TiO_2$  a montré qu'environ 70 % des nanobilles reste adsorbées sur catalyseur (mesure indirecte par différence de COT). De plus, les résultats des tests de photocatalyse montrent que les courbes d'adsorption et minéralisation sont quasiment identiques. Cela signifie que l'adsorption est le phénomène qui domine au cours de la photocatalyse. Les catalyseurs magnétiques synthétisés ne sont pas efficaces pour la minéralisation des NBs-PS3.

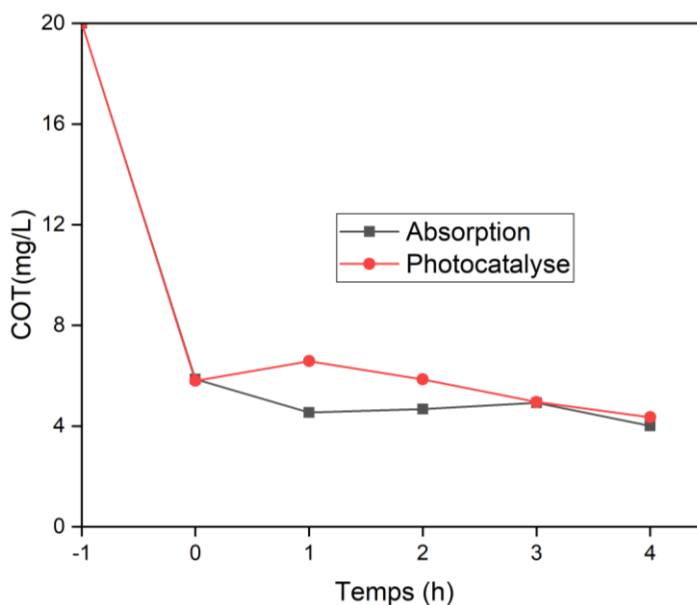


Figure 72 : Cinétique d'adsorption et de photodégradation des NBs-PS3 avec  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

### Conclusion partielle

Les résultats de l'analyse MEB et MET ont montré que le phénomène de photo-oxydation entraînait une déformation de la morphologie des NBs-PS qui se désagrègent avec le temps. De plus, la DLS nous a également permis d'observer une diminution progressive de la taille des particules au cours de la minéralisation qui passe de 508 à 331nm en moyenne. La détermination des produits de dégradation thermique et de photo-oxydation s'est faite par la mise en place de deux méthodes d'analyse par Py-GC/MS. la première à 500 °C, nous a permis d'identifier le trimère de styrène comme marqueur de polystyrène. La deuxième à 250 °C a été réalisée pour identifier les produits de photo-oxydation tels que : l'acide acétique, le benzaldéhyde, le benzène, l'acétophénone, le benzène méthoxy-méthyl et la benzophénone. Nous avons synthétisé des photocatalyseurs magnétiques de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , avec différents rapports Fe/Ti. Le principal avantage de l'utilisation d'un catalyseur magnétique est sa facilité de séparation de l'eau traitée avec un simple aimant.

Les tests de photodégradation de l'orange II avec le  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , ont montré que la cinétique de dégradation était dépendante du rapport Fe/Ti, et que les rapports les plus efficaces était Fe/Ti : 1/3. Les tests d'adsorption avec les suspensions de nanobilles de polystyrène, ont montré une forte adsorption de celles-ci sur le photocatalyseur. Les résultats de la photocatalyse ont montré que les catalyseurs magnétiques synthétisés sont inefficaces pour la minéralisation des PS. Cette inefficacité pour être due à la méthode de synthèse des catalyseurs.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

Cette étude a permis de démontrer l'efficacité de la minéralisation des polymères en suspension par photocatalyse hétérogène. Pour atteindre cet objectif différents catalyseurs commerciaux (P25-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> aldrich, PC500 et VLP700) ont été testés avec des colorants (RhB, BM et ORII). Les résultats ont montré que le catalyseur le plus performant est le P25-TiO<sub>2</sub>. Les suspensions de NBs ont d'abord été testées avec du P25-TiO<sub>2</sub> en suspension. Cependant, la filtration des échantillons avant analyse biaisait l'analyse du COT. Pour résoudre le problème de filtration des échantillons lors des analyses, le P25-TiO<sub>2</sub> a été immobilisé sur des mousses  $\beta$ -SiC, puis les nouvelles mousses obtenues (P25-TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -SiC) ont été testées à nouveau pour vérifier leur efficacité. Les mousses ont permis de minéraliser 90 % ; 76 % et 40 % de ORII, RhB et BM en 2 h. Ces résultats encourageants ont permis de tester pour la première fois possibilité de minéraliser des nanobilles de plastiques par photocatalyse. Les essais réalisés sur NBs-PMMA ont montré une conversion du COT de 50 % après 7 h de traitement. Puisque, le rendement demeurait faible, nous avons donc optimiser le procédé en jouant sur les paramètres clés tels que le débit, le pH, l'intensité lumineuse, le temps et aussi la taille des nanobilles. Nos résultats ont également montré que la structure moléculaire des polymères a une influence considérable sur leur minéralisation. Les conditions optimales obtenues pour les NBs-PMMA sont 7 h de temps ; pH 6,4 ; débit 10 mL/s et une intensité lumineuse 110 W/m<sup>2</sup>. Aussi, pour une application à l'échelle industrielle, des tests de vieillissement des mousses ont été réalisés. Une baisse générale du rendement photocatalytique fut observée au bout de 3 tests de 96 h, cela à cause d'une perte en catalyseur des mousses après trois tests successifs.

Dans le but d'analyser la morphologie des NBs et aussi les sous-produits de minéralisation, des cinétiques plus longues ont été réalisées sur 96 h. Une bonne minéralisation a été observée allant jusqu'à 94 % pour NBs-PS1 et 83 % NBs-PS3. Les analyses par MEB et par MET montrent une déformation de la structure des NBs-PS. En outre, les résultats de la DLS permettent d'observer une variation générale de la taille des particules due à une diminution de celles-ci et aussi à un phénomène d'agglomération des NBs-PS entre elles. L'analyse des échantillons par Py-GC/MS à 500 °C a identifié le trimère de styrène comme marqueur du polystyrène. En plus, la pyrolyse à 250 °C a permis d'identifier des molécules qui se forment au cours de la minéralisation PS. Ce sont l'acide acétique, le benzaldéhyde, le benzène, l'acétophénone, le benzène méthoxy-méthyl et la benzophénone. En somme, nous

avons été les premiers à avoir montré la possibilité de minéraliser les nanoparticules de plastique en suspension par photocatalyse.

Enfin, nous avons fait l'exploration d'un catalyseur  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  à la fin de cette thèse, pour la récupération des catalyseurs par aimantation. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas pu être concluants.

### **Perspectives**

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous permettent d'envisager plusieurs perspectives à savoir :

- ✚ Développer une autre méthode plus efficace de synthèse des catalyseurs magnétiques ;
- ✚ Mener des tests de minéralisations photocatalytique en mélangeant des NBs de différents polymères, le but étant de nous rapprocher des conditions réelles des stations d'épuration des villes ;
- ✚ Tester d'autres supports photocatalytiques comme les mousses en aluminium plus solide afin de pouvoir les réutiliser plusieurs fois et limiter la perte de catalyseurs.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Wahab, A.-M., Al-Shirbini, A.-S., Mohamed, O., Nasr, O., 2017. Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanostructures. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 347, 186–198.
- Adesina, A.A., 2004. Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catal. Surv. Asia* 8, 265–273.
- Aguiar, A., Carbonnier, F., Paillard, H., Legube, B., 1993. Oxidation of pesticides and coagulation of hymic substances by hydrogen peroxide at a fabulous dose and ferrous iron. *WATER SUPPLY-Oxf.* 11, 157–157.
- Aguilar, T., Carrillo-Berdugo, I., Gómez-Villarejo, R., Gallardo, J.J., Martínez-Merino, P., Piñero, J.C., Alcántara, R., Fernández-Lorenzo, C., Navas, J., 2018. A Solvothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Non-Polar Medium to Prepare Highly Stable Nanofluids with Improved Thermal Properties. *Nanomaterials* 8, 816.
- Aissani, T., Yahiaoui, I., Boudrahem, F., Ait Chikh, S., Aissani-Benissad, F., Amrane, A., 2018. The combination of photocatalysis process (UV/TiO<sub>2</sub>(P25) and UV/ZnO) with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine. *Sep. Sci. Technol.* 53, 1423–1433.
- Al-Abdulaziz, B.R., Al-Abdulaziz, M.B.A., Al-Abdullah, Z.T., Al-Imarah, F.J.M., 2019. Synthesis by anodisation method, characterization by SEM and EDS, and degradable ability of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.* 1294, 072019.
- Ali, S., Parveen, N., Zedan, H., 2019. Plastic microbeads: small yet mighty concerning. *Int. J. Environ. Health Res.* 31, 1–17.
- Ali, S.S., Qazi, I.A., Arshad, M., Khan, Z., Voice, T.C., Mehmood, C.T., 2016. Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 5, 44–53.
- Allé, P.H., Fanou, G.D., Robert, D., Adouby, K., Drogui, P., 2020. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foam using full factorial design. *Appl. Water Sci.* 10, 207.
- Allen, R.J., Turnock, S., Nabat, P., Neubauer, D., Lohmann, U., Olivie, D., Oshima, N., Michou, M., Wu, T., Zhang, J., Takemura, T., Schulz, M., Tsigaridis, K., Bauer, S.E., Emmons, L., Horowitz, L., Naik, V., van Noije, T., Bergman, T., Lamarque, J.-F., Zanis, P., Tegen, I., Westervelt, D.M., Le Sager, P., Good, P., Shim, S., O'Connor, F., Akritidis, D., Georgoulas, A.K., Deushi, M., Sentman, L.T., John, J.G., Fujimori, S., Collins, W.J., 2020. Climate and air quality impacts due to mitigation of non-methane near-term climate forcers. *Atmospheric Chem. Phys.* 20, 9641–9663.
- Alofsur, F.K.M., Ouda, A.A., Ridha, N.J., Abud, S.H., 2019. High photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanorods prepared by simple method. *Mater. Res. Express* 6, 065028. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0cca>
- Alvand, M., Shemirani, F., 2016. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene oxide core-shell nanospheres for ferrofluid-based dispersive solid phase extraction as exemplified for Cd(II) as a model analyte. *Microchim. Acta* 183.
- Alvarez, P.M., Beltrán, F.J., Masa, F.J., Pocostales, J.P., 2009. A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozonation processes for wastewater treatment. *Appl. Catal. B Environ.* 92, 393–400.
- An, T., Yang, H., Song, W., Li, G., Luo, H., Cooper, W.J., 2010. Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO<sub>2</sub> Heterogeneous Catalysis. *J. Phys. Chem. A* 114, 2569–2575.
- Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>



- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53, 51–59.
- Ani, K.E.A., Ramadhan, A.E., 2015. Kinetic Study of the Effect of Plasticization on Photodegradation of Polystyrene Solid Films. *Mater. Sci. Appl.* 6, 617–633.
- Ansari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O., Cho, M.H., 2016. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis. *New J. Chem.* 40, 3000–3009.
- Ariza-Tarazona, M.C., Villarreal-Chiu, J.F., Hernández-López, J.M., Rivera De la Rosa, J., Barbieri, V., Siligardi, C., Cedillo-González, E.I., 2020. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. *J. Hazard. Mater.* 395, 122632.
- Arslan, S., Eyvaz, M., Gürbulak, E., Yüksel, E., 2016. A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye-Containing Wastewater Treatment – The Textile Industry Case. *Text. Wastewater Treat.*
- Asghar, A., Abdul Raman, A.A., Wan Daud, W.M.A., 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean. Prod.* 87, 826–838.
- Assémian, A.S., Kouassi, K.E., Adouby, K., Drogui, P., Boa, D., 2018a. Removal of Methylene Blue in aqueous solutions by Electrocoagulation process: Adsorption, Kinetics, studies. *Eur. J. Chem.* 9, 311–316.
- Assémian, A.S., Kouassi, K.E., Drogui, P., Adouby, K., Boa, D., 2018b. Removal of a Persistent Dye in Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process: Modeling and Optimization Through Response Surface Methodology. *Water. Air. Soil Pollut.* 229, 184.
- Atheba, G.P., 2009. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Université paul verlaine, METZ, France.
- Augustynski, J., 1993. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta* 38, 43–46.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102, 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>
- Avila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sánchez, B., Cardona, A.I., Romero, M., 1998. Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 17, 75–88.
- Beranek, R., 2012. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* 2011, e786759.
- Bianco, A., Sordello, F., Ehn, M., Vione, D., Passananti, M., 2020. Degradation of nanoplastics in the environment: Reactivity and impact on atmospheric and surface waters. *Sci. Total Environ.* 742, 140413.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, 1041–1100.
- Blundell, S.J., 2012. *Magnetism: A Very Short Introduction*, Very Short Introductions. Oxford University Press, Oxford, New York.
- Borhan, A.I., Samoila, P., Hulea, V., Iordan, A.R., Palamaru, M.N., 2014. Effect of Al<sup>3+</sup> substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *J. Photochem. Photobiol. Chem. Complete*, 17–23.
- Boucher, J., Friot, D., 2017. Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- Bouhadoun, S., 2015. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Université Paris-Sud, France.

- Bouwmeester, H., Hollman, P.C.H., Peters, R.J.B., 2015. Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8932–8947.
- Braun, J.H., Baidins, A., Marganski, R.E., 1992. TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 20, 105–138.
- Brienza, M., mahdi ahmed, M., Escande, A., Plantard, G., Scrano, L., Chiron, S., Bufo, S., Goetz, V., 2016. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. *Chemosphere* 148, 473–480.
- Briton, B.G.H., Duclaux, L., Richardson, Y., Yao, K.B., Reinert, L., Soneda, Y., 2019. Effectiveness of the dispersion of iron nanoparticles within micropores and mesopores of activated carbon for Rhodamine B removal in wastewater by the heterogeneous Fenton process. *Appl. Water Sci.* 9, 166.
- Brossault, D.F.F., McCoy, T.M., Routh, A.F., 2021. Self-assembly of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> microbeads: A green approach to produce magnetic photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.* 584, 779–788.
- Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R., 2007. Microplastic – An Emerging Contaminant of Potential Concern? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3, 559–61.
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J., Park, D., 2000. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition. *J. Hazard. Mater.* 73, 199–206.
- Cai, W., Xue, W., Jiang, Y., 2018. Facile Preparation of Magnetic Chitosan Coprecipitated by Ethanol/NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O for Highly Efficient Removal toward Cr(VI). *ACS Omega* 3, 5725–5734.
- Carabin, A., Drogui, P., Robert, D., 2015. Photo-degradation of carbamazepine using TiO<sub>2</sub> suspended photocatalysts. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 54.
- Carbery, M., O'Connor, W., Palanisami, T., 2018. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environ. Int.* 115, 400–409.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 32, 33–177.
- Carra, I., Ortega-Gómez, E., Santos-Juanes, L., Casas López, J.L., Sánchez Pérez, J.A., 2013. Cost analysis of different hydrogen peroxide supply strategies in the solar photo-Fenton process. *Chem. Eng. J.*, 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA7) 224, 75–81.
- Cerneaux, S., Xiong, X., Simon, G.P., Cheng, Y.-B., Spiccia, L., 2007. Sol–gel synthesis of SiC–TiO<sub>2</sub> nanoparticles for microwave processing. *Nanotechnology* 18, 055708. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/5/055708>
- Chekem, C.T., Richardson, Y., Plantard, G., Blin, J., Goetz, V., 2017. From Biomass Residues to Titania Coated Carbonaceous Photocatalysts: A Comparative Analysis of Different Preparation Routes for Water Treatment Application. *Waste Biomass Valorization* 8, 2721–2733.
- Chen, D., Ray, A.K., 1998. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Scopus*.
- Chen, S., Liu, Y., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Chemosphere* 67, 1010–1017.
- Chen, X., Mao, S.S., 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 107, 2891–2959.
- Chen, X., Zhang, H., Shen, W., 2018. Preparation and characterization of the magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite with the in-situ synthesis coating method. *Mater. Chem. Phys.*

- Chen, X.-Q., Zhang, H.-X., Shen, W.-H., 2018. Preparation and characterization of the magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite with the in-situ synthesis coating method. *Mater. Chem. Phys.* 216, 496–501.
- Chen, Y., Dionysiou, D., 2006. TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Appl. Catal. B Environ.* 62, 255–264.
- Chin, S., Chiang, K., Fane, A.G., 2006. The stability of polymeric membranes in a TiO<sub>2</sub> photocatalysis process. *J. Membr. Sci.* 275, 202–211.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 44, 2997–3027.
- Chong, M.N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., Chow, C.W.K., 2009. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Sep. Purif. Technol.* 3, 355–363.
- Chu, W., Choy, W.K., So, T.Y., 2007. The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub>-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *J. Hazard. Mater.* 141, 86–91.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., 2013. Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6646–6655.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588–2597.
- Dagot, C., 2013. Les différents types de traitement.
- Darr, J.A., Zhang, J., Makwana, N.M., Weng, X., 2017. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chem. Rev.* 117, 11125–11238.
- Dastan, D., Chaure, N., Kartha, M., 2017. Surfactants assisted solvothermal derived titania nanoparticles: synthesis and simulation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28.
- Datalab environnement, 2020. Eau et milieux aquatiques-chiffres-clé de l'environnement (rapport technique), datalab environnement. Ministère de la transition écologique, France.
- Debellefontaine, H., Striolo, P., Chakchouk, M., Foussard, J., Besombes-Vailhe, J., 1992. Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés. *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.* 5, 555–572.
- Defrance, L., Jaffrin, M.Y., 1999. Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 152, 203–210.
- Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E., 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* 186, 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019>
- Deluca, E., Latterman, R., Rosenberg, E., 2018. Core-shell Fe-SiO<sub>2</sub>-polyamine magnetic nanoparticles for metal recovery using a continuous flow pipeline reactor. *Pure Appl. Chem.* 90, 1225–1235.
- Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : a review. *J. Hazard. Mater.* 167, 1–9.
- Demortière, A., Panissod, P., Pichon, B.P., Pourroy, G., Guillon, D., Donnio, B., Bégin-Colin, S., 2011. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale* 3, 225–232.
- Devriese, L.I., van der Meulen, M.D., Maes, T., Bekaert, K., Paul-Pont, I., Frère, L., Robbens, J., Vethaak, A.D., 2015. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 179–187.
- Diebold, U., 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53–229.

- Dinoop, S. I., Sunil Jose, T., Rajesh, C., 2019. Solid-phase photodegradation of polystyrene by nano TiO<sub>2</sub> under ultraviolet radiation.
- Domonov, D.P., Pechenyuk, S.I., 2018. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of bimetallic additives. *Russ. Chem. Bull.* 67, 1041–1044.
- Doña, J.M., Garriga, C., Araña, J., Pérez, J., Colon, G., Macías, M., Navio, J.A., 2007. The effect of dosage on the photocatalytic degradation of organic pollutants. *Res. Chem. Intermed.* 33, 351–358.
- Doré, M., 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Lavoisier. ed. Paris, France.
- Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., 2007. Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Pat. Eng.* 1, 257–272.
- Edouard, D., Lacroix, M., Pham, C., Mbodji, M., Pham-Huu, C., 2008. Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE J.* 54, 2823–2832.
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE* 9, e111913.
- EU, 2018. Draft Sector Agreement to support the replacement of microplastics in consumer products. URL <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/tris/en/index.cfm/search/?tris.action=search.detail&year=2017&num=465&mLang=EN> (accessed 4.12.21).
- Fabiyi, M., Skelton, R., 2000. Photocatalytic Mineralisation of Methylene Blue using Buoyant TiO<sub>2</sub>-Coated Polystyrene Beads. *J. Photochem. Photobiol. -Chem. - J PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG -CHEM* 132, 121–128.
- Faivre, D., Frankel, R.B., 2020. Iron oxides : from nature to applications.
- Fatimah, I., Fadillah, G., Purwiandono, G., Sahroni, I., Purwaningsih, D., Riantana, H., Avif, A.N., Sagadevan, S., 2022. Magnetic-silica nanocomposites and the functionalized forms for environment and medical applications : A review. *Inorg. Chem. Commun.* 137, 109213.
- Feng, S.-H., Li, G.-H., 2017. Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in : Xu, R., Xu, Y. (Eds.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*. Elsevier, Amsterdam, pp. 73–104.
- Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., Camel, V., 2003. Remediation of Matrices Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Use of Fenton's Reagent. *Polycycl. Aromat. Compd. - POLYCYCL AROMAT Compd.* 23, 353–376.
- Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953–971.
- Fröhlich, C., Brusa, R.W., 1981. Solar radiation and its variation in time. *Sol. Phys.* 74, 209–215.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gall, S.C., Thompson, R.C., 2015. The impact of debris on marine life. *Mar. Pollut. Bull.* 92, 170–179.
- Gandon, A., 2021. *Élaboration de nanoparticules cœur@coquille magnétiques pour la catalyse de la scission oxydante des acides gras insaturés*. Laval, Canada.
- García-Muñoz, P., Allé, P.H., Bertoloni, C., Torres, A., de la Orden, M.U., Urreaga, J.M., Dziurla, M.-A., Fresno, F., Robert, D., Keller, N., 2022. Photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics in water. A methodological study. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 108195.
- García-Pérez, M.A., Allende, L.M., Corell, A., Varela, P., Moreno, A.A., Sotoca, A., Moreno, A., Paz-Artal, E., Barreiro, E., Arnaiz-Villena, A., 2001. Novel mutations and

- defective protein kinase C activation of T-lymphocytes in ataxia telangiectasia. *Clin. Exp. Immunol.* 123, 472–480.
- Gardette, J.-L., Mailhot, B., Lemaire, J., 1995. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. *Polym. Degrad. Stab., Thermal Degradation of Polymers* 48, 457–470.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1–12.
- Gelover, S., Mondragón, P., González, A., 2004. Titanium Dioxide Sol–Gel Deposited Over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 165, 241–246.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782.
- Goyal, R., Kishore, D., 2017. Investigation of Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Using NanoSized TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Sci. Res. Manag.* 5, 6006–6013.
- Grätzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4, 145–153.
- Gregory, S., Hindley, P., 1996. Annotation : Communication Strategies for Deaf Children. *J. Child Psychol. Psychiatry* 37, 895–905.
- Guivarch, E., Oturan, M.A., Université de Marne-la-Vallée, 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée “Electro-Fenton” : application à la minéralisation des colorants synthétiques. [s.n.], S.I.
- Gupta, S., Tripathi, M., 2012. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Open Chem.* 10, 279–294.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342.
- Hafizah, N., Sopyan, I., 2015. Cement Bonded Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Powder Photocatalysis for Phenol Removal. *Appl. Mech. Mater.* 271–276.
- Hamed, M.H., Mueller, D.N., Müller, M., 2020. Thermal phase design of ultrathin magnetic iron oxide films : from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO. *J. Mater. Chem. C* 8, 1335–1343.
- Hamidi, N., Kacem, M., 2017. Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène. *Mémoire de Master Université d’Abou Bekr Belkaid*, 45.
- Hartmann, N.B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L.H., Schmidt, S.N., Mayer, P., Meibom, A., Baun, A., 2017. Microplastics as vectors for environmental contaminants : Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 13, 488–493.
- Hassan, M.M., 2018. 16 - Antimicrobial Coatings for Textiles, in : Tiwari, A. (Ed.), *Handbook of Antimicrobial Coatings*. Elsevier, pp. 321–355.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060–3075.
- Hoener, C.F., Allan, K.A., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., Mallouk, T.E., Webber, S.E., White, J.M., 1992. Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by x-ray photoelectron and Auger spectroscopies. *J. Phys. Chem.* 96, 3812–3817.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96.
- Horton, A.A., Dixon, S.J., 2018. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *WIREs Water* 5, e1268.

- Horton, A.A., Svendsen, C., Williams, R.J., Spurgeon, D.J., Lahive, E., 2017. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 218–226.
- Hsiao, J.-H., He, Y., Yu, J.-H., Tseng, P.-H., Hua, W.-H., Low, M.C., Tsai, Y.-H., Cai, C.-J., Hsieh, C.-C., Kiang, Y.-W., Yang, C.-C., Zhang, Z., 2018. Enhancements of Cancer Cell Damage Efficiencies in Photothermal and Photodynamic Processes through Cell Perforation and Preheating with Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoring. *Molecules* 23, 3157.
- Hüffer, T., Praetorius, A., Wagner, S., von der Kammer, F., Hofmann, T., 2017. Microplastic Exposure Assessment in Aquatic Environments: Learning from Similarities and Differences to Engineered Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2499–2507.
- Ignace, M., 2019. Contribution à l'étude de dépôts de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sur des supports macroscopiques: Intégration dans un système photocatalytique pour la dépollution des eaux. Félix Houphouët Boigny, abidjan.
- Iguchi, S., Teramura, K., Hosokawa, S., Tanaka, T., 2015. Effect of the chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution over Ni–Al layered double hydroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 17995–18003.
- Imhof, H.K., Ivleva, N.P., Schmid, J., Niessner, R., Laforsch, C., 2013. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr. Biol. CB* 23, R867-868.
- Jacinto, M.J., Ferreira, L.F., Silva, V.C., 2020. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 96, 1–14.
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771.
- Jay, L., Chirwa, E.M.N., Tichapondwa, S.M., 2019. The effect of dissolved oxygen on the UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation mechanism of phenol.
- Jin, F., Cao, J., Kishida, H., Moriya, T., Enomoto, H., 2007. Impact of phenolic compounds on hydrothermal oxidation of cellulose. *Carbohydr. Res.* 342, 1129–1132.
- Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R., 2004. Colour removal from textile effluents. *IJFTR Vol292* June 2004.
- Jung, S.-C., Kim, B.-H., Kim, S.-J., Imaishi, N., Cho, Y.-I., 2005. Characterization of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Film Deposited by CVD and Its Photocatalytic Activity. *Chem. Vap. Depos.* 11, 137–141.
- Ka, I., 2015. Élaboration par ablation laser de nanoparticules de sulfure de plomb et leur association avec des nanostructures unidimensionnelles pour des applications optoélectroniques. Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications, Canada.
- Kanhai, L.D.K., Gårdfeldt, K., Lyashevskaya, O., Hassellöv, M., Thompson, R.C., O'Connor, I., 2018. Microplastics in sub-surface waters of the Arctic Central Basin. *Mar. Pollut. Bull.* 130, 8–18.
- Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., 2010. Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.* 23, 375–388.
- Karpelvelleitner, N., LEBRAS, E., Foucault, E., Bousgarbies, J., 1997. A new photochemical reactor design for the treatment of absorbing solutions. *Water Sci. Technol. - WATER SCI TECHNOL* 35, 215–222.
- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A.B., Sekaran, G., 2011. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination* 281, 438–445.

- Keller, N., Pham-Huu, C., Estournès, C., Ledoux, M., 2002. Low temperature use of SiC-supported NiS<sub>2</sub>-based catalysts for selective H<sub>2</sub>S oxidation. *Appl. Catal. Gen.* 234, 191–205.
- Kerenkan, A.E., Ello, A.S., Echchahed, B., Do, T.-O., 2016. Synthesis of Mesoporous Tungsten Oxide/ $\gamma$ -Alumina and Surfactant-Capped Tungsten Oxide Nanoparticles and Their Catalytic Activities in Oxidative Cleavage of Oleic Acid. *Int. J. Chem. React. Eng.* 14, 899–907.
- Kershaw, P., Rochman, C.M., 2016. Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part 2 of a Global Assessment. International Maritime Organization.
- Khan, F.R., Mayoma, B.S., Biginagwa, F.J., Syberg, K., 2018. Microplastics in Inland African Waters : Presence, Sources, and Fate, in : Wagner, M., Lambert, S. (Eds.), *Freshwater Microplastics : Emerging Environmental Contaminants ? The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, pp. 101–124.
- Kihara, S., Köper, I., Mata, J.P., McGillivray, D.J., 2021. Reviewing nanoplastic toxicology: It's an interface problem. *Adv. Colloid Interface Sci.* 288, 102337. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102337>
- Knaeco, S., Li, N., Itoh, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., 2009. Titanium dioxide mediated solar photocatalytic degradation of thiram in aqueous solution : Kinetics and mineralization. *Chem. Eng. J. - CHEM ENG J* 148, 50–56.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations : A review. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 1–14.
- Kortan, A.R., Hull, R., Opila, R.L., Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Carroll, P.J., Brus, L.E., 1990. Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in *Inverse Micelle Media*. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1327–1332.
- Kouamé, N., 2012. Nouveaux matériaux photocatalytiques structurés à base de TiO<sub>2</sub>/ $\beta$ -SiC et conception d'un photoréacteur intégré pour le traitement de l'eau (Doctorat). STRASBOURG, France.
- Kouamé, N., Robert, D., Keller, V., Keller, N., Pham, C., Nguyen, P., 2012. TiO<sub>2</sub>/SiC foam-structured photoreactor for continuous waste water treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 19, 3727–34.
- Kouamé, N.A., Robert, D., Keller, V., Keller, N., Pham, C., Nguyen, P., 2011. Preliminary study of the use of  $\beta$ -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment. *Catal. Today, Selected contributions of the 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 6), 13th to 16th June 2010.* 161, 3–7.
- Kumar, A., Pandey, G., 2018. Different Methods Used for the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterials: A Review. *Am. J. Nano Res. Appl.* 6, 1.
- Kuo, C.-S., Tseng, Y.-H., Huang, C.-H., Li, Y.-Y., 2007. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. *J. Mol. Catal. Chem.* 270, 93–100.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118, 83–98.
- Kwizera, E.A., Chaffin, E., Wang, Y., Huang, X., 2017. Synthesis and properties of magnetic-optical core-shell nanoparticles. *RSC Adv.* 7, 17137–17153.
- La Nasa, J., Biale, G., Mattonai, M., Modugno, F., 2021. Microwave-assisted solvent extraction and double-shot analytical pyrolysis for the quali-quantitation of plasticizers and microplastics in beach sand samples. *J. Hazard. Mater.* 401, 123287.

- Lapertot, M., Pulgarin, C., Fernandez-Ibañez, P., Maldonado, M., L, I, Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., 2006. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.* 40, 1086–1094.
- Leary, R., Westwood, A., 2011. carbonaceous nanomaterial for the enhancement of TiO<sub>2</sub>. *Carbon* 741–772.
- Ledoux, M.J., Pham-Huu, C., 2001. Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis. *CATTECH* 5, 226–246.
- Lee, W.S., Cho, H.-J., Kim, E., Huh, Y.H., Kim, H.-J., Kim, B., Kang, T., Lee, J.-S., Jeong, J., 2019. Bioaccumulation of polystyrene nanoplastics and their effect on the toxicity of Au ions in zebrafish embryos. *Nanoscale* 11, 3173–3185.
- Li, H., Gong, Y., Huang, Q., Zhang, H., 2013. Degradation of Orange II by UV-Assisted Advanced Fenton Process : Response Surface Approach, Degradation Pathway, and Biodegradability. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 15560–15567.
- Li, J., Liu, H., Paul Chen, J., 2018. Microplastics in freshwater systems : A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res.* 137, 362–374.
- Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition : a review paper. *J. Hazard. Mater.* 157, 209–219.
- Li, W., Mu, B., Yang, Y., 2019. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresour. Technol.* 277, 157–170.
- Li, W.C., Tse, H.F., Fok, L., 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Sci. Total Environ.* 566–567, 333–349.
- Li, X., Liu, D., Song, S., Zhang, H., 2014. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@Pt Hierarchical Core–Shell Microspheres: Controlled Synthesis, Enhanced Degradation System, and Rapid Magnetic Separation to Recycle. *Cryst. Growth Des.* 14, 5506–5511.
- Ling, D., Hyeon, T., 2013. Iron Oxide Nanoparticles: Chemical Design of Biocompatible Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications (Small 9–10/2013). *Small* 9, 1449–1449.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735–758.
- Liu, P., Zhan, X., Wu, X., Li, J., Wang, H., Gao, S., 2020. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere* 242, 125193.
- Lu, X., Wang, G., Zhai, T., Yu, M., Gan, J., Tong, Y., Li, Y., 2012. Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors. *Nano Lett.* 12, 1690–1696.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., Batzill, M., 2014. Why is anatase a better photocatalyst than rutile ? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Sci. Rep.* 4.
- MacArthur, D.E., Waughray, D., Stutcher, M.D., 2016. The New Plastics Economy : Rethinking the future of plastics [WWW Document]. *World Econ. Forum*. URL <https://www.weforum.org/reports/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics/> (accessed 4.1.21).
- Macwan, D.P., Dave, P.N., Chaturvedi, S., 2011. A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol–gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* 46, 3669–3686.
- Maiga, A., 2013. Transfert de pesticides à partir des sols vers les eaux et sédiments du Haut Niger en zone soudanienne du Mali : exemple du bassin versant de Korokoro. Université des Sciences, des Techniques et des Technologies de Bamako (Mali) et École Pratique des Hautes Études (EPHE) co tutelle, France.



- Mailhot, B., Gardette, J.L., 1992. Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths. *Macromolecules* 25, 4119–4126.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today, MONOGRAPH : Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends* 147, 1–59.
- Malekshahi Byranvand, M., Nemati Kharat, A., Fatholahi, L., Malekshahi Beiranvand, Z., 2013. A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *J. Nanostructures* 3, 1–9.
- Mansilla, H., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M., Jardim, W., Lizama, C., Freer, J., Fernández, J., 2006. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 181, 188–194.
- Marien, C., 2017. Synthèse, caractérisation et réactivité de matériaux nanostructurés en TiO<sub>2</sub> pour la dégradation photo(électro)catalytique du paraquat (Thèse de Doctorat). Université du Québec, Québec.
- Marien, C.B.D., Le Pivert, M., Azaïs, A., M'Bra, I.C., Drogui, P., Dirany, A., Robert, D., 2019. Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/SiC foams. *J. Hazard. Mater., II International Caparica Congress on Pollutant Toxic Ions and Molecules* 370, 164–171.
- Marien, C.B.D., Marchal, C., Koch, A., Robert, D., Drogui, P., 2017. Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles : effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 12582–12588.
- Marsh, H., Reinoso, F.R., 2006. *Activated Carbon - 1st Edition*, Elsevier. ed.
- Mascolo, M.C., Pei, Y., Ring, T.A., 2013. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Mater. Basel Switz.* 6, 5549–5567.
- Masson, R., 2012. Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC : applications au traitement de l'air (phdthesis). Université de Strasbourg.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., 2001. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* 35, 318–324.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.-M., Uzcategui, D., Brito, J.L., 2007. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl. Catal. B Environ., Papers presented at the 4th International Conference on Environmental Catalysis (4th ICEC) Heidelberg, Germany, June 05 – 08, 2005.* 70, 461–469.
- M'Bra, I.C., García-Muñoz, P., Drogui, P., Keller, N., Trokourey, A., Robert, D., 2019a. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foams. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 368, 1–6.
- M'Bra, I.C., García-Muñoz, P., Drogui, P., Keller, N., Trokourey, A., Robert, D., 2019b. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foams. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 368, 1–6.
- Mesquita, I., Matos, L.C., Duarte, F., Maldonado-Hódar, F.J., Mendes, A., Madeira, L.M., 2012. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 237–238, 30–37.
- Mezni, A., Saber, N.B., Ibrahim, M.M., El-Kemary, M., Aldalbahi, A., Feng, P., Smiri, L.S., Altalhi, T., 2017. Facile synthesis of highly thermally stable TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *New J. Chem.* 41, 5021–5027.

- Millet, 1991. Oxygen and free radicals. *Bios* 23, pp67-70.
- Mitrano, D.M., Wick, P., Nowack, B., 2021. Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution. *Nat. Nanotechnol.* 16, 491–500.
- Mo, S.-D., Ching, W.Y., 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B* 51, 13023–13032.
- Mohamed, R.M., Ismail, A.A., Kadi, M.W., Bahnemann, D.W., 2018. A comparative study on mesoporous and commercial TiO<sub>2</sub> photocatalysts for photodegradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 367, 66–73.
- Monllor-Satoca, D., Gomez, R., Gonzalez-Hidalgo, M., Salvador, P., 2007. The “Direct-Indirect” model : An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catal. Today* 129, 247–255.
- Moore, C.J., 2008. Synthetic polymers in the marine environment : a rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 108, 131–139.
- Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Amiri, O., Abbasi, A., 2017. Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution. *J. Energy Chem.* 26, 17–23.
- Moulijn, J.A., Kreutzer, M.T., Nijhuis, T.A., Kapteijn, F., 2011. Monolithic catalysts and reactors : high precision with low energy consumption. *Adv. Catal.* 54, 249–327.
- Mukherjee, P.S., Ray, A.K., 1999. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chem. Eng. Technol.* 22, 253–260.
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Muscat, J., Swamy, V., Harrison, N.M., 2002. First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 65, 224112.
- Muthukumar, M., Sargunamani, D., Selvakumar, N., Rao, J.V., 2004. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. *Dyes Pigments* 2, 127–134.
- Ndounla, J., 2013. Disinfection of Drinking Water by Helio-Photocatalytic Process in Sahelian Zone : Chemical, Physical and Technological Aspects. *École Polytechnique Fédérale de LAUSANNE*, 173.
- Nelms, S.E., Barnett, J., Brownlow, A., Davison, N.J., Deaville, R., Galloway, T.S., Lindeque, P.K., Santillo, D., Godley, B.J., 2019. Microplastics in marine mammals stranded around the British coast: ubiquitous but transitory? *Sci. Rep.* 9, 1075.
- Ngom, S., Seydou, T., Thiam, M.B., Anastasie, M., 2012. Contamination des produits agricoles et de la nappe phréatique par les pesticides dans la zone des Niayes au Sénégal. *Synthèse Rev. Sci. Technol.* 25, 119–130.
- Nguyen, P., Pham, C., 2011. Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs. *Appl. Catal. Gen.* 391, 443–454.
- Niu, M., Pham-Huy, C., He, H., 2016. Core-shell nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers: a review. *Microchim. Acta* 183.
- Noval, V.E., Carriazo, J.G., Noval, V.E., Carriazo, J.G., 2019. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Core-shell Powders Synthesized from Industrially Processed Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Microparticles. *Mater. Res.* 22.
- Novelina, Y.M., Hudiyono, S., 2018. The effect of power supply variation in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized under solvothermal conditions using microwave. *AIP Conf. Proc.* 2023, 020062.

- Oakes, J., Gratton, P., 1998. Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 0, 1857–1864.
- Ochuma, Ij, Fishwick, R., Wood, J., Winterbottom, J., 2007. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B Environ.* 73, 259–268.
- Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M.P., Dung, L.Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weerts, S., McClurg, T., Burres, E., Smith, W., Van Velkenburg, M., Lang, J.S., Lang, R.C., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N., Thompson, R.C., 2009. International Pellet Watch : global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1437–1446.
- Okpala, C.O.R., Bono, G., Abdulkadir, A., Madumelu, C.U., 2015. Ozone (O<sub>3</sub>) Process Technology (OPT) : An Exploratory Brief of Minimal Ozone Discharge applied to Shrimp Product. *Energy Procedia* 75.
- Ollis, D.F., 2018. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. *Front. Chem.* 0.
- ONU, 2008. The 12 initial POPs under the Stockholm Convention [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx> (accessed 3.30.21).
- Ooms, J., Landman, H., Politiek, E.T., Van Bruggen, R., Joosten, E., 2015. Test to assess and prevent the emission of primary synthetic microparticles (primary microplastics).
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577–2641.
- P, R., V, M., S, P., Ma, A.S., 2009. Deposition and characterisation of TiO<sub>2</sub> coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors. *Appl. Catal. Gen.* 360, 154–162.
- Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D., Wang, C., 2020. Removal of microplastics from the environment. A review. *Environ. Chem. Lett.* 18, 807–828.
- Pang, Y.L., Lim, S., Ong, H.C., Chong, W.T., 2014. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts. *Appl. Catal. Gen.* 481, 127–142.
- Parsons, S., 2005. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.
- Petcharoen, K., Sirivat, A., 2012. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B* 177, 421–427.
- Petrovic, M., González Blanco, S., Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.
- Phuong, N.N., Zalouk-Vergnoux, A., Poirier, L., Kamari, A., Châtel, A., Mouneyrac, C., Lagarde, F., 2016. Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments ? *Environ. Pollut.* 211, 111–123.
- Pichat, P., 2013. Photocatalysis and Water Purification : From Fundamentals to Recent Applications. John Wiley & Sons.
- Pittura, L., Avio, C.G., Giuliani, M.E., d'Errico, G., Keiter, S.H., Cormier, B., Gorbi, S., Regoli, F., 2018. Microplastics as Vehicles of Environmental PAHs to Marine Organisms: Combined Chemical and Physical Hazards to the Mediterranean Mussels, *Mytilus galloprovincialis*. *Front. Mar. Sci.* 5.

- Plantard, G., Goetz, V., Correia, F., Cambon, J.P., 2011. Importance of a Medium's Structure on Photocatalysis: Using TiO<sub>2</sub>-Coated Foams. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells - Sol. ENERG MATER Sol. CELLS* 95, 2437–2442.
- Plantard, G., Janin, T., Goetz, V., Brosillon, S., 2012. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses : Efficiency of industrial photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 115–116, 38–44.
- Plastic additives initiative - ECHA, 2021. <https://echa.europa.eu/plastic-additives-initiative> [WWW Document]. URL <https://echa.europa.eu/plastic-additives-initiative> (accessed 1.26.22).
- Pozzo, R., Giombi, J., Baltanas, M., Cassano, A., 2000. Performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catal. Today - CATAL TODAY* 62, 175–187.
- Preethi, V., Kanmani, S., 2013. Photocatalytic hydrogen production. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 561–575.
- Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E.M., Malato, S., 2013. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 1521–1528.
- Pulgarin, C., Adler, N., Péringer, P., Comninellis, C., 1994. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28, 887–893.
- Ra, D., T, S., 2008. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO<sub>2</sub> catalyst for azo dye degradation. *Chem. Eng. J.* 144, 59–66.
- Rajan, A., Sahu, N.K., 2020. Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy. *J. Nanoparticle Res.* 22, 319.
- Rasheed, T., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Shah, S.Z.H., Hu, H., Zhang, X., Zhou, Y., 2018. TiO<sub>2</sub>/UV-assisted rhodamine B degradation: putative pathway and identification of intermediates by UPLC/MS. *Environ. Technol.* 39, 1533–1543.
- Ratti, M., Naddeo, J.J., Gripenburg, J.C., O'Malley, S.M., Bubb, D.M., Klein, E.A., 2017. Production of Metal Nanoparticles by Pulsed Laser-ablation in Liquids: A Tool for Studying the Antibacterial Properties of Nanoparticles. *JoVE J. Vis. Exp.* e55416.
- Raupp, G., Alexiadis, A., Hossain, M.M., Changrani, R., 2001. First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification. *Catal. Today* 69, 41–49.
- Reynaud, S., Aynard, A., Grassl, B., Gigault, J., 2022. Nanoplastics: From model materials to colloidal fate. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 57, 101528.
- Richardson, J., Peng, Y., Remue, D., 2000. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports. *Appl. Catal. Gen.* 204, 19–32.
- Rillig, M.C., Lehmann, A., Machado, A.A. de S., Yang, G., 2019. Microplastic effects on plants. *New Phytol.* 223, 1066–1070.
- Ritchie, H., Roser, M., 2018. Plastic Pollution. *Our World Data*.
- Robert, D., Piscopo, A., Weber, J., 2004. Selective solar photodegradation of organopollutant mixtures in water. *Sol. Energy - Sol. ENERG* 77.
- Rodrigues, J.M.M., Farinha, A.S.F., Lin, Z., Cavaleiro, J.A.S., Tome, A.C., Tome, J.P.C., 2021. Phthalocyanine-Functionalized Magnetic Silica Nanoparticles as Anion Chemosensors. *Sensors* 21, 1632.
- Roto, R., 2018. Surface Modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as Magnetic Adsorbents for Recovery of Precious Metals. *IntechOpen*.
- Rott, E., Kuch, B., Lange, C., Richter, P., Minke, R., 2018. Influence of Ammonium Ions, Organic Load and Flow Rate on the UV/Chlorine AOP Applied to Effluent of a

- Wastewater Treatment Plant at Pilot Scale. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 15, 1276.
- Rudakovskaya, P., Beloglazkina, E., Majouga, A.G., Klyachko, N., Kabanov, A.V., Zyk, N.V., 2015. Synthesis of magnetite-gold nanoparticles with core-shell structure. *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 70, 149–156.
- Ryu, C., Kim, M., Kim, B., 2003. Photodegradation of alachlor with the TiO<sub>2</sub> film immobilised on the glass tube in aqueous solution. *Chemosphere* 53, 765–771.
- Sahoo, J.K., Paikra, S.K., Mishra, M., Sahoo, H., 2019. Amine functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial activity and rapid removal of Congo red dye. *J. Mol. Liq.* 282, 428–440.
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., 2012. Electrochemical Techniques in Textile Processes and Wastewater Treatment. *Int. J. Photoenergy* 2012, e629103.
- Salamat, S., Younesi, H., Bahramifar, N., 2017. Synthesis of magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. *RSC Adv.* 7, 19391–19405.
- SAM, 2018. Microplastic pollution : The policy context [WWW Document]. *Eur. Comm. - Eur. Comm.* URL [https://ec.europa.eu/info/publications/microplastic-pollution-policy-context\\_en](https://ec.europa.eu/info/publications/microplastic-pollution-policy-context_en) (accessed 4.1.21).
- Samir Qourzal, Malika Tamimi, Ali Assabbane, Yhya Ait-Ichou, 2007. Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du b-naphtol en présence de TiO<sub>2</sub>. *C R Chim.* 10, 1187–1194.
- Sauer, M.L., Ollis, D.F., 1994. Acetone Oxidation in a Photocatalytic Monolith Reactor. *J. Catal.* 149, 81–91.
- Schaller, V., 1996. Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur. Ecole polytechnique fédérale de lausanne, suisse.
- Schönberger, W., Bartzsch, H., Schippel, S., Bachmann, T., 2016. Deposition of rutile TiO<sub>2</sub> films by pulsed and high power pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 6th International Conference on High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS 2015) 293, 16–20.
- Sclafani, A., Herrmann, J.M., 1996. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* 100, 13655–13661.
- Selloni, A., 2008. Crystal growth: Anatase shows its reactive side. *Nat. Mater.* 7.
- Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H., 1995. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 3, 247–255.
- Servos, M.R., Bennie, D.T., Burnison, B.K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S.A., Ternes, T.A., 2005. Distribution of estrogens, 17beta-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 336, 155–170.
- Seville, J.P.K., Clift, R., Withers, C.J., Keidel, W., 1989. Rigid ceramic media for filtering hot gases. *Filtr. Sep.* 26, 265–271.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics : A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26, 246–265.
- Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Sugano, Y., Tsukamoto, D., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Hirai, T., 2014. Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Photocatalyst Activated by Visible Light. *ACS Catal.* 4, 774–780.

- Singh, J., Sharma, S., Aanchal, Basu, S., 2019. Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 376, 32–42.
- Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.L., 2003. Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water : Implications for the Water Industry. *Environ. Eng. Sci.* 20, 449–469.
- Sokolov, A.E., Ivanova, O.S., Fedorov, A.S., Kovaleva, E.A., Vysotin, M.A., Lin, C.-R., Ovchinnikov, S.G., 2021. Why the Magnetite–Gold Core–Shell Nanoparticles Are Not Quite Good and How to Improve Them. *Phys. Solid State*.
- Soro, G., Koffi, N.M., Kone, B., Kouakou, Y.E., M’Bra, K.R., Soro, P.D., Soro, N., 2018. Utilisation de produits phytosanitaires dans le maraîchage autour du barrage d’alimentation en eau potable de la ville de Korhogo (nord de la Côte d’Ivoire) : risques pour la santé publique. *Environ. Risques Santé* 17, 155–163.
- Spanhel, L., Weller, H., Fojtik, A., Henglein, A., 1987. Photochemistry of semiconductor colloids. 17. Strong luminescing CdS and CdS-Ag<sub>2</sub>S particles. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 91, 88–94.
- Subrahmanyam, M., Boule, P., Kumari, V.D., Kumar, D.N., Sancelme, M., Rachel, A., 2008. Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. *Sol. Energy* 12, 1099–1106.
- Sun, H., 2016. Synthèse par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisation de revêtements d’oxydes conducteurs transparents à base de CuCrO<sub>2</sub> de structure délafossite. Université des technologies belfort-montbéliard, France.
- Sundararajan, M., Sailaja, V., John Kennedy, L., Judith Vijaya, J., 2017. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite : Kinetics and mechanism. *Ceram. Int.* 43, 540–548.
- Syberg, K., Khan, F.R., Selck, H., Palmqvist, A., Banta, G.T., Daley, J., Sano, L., Duhaime, M.B., 2015. Microplastics: addressing ecological risk through lessons learned. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 945–953.
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R., 2015. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 72, 1495–1504.
- Tanaka, K., Capule, M.F.V., Hisanaga, T., 1991. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.* 187, 73–76.
- Taranto, J., Frochot, D., Pichat, P., 2009. Photocatalytic air purification : Comparative efficacy and pressure drop of a TiO<sub>2</sub>-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4m<sup>3</sup> close-loop reactor. *Sep. Purif. Technol.* 67, 187–193.
- Teixeira, S., Mora, H., Blasse, L.-M., Martins, P.M., Carabineiro, S.A.C., Lanceros-Méndez, S., Kühn, K., Cuniberti, G., 2017. Photocatalytic degradation of recalcitrant micropollutants by reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 345, 27–35.
- Telegang, C.C., 2017. Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO<sub>2</sub> à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l’eau par voie solaire (Thèse). PERPIGNAN VIA DOMITIA, France.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* 304, 838–838.
- Tichonovas, M., Krugly, E., Jankunaite, D., Racys, V., Martuzevicius, D., 2017. Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24, 17584–17597.

- Tofa, T.S., Kunjali, K.L., Paul, S., Dutta, J., 2019. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environ. Chem. Lett.* 17, 1341–1346.
- Trainic, M., Flores, J.M., Pinkas, I., Pedrotti, M.L., Lombard, F., Bourdin, G., Gorsky, G., Boss, E., Rudich, Y., Vardi, A., Koren, I., 2020. Airborne microplastic particles detected in the remote marine atmosphere. *Commun. Earth Environ.* 1, 1–9.
- Traoré, Abou, Ahoussi, K.E., Aka, N., Traoré, Adama, Soro, N., 2015. Niveau de contamination par les pesticides des eaux des lagunes aghien et potou (sud-est de la côte d’ivoire). *Int. J. Pure App. Biosci.* 3, 11.
- Travers, T., 2018. Réalisation d’un montage de diffusion dynamique de la lumière. Université d’Anger, France.
- Tshaka, A., 2017. Synthesis of One-Dimensional TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Potentiostatic Anodisation.
- Van, A., Rochman, C.M., Flores, E.M., Hill, K.L., Vargas, E., Vargas, S.A., Hoh, E., 2012. Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere* 86, 258–263.
- Vaughan, R., Turner, S.D., Neil L., R., 2017. Microplastics in the sediments of a UK urban lake 229, 10–18.
- vensiland, P., 2003. Concept Design and Process Simulation Software for Water Treatment Applications.
- Vesilind, P.A. (Ed.), 2003. Wastewater Treatment Plant Design. Water Environment Federation.
- Vincenzo, V., Giuseppina, I., Luigi, R., Diana, S., 2017. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Food Dyes in Wastewater. *Curr. Org. Chem.* 21, 1068–1073.
- Vinu, R., Madras, G., 2008. Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1440–1449.
- Wagner, S., Schlummer, M., 2020. Legacy additives in a circular economy of plastics : Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures. *Resour. Conserv. Recycl.* 158, 104800. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104800>
- Wang, J., Peng, J., Tan, Z., Gao, Y., Zhan, Z., Chen, Q., Cai, L., 2017. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone : Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. *Chemosphere* 171, 248–258.
- Wang, L., Kaeppler, A., Fischer, D., Simmchen, J., 2019. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 32937–32944.
- Wang, P., Cheng, M., Zhang, Z., 2014. On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation. *J. Saudi Chem. Soc., SI : Nanomaterials for Energy and Environmental Applications* 18, 308–316.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* 388, 431–432.
- Wang, W., Ge, J., Yu, X., Li, H., 2020. Environmental fate and impacts of microplastics in soil ecosystems: Progress and perspective. *Sci. Total Environ.* 708, 134841.
- WHO, 2015. Progress on Sanitation and Drinking Water - 2015 Update and MDG Assessment, WHO/UNICEF.
- Widiyandari, H., Purwanto, A., Gunawan, V., Widyanto, S., 2018. Synthesis of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Fine particle by Flame Spray Pyrolysis (FSP) Method using Liquid Petroleum Gas (LPG) as Fuel. *Reaktor* 17, 226.

- Woodall, L.C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G.L.J., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A.D., Narayanaswamy, B.E., Thompson, R.C., 2014. The deep sea is a major sink for microplastic debris. *R. Soc. Open Sci.* 1, 140317.
- Wu, P., Huang, J., Zheng, Y.P., Yang, Y., Zhang, Y., He, F., Chen, H., Quan, G., Yan, J., Li, T., Gao, B., 2019. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184.
- Wu, S.-H., Wu, J.-L., Jia, S.-Y., Chang, Q.-W., Ren, H.-T., Liu, Y., 2013. Cobalt(II) phthalocyanine-sensitized hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  hierarchical nanostructures: Fabrication and enhanced photocatalytic properties. *Appl. Surf. Sci.* 287, 389–396.
- Xie, Y., Wu, Z., Wu, Q., Liu, M., Piao, L., 2014. Effect of different base structures on the performance of the hierarchical  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *Catal. Today, Recent Progresses in the Area of Photocatalysis Research* 225, 74–79.
- Xiong, F., 1990. Contribution to the study of ozonation of aquatic fulvic acids, Thesis, Université de Poitiers. Université de poitier, France.
- Yang, H., An, T., Li, G., Song, W., Cooper, W.J., Luo, H., Guo, X., 2010. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of  $\text{TiO}_2$  : a case of beta-blockers. *J. Hazard. Mater.* 179, 834–839.
- Yas, Y., 2013. Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotube de  $\text{TiO}_2$  modifié par  $\text{WO}_3$  et  $\text{ZnO}$ . Application à l'élimination de la Méthyléthylcétone et de l' $\text{H}_2\text{S}$  sous illumination UV-A et solaire. Université de Strasbourg, France.
- Yin, Z.F., Wu, L., Yang, H.G., Su, Y.H., 2013. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 4844–4858.
- Youn, H.C., Baral, S., Fendler, J.H., 1988. Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J. Phys. Chem.* 92, 6320–6327.
- Yu, X., Zhu, Y., 2016. Preparation of magnetic mesoporous silica nanoparticles as a multifunctional platform for potential drug delivery and hyperthermia. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17, 229–238.
- Zan, L., Fa, W., Wang, S., 2006. Novel Photodegradable Low-Density Polyethylene– $\text{TiO}_2$  Nanocomposite Film. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1681–1685.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *J. Water Sci.* 22, 31.
- Zazou, H., 2015. Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) (These de doctorat). Paris Est.
- Zhang, C., Li, Y., Wang, C., Niu, L., Cai, W., 2016. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 1–59.
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J., 2014. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20382–20386.
- Zhang, R., Li, Y., Zhang, A.L., Wang, Y., Molina, M.J., 2020. Identifying airborne transmission as the dominant route for the spread of COVID-19. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 14857–14863.
- Zhang, Y.-X., Yu, X.-Y., Jin, Z., Jia, Y., Xu, W.-H., Luo, T., Zhu, B.-J., Liu, J.-H., Huang, X.-J., 2011. Ultra high adsorption capacity of fried egg jellyfish-like  $\gamma\text{-AlOOH}(\text{Boehmite})@ \text{SiO}_2/ \text{Fe}_3\text{O}_4$  porous magnetic microspheres for aqueous  $\text{Pb}(\text{II})$  removal. *J. Mater. Chem.* 21, 16550–16557.



- Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., Shi, L., Zhu, Y., 2008. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under solar light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 254, 1825–1829.
- Zhou, S., Sun, W., Zhai, Y., 2018. Amphiphilic block copolymer NPs obtained by coupling ricinoleic acid/sebacic acids and mPEG: Synthesis, characterization, and controlled release of paclitaxel. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 29, 2201–2217.
- Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., Wu, Y., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub> particles. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.11.010>
- Zidane, F., Qassid, F., El Basri, S., Bensaid, J., Drogui, P., Blais, J.-F., 2012. Décoloration des effluents par des structures adsorbantes générées par électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium et de fer. *Rev. Sci. L'eau J. Water Sci.* 25, 33–47.
- Zongo, I., 2009. Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie (These de doctorat). Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Zoumenou, B., Aina, M., Agbohessi, P., Toko, I., Scippo, M.-L., 2015. Effets toxicologiques et méthodes d'analyse de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride utilisés dans la protection phytosanitaire du cotonnier au Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 9, 2184.

## **ANNEXES**

**Annexe 1 : Conditions opératoires pour la préparation des gammes étalons des suspensions de PS1**

Solution (Gamme base)	PS 140 nm (C <sub>0COT</sub> = 4 mg/L) ( $\mu$ L)	Eau Déminéralisée ( $\mu$ L)	Carbone organique total (mg/L)	Solution gamme (Haute)	PS 140 nm (C <sub>0COT</sub> = 20 mg/L) ( $\mu$ L)	Eau Déminéralisée ( $\mu$ L)	Carbone organique total (mg/L)
0	0	1000	0				
1	100	900	0,4	1	200	800	4
2	200	800	0,8	2	400	600	8
3	400	600	1,6	3	600	400	12
4	600	400	2,4	4	800	200	16
5	800	200	3,6	5	1000	0	20
6	1000	0	4				

**Annexe 2 : Constantes de dégradation et de minéralisation des différents colorants**

Colorants	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>TOC</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Orange II</b>	0,05	0,98	0,0209	0,97
<b>Rhodamine B</b>	0,038	0,98	0,0111	0,99
<b>Bleu méthylène</b>	0,035	0,99	0,0063	0,99

**Annexe 3 : Gamme haute de la courbe d'étalonnage du trimère de styrène**

Solution	Carbone organique total (mg/L)	Aire
G1H	4	1531448
G2H	8	2065372
G3H	12	3243504
G4H	16	5953906
G5H	20	7296090

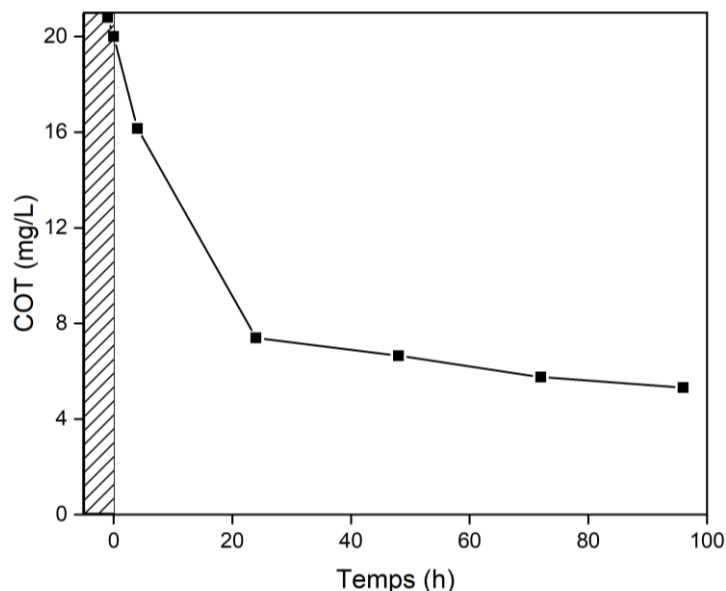
**Annexe 4 : Analyse de la variance pour la droite de calibrage**

<b>a</b>	859609,2913	-306610,5424	<b>b</b>
<b>Sa</b>	97537,07308	268607,9616	<b>Sb</b>
<b>r<sup>2</sup></b>	0,989490998	369303,7479	<b>Sr</b>
<b>F1</b>	77,67169166	8	<b>ddl</b>
<b>SR<sup>2</sup></b>	1,05933E+13	1,09108E+11	<b>Somme carré résidus</b>

**Annexe 5 : Calcul des concentrations résiduelles de PS1**

<b>Temps (h)</b>	<b>Aire</b>		<b>Moyenne</b>	<b>SD</b>	<b>CV %</b>	<b>COT (mg/L)</b>
<b>0,00</b>	7547882,00	7919100,00	7733491,00	262490,77	3,39	19,05
<b>24,00</b>	2493552,00	2383892,00	2438722,00	77541,33	3,18	7,72
<b>48,00</b>	891294,00	848556,00	869925,00	30220,33	3,47	4,10
<b>72,00</b>	212434	203015	207724,5	6660,23877	3,20	1.19
<b>96,00</b>	18434	19356	18895	651,952	3,45	0,75

## Annexe 6 : Cinétique de minéralisation des NBs-PS2 en batch avec les mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC



## Annexe 7 : Communication orale et posters

1- **Paul Henri Allé, Guy Fanou, Kopoin Adouby, Didier Robert**, *utilisation des mousses TiO<sub>2</sub>/β-SiC pour l'élimination de la rhodamine B par photocatalyse*, 12 au 13 Avril 2018, 1<sup>ère</sup> édition des Journées scientifiques du DFR Génie chimique et Agro-Alimentaire (GCAA), à l'INP-HB (yamoussoukro)

2- **Paul Henri Allé, Guy Fanou, Kopoin Adouby, Didier Robert**, *Photo-dégradation de la Rhodamine B à partir de TiO<sub>2</sub> déposé sur les mousses de carbure de silicium*, 14-17 août 2018 à Lomé (Togo), 19<sup>ième</sup> Journées Annuelles de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM 2018),

3- **Paul Henri Allé, Guy Fanou, Kopoin Adouby, Didier Robert**, *Removal of organic compounds in industrial wastewater by solar photocatalysis*, June 9– 15, 2019, Exceed-Swindon Summer School on Solid waste and wastewater management in developing countries: challenges and perspectives, Lomé, (Togo).

4- **Paul Henri Allé, Guy Fanou, Kopoin Adouby, Didier Robert**, *Elimination de la rhodamine B à partir des mousses TiO<sub>2</sub>@β-SiC*, 03 au 06 Juillet 2018, 4<sup>ième</sup> édition Doctoriales EDP de INP-HB, (Yamoussoukro)

5- **Paul Henri Allé, Patricia Garcia-Muñoz, Kopoin Adouby, Nicolas Keller**, minéralisation des nanoplastique à partir des mousses TiO<sub>2</sub>@β-SiC, 30 juillet 2020, 6<sup>ième</sup> édition Doctoriales EDP de INP-HB, (Yamoussoukro)

6- **Paul Henri Allé, Patricia Garcia-Muñoz, Kopoin Adouby, Nicolas Keller**, *Minéralisation des nanobilles de plastique par photocatalyse à partir des mousses P25-TiO<sub>2</sub>/β-SiC sous UV-A*, 6 novembre 2020, 1er symposium virtuel de l'Est du Canada sur la qualité de l'eau, (canada)

7- **Paul Henri Allé, Patricia Garcia-Muñoz, Kopoin Adouby, Nicolas Keller**, *Elimination of nanoplastics from water by photcatalytic process: a preliminary study*, 23-27 novembre 2020, International conference, fate and impacts of microplastics: knowledge and responsibilities (poster) (France)

8- **Paul Henri Allé, Patricia Garcia-Muñoz, Kopoin Adouby, Nicolas Keller, Didier Robert**, *Mineralisation of nanoplastic nanobeads by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*, 9<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> december 2020, the PHOTOPUR-Online Symposium (france)

9- **Paul Henri Allé, Patricia Garcia-Muñoz, Kopoin Adouby, Nicolas Keller, Didier Robert** *Élimination des nanoplastiques de l'eau par un procédé photocatalytique : une étude préliminaire*, 1 au 04 Juin 2021, 7<sup>ième</sup> édition Doctoriales EDP de INP-HB, (Yamoussoukro)

#### **Annexe 8 : Publications**

1- **Allé Paul Henri**., Fanou, G.D., Robert, D., Adouby, K., Drogui, P., 2020. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye with TiO<sub>2</sub> immobilized on SiC foam using full factorial design. Appl Water Sci 10, 207. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01282-4>

2- **Allé Paul Henri**., Garcia-Muñoz, P., Adouby, K., Keller, N., Robert, D., 2021. Efficient photocatalytic mineralization of polymethylmethacrylate and polystyrene nanoplastics by TiO<sub>2</sub>/β-SiC alveolar foams. Environ Chem Lett 19, 1803–1808. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01099-2>

3- Garcia-Muñoz, P., **Allé Paul Henri**., Bertoloni, C., Dziula, M., Keller, N., Robert, D., Torres, A., Hernandez, M., Martinez, J., Fresno, F., 2021. Photocatalytic degradation of polystyrène nanoplastics in water. A methodological study. J. Environ. Chem. Eng. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108195>