

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie  
Département de génie des procédés

## THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologies Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par

**Benkhenouche-Bouchene Hayette**

Etude expérimentale et modélisation de procédés de traitements biologiques/chimiques  
des effluents liquides

Soutenue le : 11/05/2022

Devant le Jury composé de :

<b>Mme Hayet Belkacemi</b>	Professeur	Université de Bejaia	Présidente
<b>Mme Aicha Zebboudj</b>	Professeur	Université de Bejaia	Examinatrice
<b>Mme Amel Boudjemaa</b>	Directrice de recherche	CRAPC de Tipaza	Examinatrice
<b>Mme Stephanie Lambert</b>	Professeur	Université de Liège	Examinatrice
<b>Mme Saliha Bourouina</b>	Professeur	Université de Bejaia	Rapportrice
<b>Mme Nacera Idres</b>	MC-B	Université de Bejaia	Invitée

Année Universitaire : 2021-2022

## **Remerciements**

Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche. Qu'il me soit plus particulièrement permis de dire toute ma reconnaissance à ceux qui se sont déplacés pour participer à ce jury.

Je tiens à remercier Madame Saliha Bourouina Bacha d'avoir accepté la charge de cette thèse, pour ses conseils qui ont été décisifs pour l'orientation de mon travail.

Comme je tiens à remercier aussi toute l'équipe du centre de recherche en analyses physico-chimique (CRAPC) de Tipaza/Bousmail, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon encontre durant mon stage pratique pour la première partie de cette thèse, et leur aide précieuse, en l'occurrence le Directeur Bachari khaldoune et plus particulièrement, le Dr Adh'ya-eddine Hamitouche et le Dr Amel Boudjema, Directeurs de Recherche de la division chimie de l'environnement du CRAPC.

Mes remerciements vont aussi à madame Idress-Imadalou Nacera pour son accueil chaleureux au laboratoire de microbiologie de la faculté de science de la nature et de la vie.

Je tiens à remercier l'Université de Liège pour m'avoir permis de réaliser ma formation résidentielle à l'étranger au titre de l'année universitaire 2019-2020 au sein de son organisation. L'accueil qui m'a été réservé par les responsables du Department of Chemical Engineering, l'intérêt accordé au projet et le soutien qui m'a été apporté tout au long de cette année académique ont été des facteurs clés dans l'élaboration, la mise en œuvre et la réussite de ce travail.

Plus particulièrement, je souhaite remercier vivement le Prof. Dr. Stéphanie Lambert-Jamouille, Maître de recherchesFRS-FNRS et professeur associé, et responsable de ce travail pour son accueil chaleureux, sa disponibilité, ses conseils judicieux et pour toutes les informations qu'elle m'a transmises au cours de ce travail.

De plus, je désire formuler ma reconnaissance envers le Dr. Ir. Julien Mahy de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, pour les mesures de spectroscopie UV/Visible en réflectance diffuse et pour les résultats des spectroscopies photoélectronique X. Je lui adresse

## Remerciements

egalement mes remerciements pour son implication, son encadrement, ses conseils avisés et sa disponibilité.

Par la même occasion, je tiens à exprimer ma gratitude envers le Prof. Bénédicte Vertruyen ainsi que les membres du laboratoire LCIS-GreenMAT de l'Université de Liège pour les analyses de diffraction des rayons X. Un tout grand merci au Dr. Catherine Henrist ainsi qu'à l'équipe du laboratoire CESAM de l'Université de Liège pour la mise à disposition du microscope électronique en transmission et le temps consacré à la prise des différents clichés.

Un tout grand merci à l'ensemble des membres du Department of Chemical Engineering et à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de formation résidentielle à l'étranger.

Je tiens à remercier vivement toute personne ayant contribué à la réalisation de cette thèse. Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille.

**Dédicaces**

Je dédie ce modeste travail à mon père BOUCHENE Kaci et à ma mère BENHACINE Malika, à qui les mots ne peuvent jamais exprimer ma reconnaissance, mon respect et ma fierté de vous avoir eu à mes cotés tout au long de ma vie. Merci mes chers parents.

Ce travail n'aurait pas vu la lumière sans le soutien de ma famille frères et sœurs alors je vous le dédie avec un grand merci aussi.

J'exprime mes sentiments de reconnaissance à mon cher mari qui a été à mes côtés minute après minute pendant la réalisation de cette thèse, pour avoir été toujours l'appui moral aux moments difficiles et l'encouragement aux moments de faiblesse.

De plus, je désire formuler vivement ma gratitude à ma belle-mère et belle-soeur qui m'ont soutenue pour la finalisation de ce travail.

Et à la fin je n'oublie pas mes chères amies, Bahdja, Wrida, Sihem, Taous, Sabrin et toutes les autres que je n'ai pas citées, je les remercie de tout coeur, ainsi que toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à ce travail.

***Ryma...***

Remerciements

Dédicaces

Listes des tableaux

Liste des figures

Abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Procédés de biodegradation des composés phénoliques .....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Les composés phénoliques.....	3
I.3. Biodégradation du phénol.....	5
I.3.1. Les microorganismes adaptés dans la biodégradation du phénol.....	6
I.3.2. Mécanisme de biodégradation des composés phénoliques .....	6
I.4. Les modèles de croissance bactérienne .....	7
I.4.1. Courbe de croissance .....	7
I.4.2. Modélisation de la cinétique: .....	8
I.4.3. Les modèles de croissance en microbiologie prévisionnelle : .....	10
a- Modèles empiriques et modèles mécanistes .....	10
b- Les modèles primaires : .....	11
c- Les modèles secondaires : .....	13
d- Les modèles tertiaires :.....	14
I.5. Conclusion : .....	14

II.1. Introduction .....	15
II.2. Définition de la photocatalyse .....	16
II.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse .....	17
II.4. Les nanomatériaux et le dioxyde de titane: .....	18
II.4.1. Les formes de TiO <sub>2</sub> .....	19
II.4.2. Le Procédé Sol-Gel .....	20
II.4.3. Le dopage de TiO <sub>2</sub> .....	21
II.5. Caractérisation des échantillons.....	22
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	22
a- Méthodologie.....	22
b- Analyses .....	23
II.5.2. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (BET) .....	25
a- Méthodologie.....	25
b- Isotherme BET .....	26
II.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	28
II.5.4. Spectroscopie UV/Visible en réflectance diffuse .....	29
II.5.5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS) .....	31
II.5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	33
II.5.7. Spectroscopie de photoluminescence (PL) .....	34
II.5.8. Dosage par spectroscopie d'émission au plasma (ICP).....	35
II.5.9. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	35
II.6. Conclusion.....	35

III.1. Introduction .....	37
III.2. Principe .....	38
III.3. Vocabulaire des plans d'expériences .....	39
III.3.1. Le facteur .....	39
a- Définition .....	39
b- Domaine de variation .....	39
c- Domaine expérimental .....	40
d- Types de facteurs .....	40
III.3.2. Réponse: .....	41
a- Définition .....	41
b- Surface de réponse .....	41
III.3.3. Effets principaux et d'interaction.....	41
a- Effet d'un facteur : .....	41
b- Effet d'interaction : .....	42
III.3.4. Variables codées .....	42
a- Coordonnées centrées réduites .....	42
b- Formule de passage.....	43
III.3.5. Matrice des expériences .....	43
III.4. Les types des plans d'expériences .....	44
III.4.1. Les plans factoriels à 2 niveaux.....	44
a- Les plans factoriels complets .....	44
b- Les plans fractionnaires à deux niveaux .....	45

III.4.2. Plans de modélisation.....	45
III.5. Les logiciels exploités en planification des expériences.....	46
III.6. Les outils statistiques d'analyse .....	47
III.6.1. Analyse de la variance.....	47
III.6.2. La p-valeur.....	49
a- Modèle :.....	49
b- Facteurs, interactions et groupes de termes : .....	50
c- Inadéquation ou manque d'ajustement (LOF) : .....	50
III.6.3. Les coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2_{\text{ajusté}}$ ) : .....	51
III.6.4. Test de Student [175] .....	51
a- Cas où chaque essai est répété m fois : .....	51
b- Cas où l'essai au centre est répété No fois .....	52
III.7. La validation du modèle.....	53
III.7.1. Recherche de biais du modèle .....	53
III.7.2. Signification de la régression.....	54
III.8. Conclusion.....	54
IV.1. Partie microbiologique.....	55
IV.1.1. Méthodes analytiques pour le dosage du phénol.....	55
IV.1.2. Planification des expériences .....	55
IV.1.3. Méthodologie expérimentale.....	56
a- Essais de dégradation.....	56
b- Identification de la souche bactérienne .....	57



c- Exécution des essais.....	58
IV.2. Partie photocatalytique .....	59
IV.2.1. Synthèse des échantillons.....	59
a- TiO <sub>2</sub> pur.....	59
b- Synthèse de la poudre d'urée-TiO <sub>2</sub> .....	60
c- Synthèse de poudre dopée à la triéthylamine-TiO <sub>2</sub> .....	60
d- Synthèse de poudre de Zr/TiO <sub>2</sub> .....	60
e- Synthèse de poudre co-dopée urée/Zr/TiO <sub>2</sub> .....	60
f- Synthèse de poudre co-dopée triéthylamine/Zr/TiO <sub>2</sub> .....	61
IV.2.2. Tests photocatalytiques.....	61
a- Dispositif expérimental.....	61
b- Protocole de test .....	62
V.1. Partie microbiologique .....	65
V.1.1. Identification de la biomasse .....	65
V.1.2. Modèles primaires pour la cinétique de croissance .....	66
V.1.3. Modèle secondaire (plan composite centré isovariant par rotation) .....	68
V.1.4. Analyse statistique des modèles .....	70
V.1.6. Résultats des simulations .....	73
a- Effets principaux.....	73
b- Effets d'interaction entre les paramètres .....	74
V.1.6. Optimisation des paramètres de croissance .....	76
V.1.7 Rendement de la biodégradation .....	79

a- Equation et Validation du modèle .....	79
a. Exploitation du modèle .....	81
V.1.8. Effet des grandes concentrations en phénol .....	83
a- Sur la croissance bactérienne et le rendement de biodégradation .....	83
b- Sur le temps de latence .....	84
V.1.9. Conclusion.....	85
V.2. Partie de la photocatalyse .....	87
V.2.1. Observations macroscopiques des échantillons.....	87
V.2.2. Structure cristalline .....	88
V.2.3. Texture poreuse.....	93
V.2.4. Microscopie électronique en transmission .....	96
V.2.5. Propriétés optiques et électroniques.....	97
V.2.6. Composition et liaisons chimiques .....	98
a- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	98
b- Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	100
c- Analyses de spectroscopie photoélectronique X .....	101
V.2.7. Analyse de photoluminescence.....	104
V.2.8. Activité photocatalytique .....	105
a- Activité photocatalytique sous lumière UV-visible.....	106
b- Activité photocatalytique sous lumière visible .....	107
V.2.9. Recyclabilité en lumière visible.....	109
Conclusion générale .....	111

Références bibliographiques

Annexes

# Liste des tableaux

**Listes des tableaux**

Tableau I.1. Classification des composés phénoliques .....	4
Tableau I.2. Modèles cinétique de croissance en absence ou en présence de l'inhibition par le substrat.....	9
Tableau III.1. Matrice d'expériences.....	43
Tableau III.2. Principaux logiciels de plans d'expériences.....	47
Tableau III.3. La « table » ANOVA.....	49
Tableau V.1. Analyse de la variance pour les modèles primaires de Gompertz et Baranyi.....	67
Tableau V.2. L'intervalles de variation des paramètres opératoires .....	69
Tableau V.3. Matrice d'expériences avec facteurs codés et non codés .....	69
Tableau V.4. Coefficients estimés (unités codées) et leurs P-Value.....	70
Tableau V.5. Analyse de la variance pour les modèles secondaires .....	72
Tableau V.6. . Coefficients estimés (unités codées) et leurs P-Value.....	80
Tableau V.7. Analyse de la variance pour le rendement de dégradation Y(mg/h) .....	81
Tableau V.8. Travaux récents sur la biodégradation de grande concentration de phénol .....	85
Tableau V.9. Analyse quantitative par DRX de la cristallinité et de la teneur en dopant des échantillons .....	92
Tableau V.10. Propriétés texturales et optiques des photocatalyseurs à base de TiO <sub>2</sub> .....	95
Tableau V.11. Rapports molaires des dopants dans les échantillons à base de TiO <sub>2</sub> .....	103

# Liste des figures

**Liste des figures**

Figure I.1. Structure moléculaire du phénol .....	5
Figure I.2. Courbe de croissance bactérienne ou logarithme du nombre de cellules en fonction du temps.....	8
Figure II.1. Représentation explicative du mécanisme photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	18
Figure II.2. Structures cristallographiques du TiO <sub>2</sub> : anatase (a), rutile (b), brookite (c).....	20
Figure II.3. Réflexion des rayons X par un cristal constitué de plans réticulaires espacés d'une distance d .....	23
Figure II.4. Diffractogrammes caractéristiques des phases cristallines de TiO <sub>2</sub> brookite, anatase et rutile.....	24
Figure II.5. Types d'interactions des électrons avec la matière .....	29
Figure II.6. Principe de base de la spectroscopie UV/Visible en réflectance diffuse.....	30
Figure II.7. Processus de photoémission.....	31
Figure II.8. Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	33
Figure III.1. Domaine de variation du facteur .....	40
Figure III.2. Effet d'un facteur.....	42
Figure III.3. Représentation graphique d'une interaction.....	42
Figure III.4. Différents types d'écarts .....	48
Figure IV.1. Résumé graphique des essais de biodégradation du phénol.....	56
Figure IV.2. Montage ayant servi pour la synthèse de TiO <sub>2</sub> pur.....	59
Figure IV.3. Dispositif expérimental.....	61
Figure IV.4. Courbe d'absorbance de référence de la solution de 4-nitrophénol (10 <sup>-4</sup> M).....	62
Figure IV.5. Emplacement des échantillons lors des tests photocatalytiques.....	63
Figure V.1. Empreintes digitales spectrales obtenues à partir de la bactérie isolée par rapport au spectre d'E. coli. La matrice utilisée est HCCA .....	65
Figure V.2. Courbe de croissance d'E. coli à T= 30°C, [phénol] <sub>0</sub> = 125 mg/L, [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1g/L, pH=7, vitesse d'agitation= 150tr/min, DO : densité optique. ....	66

Figure V.3. Valeurs prédites par les modèles secondaires en fonction des valeurs expérimentales pour la densité optique maximale, DO <sub>max</sub> (a), le taux de croissance spécifique maximal d'E. coli, $\mu_{max}$ (b), le temps de latence lag time $\lambda$ (c). ....	71
Figure V.4. Représentation des effets principaux sur le temps de retard $\lambda$ (h), le taux maximal spécifique de croissance $\mu_{max}$ (h-1), et la densité optique maximale DO <sub>max</sub> .....	74
Figure V.5. Diagramme des effets d'interaction pour les trois réponses .....	76
Figure V.6. Les courbes de contour pour les trois réponses .....	78
Figure V.7. Valeurs prédites du rendement de la biodégradation en fonction des valeurs mesurées.....	79
Figure V.8. Représentation des effets principaux sur le rendement de biodégradation Y (mg/h) .....	81
Figure V.9. Diagramme des effets d'interaction entre les facteurs.....	82
Figure V.10. Courbes de contour de Y (mg/h) .....	83
Figure V.11. Effet des grandes concentrations en phénol sur la croissance bactérienne et le rendement de biodégradation .....	84
Figure V.12. Effet de la concentration initiale en phénol sur le temps de latence lag time .....	84
Figure V.13. Sols de : (a) TiO <sub>2</sub> pur (à gauche) et (b) de TiO <sub>2</sub> dopé à l'azote (à droite) .....	88
Figure V.14. Echantillons synthétisés 1 : TiO <sub>2</sub> pure, 2 :P25, 3 :TiO <sub>2</sub> /U4, 4 :TiO <sub>2</sub> /N42, 5 :TiO <sub>2</sub> /Zr0.7, 6 : TiO <sub>2</sub> /Zr1.4, 7 :TiO <sub>2</sub> /Zr2 ,8 :TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, 9 : TiO <sub>2</sub> /U4/Zr0.7 ,10 :TiO <sub>2</sub> /U4/Zr1.4, 11 : TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2,12 : TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, 13 : TiO <sub>2</sub> /N42/Zr0.7, 14 : TiO <sub>2</sub> /N42/Zr1.4, 15 : TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2, 16 : TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2. ....	88
Figure V.15. Diffractogramme des échantillons de : (♦)TiO <sub>2</sub> pur, (A) Anatase, (B) Brookite.....	90
Figure V.16. Diffractogramme des échantillons de : (♦) pure TiO <sub>2</sub> , (▲) TiO <sub>2</sub> /U4, (×) TiO <sub>2</sub> /N42, (A) Anatase, (B) Brookite.....	91
Figure V.17. Diffractogramme des échantillons de :(♦) pure TiO <sub>2</sub> , (■) TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, (▲) TiO <sub>2</sub> /U4, (×) TiO <sub>2</sub> /N42, (●) TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, (*) TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8. (A) anatase et (B) brookite. ....	92
Figure V.18 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons des poudres de TiO <sub>2</sub> dopées et co dopées. ....	95



Figure V.19. Images de microscope électronique en transmission des échantillons : (A) : TiO <sub>2</sub> /N42, (B) : TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8, (C) : TiO <sub>2</sub> /Zr2.8 , (D) : TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8 .....	98
Figure V.20. Spectres de réflectance diffuse UV/Visible des échantillons : pure TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, TiO <sub>2</sub> /U4, TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, TiO <sub>2</sub> /N42, TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8 (légende sur la figure) ....	98
Figure V.21 Spectres FTIR des échantillons : (-) P25; (♦) pure TiO <sub>2</sub> , (■) TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, (▲) TiO <sub>2</sub> /U4, (●) TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, (×) TiO <sub>2</sub> /N42, (*) TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8 .....	101
Figure V.22. Analyse thermogravimétrique de : (♦) TiO <sub>2</sub> pur, (■) TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, (▲) TiO <sub>2</sub> /U4, (●) TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, (×) TiO <sub>2</sub> /N42, (*) TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8. ....	102
Figure V.23. Spectres XPS d'échantillons de TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8 purs : (a) région Ti 2p, (b) région O 1s, (c) région N 1s et (d) région Zr 3d .....	103
Figure V.24. Spectres de photoluminescence (source d'excitation : 410 nm) des échantillons Evonik P25, TiO <sub>2</sub> pur, TiO <sub>2</sub> /Zr2.8, TiO <sub>2</sub> /U4, TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8, TiO <sub>2</sub> /N42, et TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8. b) Spectres de photoluminescence (source d'excitation : 325 nm.....	106
Figure V.26. Pourcentage de dégradation du PNP pour tous les échantillons sous lumière visible après 24 h d'éclairage .....	108
Figure V.27. Pourcentages moyens de dégradation du PNP sous lumière visible après 96 h d'éclairage (3 expériences de recyclage.....	109

# **Nomenclature**

**Abréviations :**

**ANOVA** : L'Analyse de la Variance

**ATSDR** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry ou Agence pour le registre des substances toxiques et des maladies

**BASF** : Badische Anilinund Soda- Fabriken

**BC** : Bande de Conduction

**BET** : Brunauer, Emmet et Teller

**BV** : Bande de valence

**CCRD: Central Composite Rotatable Design** ou plan composite centré isovariant par rotation

**DR** : Dubinin-Raduskevitch

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DO<sub>max</sub>** : La densité optique maximale

**e<sup>-</sup>** :Electron négatif

**gap** : Bande interdite

**h<sup>+</sup>** : Trou positif

**IsoP** : Isopropanol

**OH** : Radical hydroxyle

**LOF** : Lack of fit ou manque d'ajustement

**MALDI-TOF** : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time

**N: Azote**

**p-value** : ou p valeur, Valeur de la probabilité por un degré de confiance donné

**P25** : Poudre commerciale de TiO<sub>2</sub> Evonik

**PNP** : p nitrophénol

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée

**POP** : Polluants organiques persistants

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane

**TOF** : Temps de vol

**TTIP** : Tétraisopropoxyde de titane

**Urée/Zr/TiO<sub>2</sub>** : TiO<sub>2</sub> dopé au précurseur de zirconium et à l'urée comme source d'azote

**USEPA** : L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis

**Zr** : Zirconium

**Zr-TiO<sub>2</sub>** : TiO<sub>2</sub> dopé au précurseur de zirconium

Symboles:

$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$ : Concentration initiale en sulfate d'ammonium (source d'azote)	mg/L
$[\text{phénol}]_0$ : Concentration initiale en phénol (source de carbone)	mg/L
$R^2$ : Coefficient de détermination	
$R^2_{\text{ajusté}}$ : Coefficient de détermination ajusté	
<b>redox</b> : Relatif à la réaction d'oxydo-réduction	
$S_{\text{reg}}^2$ : Variance de régression	
$S_{\text{rés}}^2$ : Variance résiduelle	
$S_{\text{repr}}^2$ : Variance des mesures (ou de reproductibilité)	
<b>y</b> : Réponse ou variable de sortie	
$y_{X/S}$ : Rendement en biomasse	g/g
<b>Y</b> : Rendement de biodégradation du phénol	mg/h
$Z_j^0$ : Valeur au centre du domaine exprimée en unité courante	
$Z_j^{\text{max}}$ : Valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j	
$Z_j^{\text{min}}$ : Valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j	

Symboles grecs

$\mu$ : Taux de croissance	$\text{h}^{-1}$
$\lambda$ : Le temps de latence (lag time)	h
$\Delta Z_j$ : Le pas de variation du paramètre j	

Indices et exposants

**max**: maximum

**min**: minimum

**j**: relatif au paramètre étudié

**o**: relatif au entre du domaine

**repr**: relatif à la reproductibilité des essais

**rés**: relatif aux résidus (statistiques)

**reg**: relatif à la régression

# **Introduction générale**

Le développement technologique et la forte croissance démographique ont engendré la pollution de l'eau avec des effets négatifs sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Les principaux polluants des eaux sont souvent les composés aromatiques et chlorés, les pesticides, les métaux lourds et les hydrocarbures [1].

Dans la perspective de lutter contre ce fléau, les normes de rejets évoluent régulièrement vers des contraintes de plus en plus sévères. La réglementation algérienne (conformément au décret exécutif n° 09-209 du 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation des rejets des eaux usées non domestiques dans un réseau public d'assainissement ou une station d'épuration), a fixé la teneur maximale en phénol à 1 mg/L. Par ailleurs, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006, définissant les valeurs limites des rejets des effluents liquides industriels, a fixé à 0,3 mg/L la valeur maximale [2,3]. Concernant l'eau potable, l'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne recommandent quant à elles une teneur de 1 et 0,5 µg/L respectivement. De plus, l'agence américaine de protection de l'environnement (Environmental Protection Agency (US EPA) a classé le phénol sur la liste des polluants prioritaires.

Les méthodes de traitement biologique des eaux usées sont couramment utilisées en amont et ou en aval des techniques physiques ou physico chimiques [4,5].

Ces procédés biologiques sont plus attrayants car ils sont économiques et respectueux de l'environnement [6-9]. Divers microorganismes (bactéries, champignons, levures et microalgues) sont employés à cet effet [10, 11]. En aval des procédés biologiques, quand subsistent des molécules récalcitrantes, des traitements secondaires sont mis en œuvre comme les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont parmi les procédés les plus efficaces pour la minéralisation totale des composés organiques [12-14]. Leur intérêt réside dans leur capacité à dégrader presque toutes les molécules organiques, en réagissant avec les doubles liaisons ( $-C=C-$ ) et en attaquant les cycles aromatiques, constituants majeurs des polluants réfractaires. La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé prometteur en raison de sa capacité à dégrader un grand nombre de molécules organiques, de son faible coût et de son application polyvalente dans le domaine de la lutte contre la pollution [13,15], Cette technique basée sur l'utilisation d'un catalyseur et d'un flux lumineux, permet de générer des espèces très réactives, conduisant dans le meilleur des cas, à la minéralisation complète des molécules organiques ( $CO_2$  et  $H_2O$ ) [16,17]. Le photocatalyseur le plus couramment utilisé

est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) utilisé seul ou modifié par d'autres matériaux lui assurant une meilleure réactivité.

Cette thèse se veut une approche systématique tant expérimentale que théorique de l'étude de procédés de traitement biologique/ chimiques des eaux contenant ces substances polluantes.

Ce manuscrit comporte deux parties réalisées chacune indépendamment l'une de l'autre mais concernant toutes les deux la dégradation de polluants phénoliques en solution aqueuse dans un réacteur batch. Le phénol et le p nitrophenol (PNP) ont été choisis comme molécules modèles à cause de leur omniprésence dans les eaux.

La première partie concerne le développement d'un procédé de biodégradation du phénol par une souche de bactéries préalablement sélectionnée. Des modèles primaires couramment utilisés en micro biologie sont appliqués aux données dynamiques des mesures obtenues en réacteur batch. Afin de mettre en évidence les relations entre les paramètres de la cinétique microbienne et les conditions opératoires sous lesquelles sont réalisés les essais, les plans des expériences constituent la meilleure méthodologie à suivre. En effet, en plus d'être simples, efficaces et statistiquement fiables, les modèles ainsi élaborés permettent de sélectionner les facteurs les plus significatifs influençant le processus de biodégradation et par la suite d'optimiser les conditions opératoires menant aux meilleures réponses.

La deuxième partie est consacrée à la mise en œuvre d'un nouveau catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  et de son utilisation pour la photo dégradation du p-nitrophenol (PNP). Ce photocatalyseur, préparé par un procédé de peptisation sol-gel aqueux vert, est co-dopé avec de l'azote et du zirconium pour améliorer et étendre sa photoactivité à la région du visible. Différentes analyses physico chimiques sont effectuées afin de vérifier les performances catalytiques du photocatalyseur.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres, dont les trois premiers, font état d'une synthèse bibliographique sur les composés phénoliques et les procédés de biodégradation, la photocatalyse et les plans d'expériences. Dans le chapitre III sont décrits les protocoles expérimentaux et les méthodes utilisées pour la réalisation des essais tant biologique que photocatalytique. Enfin, le chapitre V sont consacrés aux résultats des mesures et leurs interprétations, ainsi que ceux des simulations effectuées. Enfin, une conclusion générale clôture cette thèse et des perspectives sont proposées pour compléter ce travail et l'améliorer.

# **Partie A revue bibliographique**



**Chapitre I : Procédés de  
biodegradation des composés  
phénoliques**

## **Chapitre I : Procédés de biodegradation des composés phénoliques**

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

Les composés phénoliques sont connus pour leur omniprésence dans les effluents industriels car ils sont utilisés en tant que matière première pour la fabrication des médicaments, des colorants, des explosifs. Le PNP est utilisé à grande échelle dans la synthèse du substitut de l'aspirine, l'acétaminophène, et dans la fabrication de pesticides, tels que le parathion et le méthylparathion [18,19]. Dans l'environnement, ces pesticides sont hydrolysés et transformés en PNP [20, 21]. C'est donc l'un des contaminants environnementaux potentiels les plus dangereux car il est extrêmement toxique, mutagène et cancérigène et est même considéré comme un polluant prioritaire par l'USEPA [22].

Une exposition aiguë au phénol peut provoquer des malaises gastro-intestinaux et des maux de tête [8]. De plus, le phénol est toxique pour le système nerveux, le cœur, les reins et le foie et est facilement absorbé par la peau [7]. De même, pour les organismes aquatiques, le phénol et ses dérivés sont toxiques ou mêmes mortels à partir de 25 mg/L [23].

Le PNP, dont la toxicologie est étudiée et revue par l'Agence pour le registre des substances toxiques et des maladies (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), irrite les yeux, la peau et les voies respiratoires, entraînant une inflammation de ces parties. Il est potentiellement nocif pour la santé humaine via la chaîne alimentaire. Dans le sang, il forme de la méthémoglobine responsable de la méthémoglobinémie, pouvant causer la cyanose, la confusion et l'inconscience. Une fois rejeté dans l'environnement, il est à peine dégradé par l'auto-épuration naturelle. Il est recommandé que le niveau maximum de contamination de l'eau potable par le PNP soit de 1 µg/L [19].

### **I.2. Les composés phénoliques**

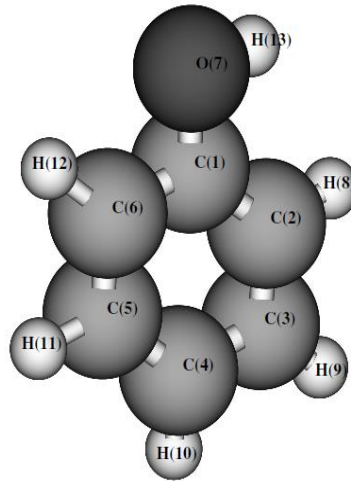
Le phénol ( $C_6H_5OH$ ) est une molécule aromatique dont l'odeur est souvent assez remarquable, possédant un groupe hydroxyle OH fixé sur un carbone d'un cycle benzénique de formule générale : Ar-OH. Bien que le groupement -OH soit une fonction alcool, le phénol avec ses propriétés propres à lui n'est pas classé comme un alcool. Dérivé benzénique, sa carcasse est en effet formée d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double (Figure I.1). Le phénol est souvent préparé par l'oxydation de isopropylbenzène par le  $O_2$  de l'air (procédé Hock)[24,25].

Le terme « composé phénolique » couvre un groupe très vaste et diversifié de composés chimiques qui peuvent être classés de plusieurs manières. Harborne et Simmonds (1964) ont classé ces composés en groupes basés sur le nombre de carbones constituant la molécule (Tableau I.1) [21].

**Tableau I.1. Classification des composés phénoliques**

<b>Structure</b>	<b>Classe</b>
C6	Composés phénoliques simples
C6 - C1	Acides phénoliques et composés apparentés
C6 - C2	Acetophénones et acides phénylacétiques
C6 - C3	Acide cinnamique, Aldéhyde cinnamique, l'alcool cinnamylique
C6 - C3	coumarines, isocoumarines, et chromones
C15	Chalcones, aurones, dihydrochalcones
C15	Flavans
C15	Flavones
C15	Flavanones
C15	Flavanonols
C15	Anthocyanidines
C15	Anthocyanines
C30	Biflavonyls *
C6-C1-C6, C6-C2-C6	Benzophénones, xanthones, stilbenes*
C6, C10, C14	Quinones*
C18	Betacyanins*
Lignanes, néolignanes	Dimères ou des oligomères
Lignine	Polymères
Tannins	Oligomères ou des polymères
Phlobaphenes	Polymères

\*Nomenclature en anglais



**Figure I.1. Structure moléculaire du phénol**

Une autre classification proposée par Swain et Bate-Smith (1962), regroupe les phénols en catégories "communes" et "moins communes". Ribéreau-Gayon (1972) quant à eux, ont classé les phénols en trois familles :

- Phénols largement distribués - omniprésents dans toutes les plantes, ou importants dans une plante spécifique.
- Phénols moins largement distribués - nombre limité de composés connus.
- Constituants phénoliques présents sous forme de polymères [21].

### **I.3. Biodégradation du phénol**

Depuis qu'il a été démontré que les procédés conventionnels de traitement des eaux usées polluées par les composés phénoliques s'avèrent coûteux d'une part et affectent l'environnement d'autre part, les procédés biologiques, plus écologiques et plus économiques, sont beaucoup plus appréciés [7-9]. Divers microorganismes (bactéries, champignons, levures et microalgues) ont été largement utilisés pour la dégradation du phénol [10].

Une étude de biodégradation ne peut être performante ni complète sans l'étape de l'optimisation des paramètres cinétiques de la croissance des micro-organismes. Les modèles micro biologiques développés pour l'étude de l'évolution de la biomasse en fonction du temps de séjours en réacteur batch sont souvent exploités afin de déterminer les paramètres de cette cinétique. Ces derniers vont de pair avec les paramètres de la cinétique de la dégradation du substrat (donc du polluant dans le cas de ce travail).

### **I.3.1. Les microorganismes adaptés dans la biodégradation du phénol**

La biodégradation du phénol résulte de l'activité d'un grand nombre de micro-organismes, y compris des bactéries, champignons et actinomycètes. Les espèces bactériennes comprennent *Bacillus sp*, *Pseudomonas sp*, *Acinetobacter sp*, *Achromobacter sp*, etc. *Fusarium sp*, *Phanerocheate chrysosporium*, *Coriouis versicolor*, *Ralstonia sp*, *Streptomyces sp* etc. *Fusarium sp*, *Phanerocheate chrysosporium*, *Coriouis versicolor*, *Ralstonia sp*, *Streptomyces sp*, etc sont également des groupes fongiques efficaces dans la biodégradation du phénol. Cependant, ces microorganismes souffrent d'une inhibition de leurs croissances à des concentrations élevées de phénol [26]. Le genre *Pseudomonas* est largement utilisé pour la dégradation des composés phénoliques, ces bactéries sont connues pour leur immense capacité à se développer sur divers composés organiques.

Les études de biodégradation du phénol par les espèces bactériennes ont permis de mettre en évidence le mécanisme possible ainsi que l'enzyme impliquée dans le processus. Une fois qu'un procédé approprié à base de micro-organismes est mis au point pour la dégradation efficace du phénol, les effluents phénoliques peuvent être traités en toute sécurité [27]. *Candida tropicalis RETL-CRL* provenant de l'effluent de la raffinerie mobile de pétrole d'Exxon, a fait l'objet d'une étude de dégradation du phénol par fermentation discontinue dans des conditions aérobies [28]. La dégradation du phénol et de certains de ses dérivés alkylés (p-crésol, 4-n-propylphénol, 4-i -propyle phénol, 4-n-butylphénol, 4-secbutylphénol, 4-t-butylphénol phénol et 4-t-octylphénol) ont été examinés dans des conditions aérobies et anaérobies dans sept échantillons de sol de rizière au japon [29]. Il a été observé que *Klebsiella oxytoca* dégradait le phénol à des concentrations de l'ordre de 100 ppm, avec une conversion de 75 % au bout de 72 h [30]. En utilisant des espèces d'*Actinobacillus*, il a été constaté qu'un pH de 7, une température d'incubation de 35 à 37°C et une vitesse d'agitation de 150 trs/min étaient les conditions optimales de la dégradation du phénol [31]. L'acide succinique et la glycine, pris comme sources respectives de carbone et d'azote, sont avérés les co-substrats les plus efficaces pour l'élimination du phénol.

L'efficacité de la dégradation du phénol pouvait être encore améliorée par le processus d'immobilisation cellulaire [32, 33]. Ainsi, les *Alcaligenes sp* d2 immobilisés ont été utilisés avec succès pour le traitement efficace des effluents phénoliques des usines de papier [34].

### **I.3.2. Mécanisme de biodégradation des composés phénoliques**

En général, les composés aromatiques sont naturellement décomposés par les bactéries. Toutefois, les composés aromatiques polycycliques, et les noyaux aromatiques portant divers

substituants, comme les halogènes, sont plus récalcitrants. La dégradation du phénol par les micro-organismes se fait grâce à l'action de diverses enzymes, comme les hydroxylases, les peroxydases, les tyrosinases, les oxydases et les oxygénases [35, 36]. Ces dernières comprennent les monooxygénases et les dioxygénases. L'oxydation des phénols par la tyrosinase conduit à la formation d'orthoquinones. Le mécanisme de dégradation est généralement déterminé par la nature et la solubilité du composé phénolique, la nature du micro-organisme et le type d'enzyme. Des facteurs externes peuvent également limiter le taux de biodégradation, comme la température, le pH, la teneur et la disponibilité en oxygène, la concentration du substrat, etc. Chacun de ces facteurs doit être optimisé pour le micro-organisme choisi afin d'obtenir une dégradation maximale du polluant. L'optimisation de la concentration du substrat lors de sa biodégradation est particulièrement importante car la croissance du micro-organisme peut être inhibée à des concentrations élevées.

La biotechnologie pour la gestion des déchets dangereux implique le développement de systèmes biologiques qui catalysent la dégradation de ces polluants. Dans les technologies futures, les systèmes microbiens pourraient être les outils potentiels pour traiter les polluants environnementaux [36].

#### **I.4. Les modèles de croissance bactérienne**

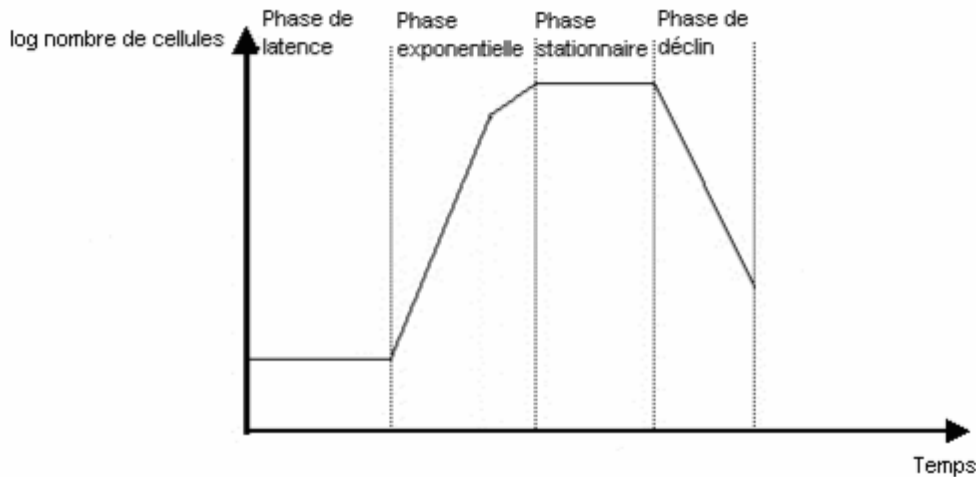
##### **I.4.1. Courbe de croissance**

La réalisation des courbes de croissance permet de déterminer le temps de culture nécessaire à l'obtention de bactéries dans l'état physiologique voulu. L'acroissement de croissance des bactéries peut être mesuré par turbidité, numération du nombre de bactéries cultivables, poids sec ou par la quantité de protéines. Compte tenu de sa simplicité, la turbidité est choisie pour cette estimation. Elle repose sur le fait que la densité optique mesurée à 600 nm d'une suspension bactérienne est proportionnelle à la densité cellulaire pour des valeurs inférieures à 0,8. La courbe de croissance est classiquement caractérisée par quatre phases (Figure I.2):

- Une phase de latence caractérisée par l'adaptation physiologique des bactéries à leur environnement, ici au nouveau milieu de culture.
- Une phase exponentielle qui est une phase de croissance où toutes les bactéries sont dans le même état physiologique. Le milieu de culture leur apporte tout ce dont elles ont besoin pour une croissance optimale.
- Une phase stationnaire caractérisée par différents états cellulaires au sein de la population. En effet, dans ce nouveau milieu, les bactéries subissent un « stress »

important. Certaines bactéries s’adaptent plus rapidement à ce nouveau milieu et vont survivre, les autres, trop « stressées » ne survivent pas et deviennent une source nutritive pour les plus résistantes.

- Une phase de déclin, caractérisée par la mort cellulaire.



**Figure I.2. Courbe de croissance bactérienne ou logarithme du nombre de cellules en fonction du temps**

**I.4.2. Modélisation de la cinétique:**

Dans les réactions de biodégradation, les études cinétiques permettent de comprendre le fonctionnement du système microbien [37]. La connaissance de cette cinétique permet d'améliorer le contrôle du processus et l'efficacité de l'élimination du substrat (en l'occurrence le ou les polluants considérés) [38,39]. La modélisation de tout processus de biodégradation implique de relier le taux de croissance spécifique [40]. Une variété de modèles cinétiques a été utilisée pour décrire la dynamique de la croissance microbienne sur du phénol (tableau I.2)[23].

Sur la base du bilan matière en réacteur batch, le taux de croissance de la biomasse et le taux d'utilisation du substrat (tous deux en mg/L.h) peuvent être représentés par les équations I.1 et I.2, respectivement [23]:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - k_d X = \mu_{net} X \quad \text{ou bien:} \quad \mu_{net} = \frac{d \ln X}{dt} \quad (\text{eq I. 1})$$

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\mu X}{Y_{X/S}} \quad ; \quad Y_{X/S} = \frac{dX}{dS} \quad (\text{eq I. 2})$$

Où :

- $y_{X/S}$  : le rendement massique cellulaire (g/g) ;
- X : la concentration de la biomasse (mg/L) ;
- S : la concentration du substrat (mg/L) ;
- $k_d$  : le coefficient de décomposition des cellules ( $h^{-1}$ ) ;
- $\mu$  : le taux de croissance spécifique ( $h^{-1}$ ).

Les deux modèles les plus utilisés pour la biodégradation du phénol sont le modèle de Monod et celui de Haldane (Andrew) Tableau I.2.

**Tableau I.2. Modèles cinétique de croissance en absence ou en présence de l'inhibition par le substrat [23]**

Nom du modèle	Equation
Monod	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S} \quad (\text{eq I. 3})$
Haldane-Andrews	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S + \left(\frac{S^2}{k_i}\right)} \quad (\text{eq I. 4})$
Han-Levenspiel	$\mu = \frac{\mu_{\max} \left[1 - \frac{S}{S_m}\right]^n}{k_s + S - \left[1 - \frac{S}{S_m}\right]^m} \quad (\text{eq I. 5})$
Yano	$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{S + k_s + \left(\frac{S^2}{k_i}\right) + \left[1 + \left(\frac{S}{k}\right)\right]} \quad (\text{eq I. 6})$
Edwards	$\mu = \mu_{\max} \left[ \exp\left(\frac{-S}{k_i}\right) - \exp\left(\frac{-S}{k_s}\right) \right] \quad (\text{eq I. 7})$

Où :

$k_s$ : Le coefficient de demi-saturation (il mesure l'affinité du micro-organisme pour le substrat).

$k_i$ : La constante d'inhibition du substrat (mg/L).

$S_m$ : La concentration maximale tolérée du substrat (mg/L).



Ces deux modèles sont utilisés pour décrire la dépendance du taux de croissance spécifique à la concentration du substrat. Le premier considère le phénol comme un composant non inhibiteur, tandis que le second prend en considération l'effet inhibiteur du phénol [40]. Ces deux modèles peuvent être utilisés pour prédire les variations de la vitesse de biodégradation en fonction des concentrations initiales de phénol, en utilisant la relation de l'équation I.2 et en supposant que le rendement  $y_{X/S}$  est constant sur la gamme de concentrations. Cette hypothèse est valable si la concentration de phénol est beaucoup plus élevée que  $k_s$  (c'est-à-dire  $S \gg k_s$ ) [40]. Cependant, l'équation de Haldane a été largement utilisée pour décrire la dégradation microbienne du phénol dans des cultures pures et mixtes. Bien que le modèle soit basé sur la vitesse de croissance spécifique, elle peut également être liée à la vitesse de consommation spécifique du substrat. La valeur  $\mu$  est déterminée en fonction de la phase exponentielle de la courbe de croissance [41].

#### **I.4.3. Les modèles de croissance en microbiologie prévisionnelle :**

En microbiologie prévisionnelle, des modèles primaires, secondaires et tertiaires sont utilisés pour modéliser le comportement des micro-organismes. Le modèle primaire vise à reproduire l'évolution de la concentration en micro-organismes au cours du temps dans un environnement donné. Les modèles secondaires permettent de décrire l'influence des facteurs environnementaux sur les paramètres primaires. Les modèles tertiaires utilisent des systèmes experts et des bases de données afin d'établir des relations entre les modèles primaires et secondaires [42].

##### **a- Modèles empiriques et modèles mécanistes**

Les modèles empiriques ont pour unique but le meilleur ajustement possible aux données observées sans expliquer les phénomènes provoquant la réponse observée. Le meilleur exemple d'un modèle empirique secondaire est le modèle polynomial dont les capacités d'ajustement sur un jeu de données sont excellentes, mais dont l'équation générée n'a aucune signification biologique [43].

Les modèles mécanistes sont développés à partir de théories ou d'hypothèses et permettent d'expliquer la réponse à modéliser par l'action de phénomènes physiques, biologiques et/ou chimiques [44].

En microbiologie prévisionnelle, la grande majorité des modèles ne sont pas purement empiriques ou purement mécanistes, mais peuvent être considérés comme semi-mécanistes

car les mécanismes de croissance ou d'inactivation gouvernant le comportement des micro-organismes ne sont pas encore tous compris et intégrés dans les modèles actuels. La relation mathématique est empirique, mais les composantes de la formule sont des paramètres ayant une signification biologique [45]. Dans le futur, le développement de modèles mécanistes complexes dépendra essentiellement de la compréhension du comportement physiologique au niveau cellulaire [46].

#### **b- Les modèles primaires :**

Les modèles primaires décrivent la croissance d'un micro-organisme bien défini dans un contexte environnemental donné. On les distingue en modèles déterministes ou stochastiques. La plupart des modèles utilisés actuellement sont des modèles déterministes. Dans ces modèles, l'évolution du nombre de cellules d'une population microbienne peut être décrite par un ensemble de paramètres, à savoir la taille initiale de la population  $N_0$ , le temps de latence  $\lambda$ , le taux de croissance maximal  $\mu_{\max}$ , et la taille maximale de la population  $N_{\max}$ .

Mais certains modèles tentent également de connecter le comportement des cellules individuelles à celui de toute la population. Ceci conduit aux modèles stochastiques ou probabilistes dans lesquels les paramètres du modèle sont des variables de distributions aléatoires représentant l'ensemble de la population bactérienne. Cela signifie que les paramètres du modèle font partie d'une distribution aléatoire pouvant représenter la variabilité biologique entre les cellules individuelles d'une même population. Au moyen de modèles stochastiques appropriés, l'information acquise sur la distribution du comportement des cellules peut être utilisée pour améliorer les prédictions du temps de latence de la population [47]. Ces modèles stochastiques sont très utiles lorsque la taille de l'inoculum est faible et la différence du temps de latence entre les cellules individuelles est très variable au sein de cette petite population [48]. La compréhension de la variabilité de certains paramètres à l'échelle de cellules individuelles sera certainement la prochaine étape en microbiologie prévisionnelle [46].

Le premier modèle primaire de croissance qui a été décrit en microbiologie prévisionnelle est le modèle exponentiel [49]. Ce modèle très simple décrit la phase exponentielle, mais ne tient pas compte de la phase de latence ni de la phase stationnaire. Néanmoins, il peut être utilisé en première approche pour réaliser une estimation de l'évolution du nombre de bactéries suivant un scénario optimiste puisque l'on considère que toutes les bactéries peuvent se multiplier à une vitesse maximale. Une alternative au modèle exponentiel est l'utilisation du

modèle linéaire à trois phases proposé par Buchanan *et al* [50], correspondant au modèle exponentiel avec démarrage et freinage brusque:

$$\begin{aligned} \ln N &= \ln N_0 && \text{si } t \leq \lambda \\ &= \ln N_0 + \mu(t - \lambda) && \text{si } t > \lambda \\ &= \ln N_{\max} && \text{si } t \geq \lambda \end{aligned} \quad \text{Eq(I.8)}$$

Où : t : est le temps (h).

N : désigne la densité optique (DO) de la biomasse microbienne comme étant celle mesurée au temps t ;

N<sub>0</sub> et N<sub>max</sub> : les DO mesurées au temps t=0 et à la taille maximale de la population microbienne respectivement.

λ le temps de latence (h) et μ le taux de croissance spécifique (h<sup>-1</sup>).

Cependant, ce modèle ne permet pas un bon ajustement sur des données obtenues expérimentalement [51]. Les modèles non linéaires, basés sur des fonctions sigmoïdes comme le modèle logistique ou de Gompertz, permettent un meilleur ajustement [52, 53].

$$\ln N = \ln N_0 + A e^{-e^{\left(\frac{\mu_{\max} \times e}{A}\right) \times (\lambda - 1) + 1}} \quad \text{Eq(I.9)}$$

Où :

A : Le niveau asymptotique  $\ln\left(\frac{N_{\max}}{N_0}\right)$ , μ<sub>max</sub> : le taux de croissance spécifique maximum (h<sup>-1</sup>), défini comme la tangente au point d'inflexion de la courbe de croissance.

e : L'exponentiel de 1.

Le modèle logistique avec délai et rupture est l'un des plus utilisés actuellement [54]. Il suppose qu'il n'y a pas de possibilité de croissance lors de la phase de latence et qu'il n'y a pas de transition entre la phase de latence et la phase exponentielle :

$$\begin{aligned} \ln N &= \ln N_0 && \text{si } t \leq \lambda \\ &= \ln N_{\max} - \ln \left[ 1 + \left( \frac{N_{\max}}{N_0} - 1 \right) e^{-\mu(t-\lambda)} \right] && \text{si } t > \lambda \end{aligned} \quad \text{Eq(I.10)}$$

Ce modèle a l'avantage de pouvoir être utilisé assez simplement.

Le modèle de croissance proposé par Baranyi *et al.* est également largement appliqué. Ce modèle est basé sur une équation différentielle (phase exponentielle) et complété par deux

fonctions d'ajustement. La première fonction d'ajustement décrit la phase de transition entre la phase de latence et la phase exponentielle [46]. Ce processus de transition est déterminé par un paramètre additionnel représentant l'état physiologique des bactéries et est caractérisé par une augmentation graduelle d'une valeur comprise entre 0 et 1. La seconde fonction d'ajustement permet de décrire la phase d'inhibition entre la phase exponentielle et la phase stationnaire. Elle est basée sur le principe d'une diminution progressive des nutriments. Pour des raisons pratiques d'ajustement du modèle, la fonction d'inhibition a été créée sur la base de la concentration maximale et d'un paramètre de courbure qui constitue la fonction de freinage du modèle logistique. Le modèle de Baranyi fut réécrit en un modèle utilisant des variables explicites :

$$\ln N = \ln N_0 + \mu_{\max} \cdot t + \ln \left[ \frac{e^{-\mu_{\max} \cdot t} - e^{-\mu_{\max}(t+\lambda)} + e^{-\mu_{\max} \cdot \lambda}}{e^{\mu_{\max}(t-\lambda)} + e^{-\mu_{\max} \cdot \lambda}} \right] \quad \text{Eq(I.11)}$$

### c- Les modèles secondaires :

Les modèles secondaires se divisent en deux catégories, les modèles secondaires pour la vitesse de croissance et les modèles secondaires pour le temps de latence.

La croissance des microorganismes est influencée par les paramètres environnementaux intrinsèques et extrinsèques. Les modèles secondaires permettent de décrire l'effet des conditions environnementales sur les paramètres du modèle primaire [42].

On distingue essentiellement deux approches dans l'élaboration de ces modèles secondaires :

- (i) la première approche surtout utilisée par les équipes américaines et anglaises permet de décrire l'effet simultané de plusieurs facteurs environnementaux à l'aide de modèles polynomiaux ou modèles pour surfaces de réponse. Ces modèles polynomiaux de degré 2 ou 3 sont utilisés pour décrire l'évolution du temps de latence ou du taux de croissance en fonction de facteurs tels que la température, le pH, le taux de sel, le taux de nitrite ou d'autres substances inhibitrices.
- (ii) La deuxième approche utilisée par les équipes australiennes, françaises et néerlandaises s'appuie sur l'étude de l'effet des facteurs environnementaux pris individuellement. Contrairement à l'approche précédente, elle met en oeuvre des modèles robustes comportant peu de paramètres qui généralement ont une signification biologique. Ces modèles peuvent être complexifiés en prenant en compte progressivement plusieurs facteurs écologiques. L'inconvénient de cette

approche est que les interactions entre facteurs écologiques sont négligées sur le domaine de croissance des microorganismes [55].

**d- Les modèles tertiaires :**

Les modèles utilisant des systèmes experts et des bases de données pour faire le lien entre les modèles primaires et secondaires sont appelés modèles tertiaires. Un système expert est un logiciel capable de répondre à des questions, en effectuant une relation à partir de faits (base de données) et de règles connues (modèles primaires et secondaires) [46].

**I.5. Conclusion :**

Le développement et l'application des biotechnologies pour la biodégradation des phénols impose une variété de défis et ouvre de nouvelles frontières de recherche et d'exploration. Des travaux futurs devraient être orientés vers l'isolement et l'identification de nouveaux microorganismes et à tester leurs capacités à dégrader les phénols, à la fois en laboratoire et sur le terrain, avec une attention particulière aux études pilotes à grande échelle. En outre, le développement de processus microbiens qui sont efficaces dans des conditions environnementales extrêmes est nécessaire pour garantir une technologie compétitive. L'exploration et le développement de nouveaux types de bioréacteurs représentent également un défi pour la recherche.

# **Chapitre II :**

# **La photocatalyse**

## **Chapitre II : La photocatalyse**

### **II.1. Introduction**

Le rythme rapide de la modernisation et les progrès technologiques les plus récents ont rendu notre vie plus confortable, au detriment d'une augmentation drastique des rejets de produits nocifs dans les eaux, causant ainsi des degats souvent irreversibles sur l'environnement et sur les etres vivants [56]. La diversité, l'ampleur et l'intensité de la contamination de l'eau varient considérablement d'une industrie à l'autre en raison de la demande croissante de différents produits chimiques. Cela réduit la disponibilité d'eau propre et intensifie le risque de crise liée à l'eau [57].

La photocatalyse est une discipline récente par rapport à la catalyse classique qui se distingue par l'activation de l'absorption des photons plutôt que par l'activation thermique. La photocatalyse représente un moyen simple d'utilisation durable de la lumière naturelle du soleil en la récoltant efficacement. De nouvelles technologies photocatalytiques ont été développées pour répondre à nos besoins énergétiques croissants en raison des défis rencontrés en termes de récolte, de stockage et d'utilisation de la nature intermittente de la lumière solaire en tant qu'énergie [58,59]. Cette technique trouve de multiples applications dans différents secteurs traitant des questions énergétiques et environnementales, comme les revêtements autonettoyants des matériaux de construction et les dispositifs de décontamination de l'air et de l'eau. Des études et des recherches approfondies ont été menées dans le domaine de la photocatalyse pour le traitement des eaux usées, et les applications pratiques continuent de se multiplier [57].

L'activité photocatalytique a été découverte pour la première fois, d'une manière inattendue, par le professeur Fujishima lorsqu'une électrode de dioxyde de titane a été exposée dans une solution aqueuse à une forte lumière. Fujishima a observé des bulles sortant de la surface de l'électrode et ces bulles ne sortent pas lorsqu'il n'y a pas de lumière. Il a également souligné la génération d'hydrogène gazeux sur l'électrode opposée de platine. Ainsi, il a constaté que l'eau est décomposée en oxygène et en hydrogène. Ce qui s'est passé à la surface du dioxyde de titane a été une photocatalyse et ce phénomène a été connu plus tard sous le nom d'effet Honda-Fujishima [60,61].

La photocatalyse est un domaine de recherche en plein essor, qui présente un fort potentiel pour une large gamme d'applications dans les industries, afin de fournir une solution pour une énergie et un environnement propre en développant des technologies non polluantes [62].

## **II.2. Définition de la photocatalyse**

Le mot "photocatalyse" est composé de deux parties : le préfixe "photo", qui signifie "lumière", et "catalyse", qui est le processus de décomposition d'un réactif à l'aide d'un catalyseur qui modifie la vitesse d'une réaction chimique [53, 62]. Un catalyseur ne participe pas directement à la réaction, mais il accélère la vitesse de transformation. La méthode d'activation est la principale différence entre un catalyseur conventionnel et un photocatalyseur [57]. Un catalyseur conventionnel est activé par la chaleur, tandis qu'un photocatalyseur est activé par des photons d'énergie appropriée. Le photocatalyseur dans le processus de photocatalyse joue le même rôle que la chlorophylle dans la photosynthèse. Cette imitation des processus naturels utilise des matériaux artificiels et fait l'objet de recherches approfondies en chimie, biologie et physique pour réaliser la séparation de l'eau, la fixation du CO<sub>2</sub>, la synthèse d'organes verts et la purification de l'environnement grâce à la lumière du soleil [62-64].

Les réactions photocatalytiques peuvent se produire de manière homogène ou hétérogène. La photocatalyse hétérogène est plus intensivement étudiée en raison de ses applications potentielles dans différents secteurs [57]. Dans la photocatalyse hétérogène, le schéma réactionnel implique le développement d'une interface entre un photocatalyseur métallique et un liquide contenant les réactifs et les produits de la réaction [65]. Dans le cas de la photocatalyse homogène, les réactifs et le photocatalyseur existent dans la même phase [57]. Les procédés de photocatalyse homogène les plus couramment utilisés font intervenir l'ozone, les oxyde des métaux de transition et les systèmes de photo-Fenton (Fe<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Cependant, les procédés de catalyse homogène produisent d'énormes déchets et nécessitent la séparation du catalyseur du mélange réactionnel [66,67]. En outre, les catalyseurs homogènes ont tendance à se déposer sur la paroi du réacteur et provoquent également la corrosion de divers matériaux industriels [68].

Le rendement des réactions photocatalytiques en phase liquide, est étroitement lié aux conditions opératoires sous lesquelles elles sont réalisées [69], comme le débit si le procédé est continu et l'agitation dans le cas d'un réacteur batch, la température, le pH, la concentration de l'oxygène dissous, la teneur initiale en polluant à dégrader, la composition de la solution. Le choix des caractéristiques des particules du catalyseur revêt une importance primordiale car les paramètres tels que : sa concentration, le spectre du flux lumineux, la structure cristalline, la taille et la forme des particules, modulent son activité.



### **II.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse**

La photocatalyse initie des réactions de réduction et d'oxydation (redox) en présence des semi-conducteurs irradiés [56]. La photocatalyse utilise des photocatalyseurs pour créer des agents oxydants puissants et des trous électroniques qui décomposent la matière organique en dioxyde de carbone et en eau [70]. La réaction photocatalytique dépend principalement de l'énergie des photons et des propriétés du catalyseur, l'absorption de la lumière et la photoexcitation des paires électron-trou qui en résulte ont lieu lorsque l'énergie des photons incidents correspond ou dépasse la bande interdite [57]. Les radiations provoquent l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), laissant un nombre équivalent de destinations vides (gaps) [71]. La figure II.1 montre une représentation schématique du mécanisme photocatalytique utilisant le photocatalyseur du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [57]. Celui-ci absorbe le rayonnement ultraviolet (UV) de la lumière du soleil ou d'une autre source, et il se produit alors des paires électron-trou. L'électron de la bande de valence (BV) du dioxyde de titane devient énergisé lorsqu'il est éclairé par la lumière, l'excès d'énergie de cet électron permet de le promouvoir vers la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  en créant une paire électron négatif ( $e^-$ ) et trou positif ( $h^+$ ). Cette étape est connue sous le nom de " photoexcitation " du semi-conducteur, et la différence d'énergie entre les BV et les BC est appelée bande interdite [72-74]. Le trou positif du dioxyde de titane brise une molécule d'eau pour générer du gaz hydrogène et un radical hydroxyle.

Les radicaux hydroxyle sont responsables de la dégradation des polluants en raison de leur fort pouvoir oxydant [57]. L'électron négatif réagit avec une molécule d'oxygène pour former un anion superoxyde. Ces électrons déclenchent les réactions d'oxydoréduction ; les trous et les électrons ainsi formés, subissent des réactions progressives d'oxydation et de réduction avec les molécules adsorbées sur la surface du semi-conducteur. Le mécanisme de la réaction photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  repose sur la forte force d'oxydation du radical hydroxyle [57]. Le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  est initié par un système comprenant des espèces réceptrices de radicaux à travers les réactions en série qui l'accompagnent. Les espèces radicalaires actives formées sont souvent  $\cdot\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{HO}_2^-$ , and  $\cdot\text{OH}$  [75].

L'eau absorbée à la surface du photocatalyseur est oxydée par les trous positifs situés dans la bande de valence BV, ces trous créés par les électrons excités vers la bande de conduction à cause de l'irradiation lumineuse avec la formation des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) [66,76,77].

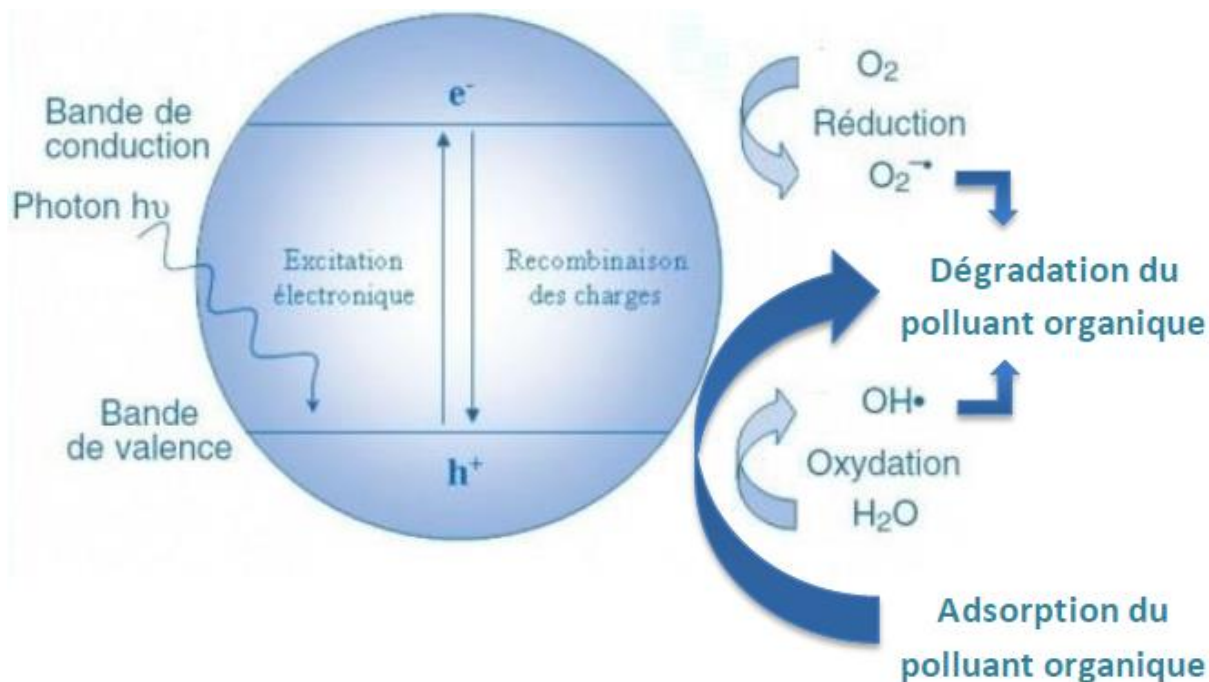


Figure II.1. Représentation explicative du mécanisme photocatalytique du TiO<sub>2</sub> [78,76]

Ces radicaux réagissent avec la matière organique présente dans la solution et permettent de réduire le temps de réaction. En présence de l'oxygène, les radicaux intermédiaires des composés organiques donnent lieu à des réactions radicalaires en chaîne en consommant l'oxygène, laissant la matière organique se décomposer pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau [60]. La réduction de l'oxygène contenu dans l'air prend la place de la production d'hydrogène, étant donné que l'oxygène est une substance facilement réductible [71]. Les anions superoxydes sont formés par la réaction des électrons BC avec les espèces oxygénées dissoutes qui se fixent sur les produits intermédiaires de la réaction d'oxydation. Comme la réduction est plus favorable dans la matière organique que dans l'eau, une concentration élevée de composés organiques conduit à la formation d'un plus grand nombre de trous positifs, ce qui réduit la recombinaison des porteurs et améliore donc l'activité photocatalytique [60].

#### II.4. Les nanomatériaux et le dioxyde de titane:

Les oxydes métalliques sont largement utilisés dans ces applications en raison de leur polyvalence et de leurs propriétés physiques variées [79, 80]. Plusieurs nouveaux nanomatériaux sont utilisés comme photocatalyseurs pour le traitement des eaux contaminées par des solutés organiques et inorganiques, des ions métalliques toxiques et des micro-

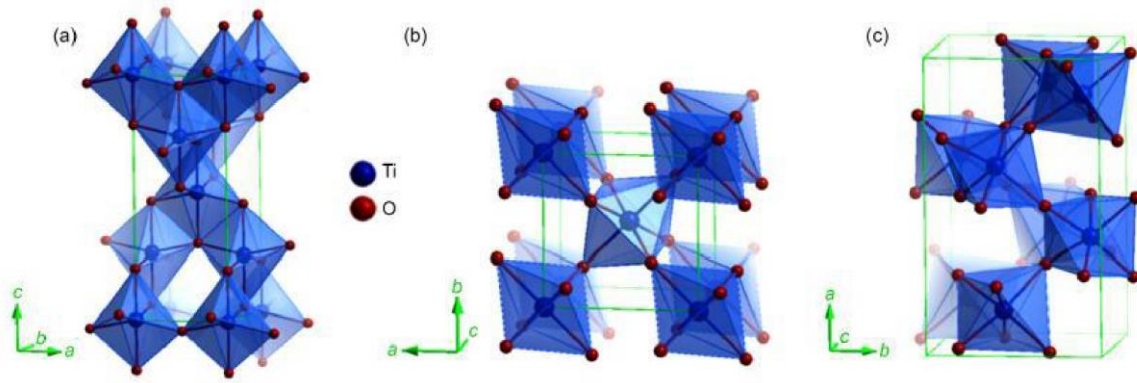
organismes [81]. Ces nanomatériaux offrent une grande surface et des propriétés uniques de conduction des électrons [82]. Différents catalyseurs tels que ZnS-CuS-CdS, ZnS-WS<sub>2</sub>-CdS, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-CdS, et sphères de carbone/CdS, Pd-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdS sont appliqués avec succès pour le traitement des eaux usées. Ces études ont également examiné le coût, les avantages et l'applicabilité des nanomatériaux pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques persistants (POP), des métaux lourds etc. [83-87].

#### **II.4.1. Les formes de TiO<sub>2</sub>**

Plusieurs semi-conducteurs efficaces pour l'application photocatalytique sont décrits dans la littérature, notamment ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> [88]. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le neuvième composant le plus abondant sur terre et est utilisé dans divers domaines d'application tels que l'emballage alimentaire (protection des aliments contre les UV), les écrans solaires, les implants orthopédiques, la production de divers revêtements autonettoyants, et la dépollution de l'eau et de l'air [89,90].

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est un oxyde métallique qui existe sous sa forme amorphe sous trois structures cristallines différentes (Figure II.2) : rutil, anatase et brookite ; seules les deux premières sont couramment utilisées en photocatalyse [91]. A l'instar des autres oxydes métalliques, le dioxyde de titane possède des propriétés structurales, optiques et électroniques qui ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches.

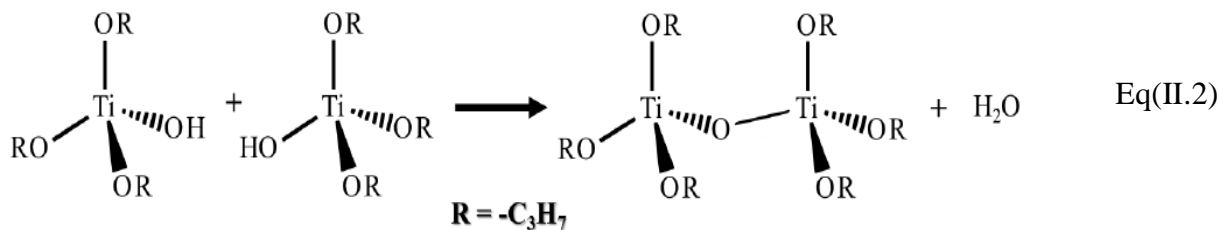
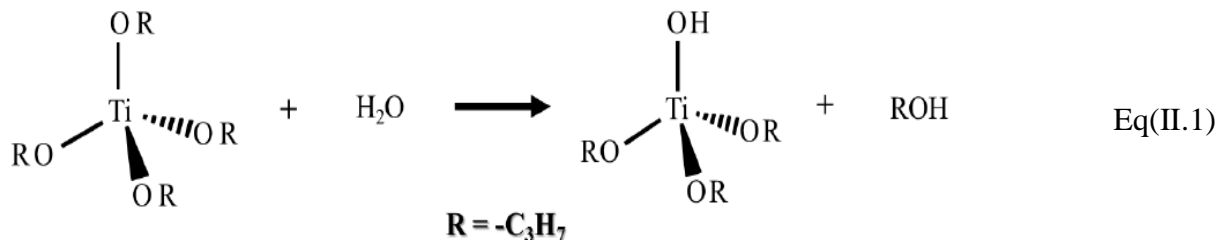
L'activation de l'anatase, qui est la forme la plus photoactive du TiO<sub>2</sub>, nécessite des photons d'une énergie supérieure ou égale à la bande interdite du TiO<sub>2</sub> qui est de 3,2 eV. Cette énergie est équivalente à l'énergie d'un photon d'une longueur d'onde de 388 nm, correspondant au domaine de l'ultraviolet [92]. Le TiO<sub>2</sub> présente certains avantages par rapport aux autres semi-conducteurs. Outre sa non-toxicité et sa stabilité chimique, il possède une bonne résistance à la corrosion, et est également relativement peu coûteux. Sous la lumière ultraviolette (<388 nm), son activité photocatalytique et sa stabilité chimique sont élevées. En effet, la large bande interdite du TiO<sub>2</sub> ne permet de récolter que la lumière UV, qui ne représente environ que 5% du spectre solaire [93]. Un autre inconvénient du TiO<sub>2</sub> est le fort taux de recombinaison des espèces électron-trou (e/h<sup>+</sup>) photo-générées [93].



**Figure II.2. Structures cristallographiques du TiO<sub>2</sub> : anatase (a), rutile (b), brookite (c) [94]**

#### II.4.2. Le Procédé Sol-Gel

La synthèse sol-gel de TiO<sub>2</sub> sous forme de poudres ou de films est l'une des méthodes les plus sûres visant à contrôler la nanostructure et les propriétés de surface [94-100]. Le procédé sol-gel est appelé "chimie douce" car les réactions se produisent à basses température et pression. Le précurseur du titane subit deux réactions principales : l'hydrolyse et la condensation (Eqs. (II.1) et (II.2)) [101-103]. En contrôlant la vitesse de ces réactions, on obtient un sol liquide ou un gel solide. Afin de produire du TiO<sub>2</sub> par des procédés sol-gel, on peut utiliser un solvant organique ou de l'eau [104].



Un solvant organique, comme le 2-méthoxyéthanol, est capable de complexer le précurseur du titane (tétraisopropoxyde de titane, TTiP, Ti-(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) pour contrôler sa réactivité. Une quantité stœchiométrique d'eau est ajoutée pour éviter la précipitation [95,99,102,103]. Le

matériau subit ensuite des étapes de séchage et de calcination pour éliminer les molécules organiques résiduelles et cristalliser le TiO<sub>2</sub> amorphe en phases anatase ou rutile [105].

Si l'eau est utilisée comme solvant, dans ce cas, des agents peptisants sont utilisés pour former de petites nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (anatase) à basse température (< 100°C) [106-112], ce qui entraîne la formation d'un colloïde cristallin [104].

#### **II.4.3. Le dopage de TiO<sub>2</sub>**

Le développement de photocatalyseurs ayant une activité élevée et stable sous la lumière visible (>400 nm) devrait permettre d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire, même sous un éclairage intérieur de faible intensité [15,113]. Pour atteindre ces objectifs, des modifications du TiO<sub>2</sub> ont été envisagées avec l'incorporation d'atomes métalliques ou non métalliques. La liste des éléments dopants dans la littérature est longue et comprend des ions de métaux de transition tels que Zr [114], Cu [115], Co [116], Ni [117], Cr [118], Mn [119], Mo [120], Nb [121], V [122], Fe [123], Ru [124], Au [125], Ag [126] et Pt [92], ou des ions non métalliques tels que N [127], S [128], C [129], B [130], P [131], I [132] et F [133]. La combinaison avec d'autres semi-conducteurs, ayant une énergie de bande interdite plus faible, a également été étudiée [134], ainsi que la sensibilisation du TiO<sub>2</sub> avec des colorants organiques ou organométalliques [135].

Les premiers travaux sur le dopage du TiO<sub>2</sub> avec un élément non métallique, et plus précisément l'azote, ont été réalisés en 1986 par Sato et al. [136], qui ont obtenu des poudres dopées à l'azote présentant une meilleure oxydation du monoxyde de carbone et de l'éthane par rapport à la poudre commerciale Evonik P25. Puis, en 2001, Morikawa et al. [137] ont rapporté que le dopage à l'azote réduisait la bande interdite du TiO<sub>2</sub> et améliorait l'absorption de la lumière visible, en raison d'une modification de la structure de la bande par substitution des états 2p de N dans le réseau du TiO<sub>2</sub> par les états 2p de O. En effet, l'azote peut être introduit facilement dans le réseau du TiO<sub>2</sub>. En effet, l'azote peut être facilement introduit dans la structure du TiO<sub>2</sub> en raison de sa taille atomique comparable à celle de l'oxygène, de sa faible énergie d'ionisation et de sa grande stabilité [127].

Le dopage du TiO<sub>2</sub> par des métaux de transition peut également étendre sa réponse spectrale dans la région de la lumière visible en induisant des transitions électroniques entre les électrons d des ions des métaux de transition et la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> [92]. Cette activité est également liée à la formation d'un nouveau niveau d'énergie produit dans la bande interdite du TiO<sub>2</sub> par la dispersion des nanoparticules métalliques dans le réseau du TiO<sub>2</sub>.

Cette modification améliore également la photoactivité grâce au piégeage des électrons sur le dopant métallique délocalisé, réduisant le taux de recombinaison  $e^-/h^+$  pendant l'irradiation [92].

Le dopage du TiO<sub>2</sub> par l'azote s'est avéré être une méthode prometteuse pour augmenter sa photoactivité, mais son efficacité photocatalytique était limitée en raison des états 2p de N fortement localisés au sommet de la bande de valence, qui peuvent agir comme des pièges, et de la recombinaison rapide des électrons excités [93,137]. Par conséquent, l'utilisation simultanée d'un métal et d'un non-métal comme éléments codopants peut être une alternative efficace pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>[93].

Le codopage du TiO<sub>2</sub> avec du zirconium et de l'azote simultanément n'a été rapporté que dans un nombre limité de travaux par rapport aux autres dopants [93,138-141].

## **II.5. Caractérisation des échantillons**

Les échantillons obtenus au terme des différentes synthèses sont caractérisés au moyen de plusieurs techniques d'analyse décrites ci-après. Chacune d'entre elles procure une information détaillée et spécifique à propos de l'échantillon caractérisé.

### **II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **a- Méthodologie**

La première méthode de caractérisation utilisée est la diffraction des rayons X. Elle a pour but de déterminer la structure cristalline d'un matériau, mais elle peut également fournir une estimation quant à la taille des particules analysées. Comme indiqué sur la Figure II.3, un cristal peut être considéré comme un empilement ordonné tridimensionnel d'atomes, d'ions ou de molécules, appelés nœuds. Les lignes horizontales présentes sur la figure passent par le centre de ces éléments et représentent des plans cristallographiques [142].

Lorsqu'un échantillon est bombardé par un rayonnement électromagnétique caractérisé par une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques de ce matériau, il y a diffraction. En fonction de l'angle d'incidence du rayonnement initial, les rayons diffractés interfèrent alternativement de manière constructive et destructive, avant d'être captés par un détecteur d'intensité rotatif. Ce phénomène de diffraction est décrit par la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \qquad \text{Eq(II. 3)}$$

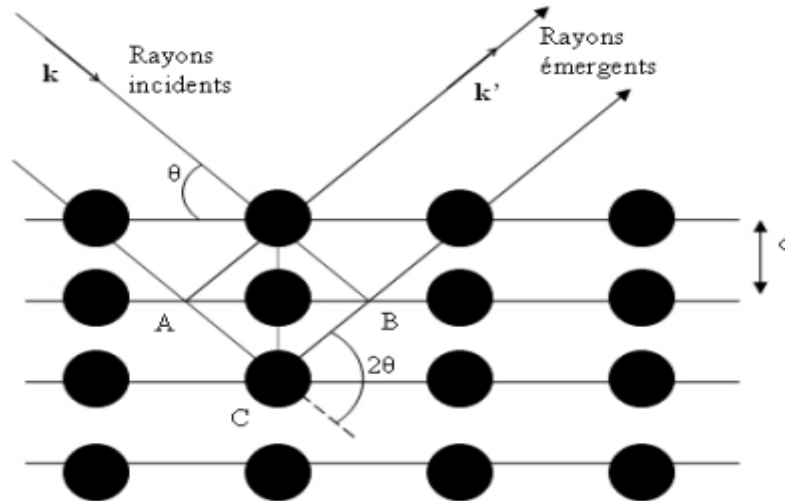
Avec :

$d$  : la distance entre deux plans cristallographiques ( $nm$ ).

$\theta$  : l'angle d'incidence du rayonnement ( $rad$ ).

$n$  : l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident ( $nm$ ).



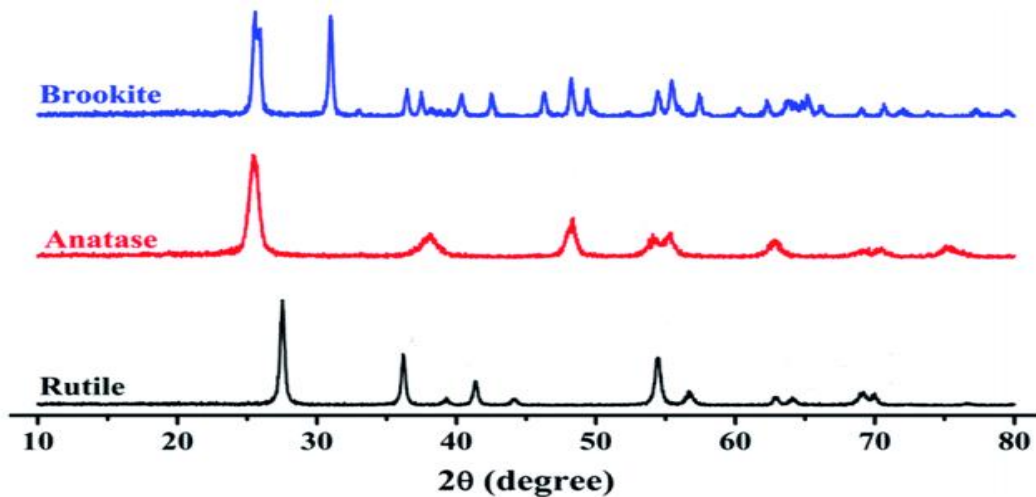
**Figure II.3. Réflexion des rayons X par un cristal constitué de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$  [142]**

### b- Analyses

Chaque matériau possède ainsi des directions de diffraction propres (dépendantes des dimensions du réseau cristallin) et une signature spécifique appelée diffractogramme. En effet, celui-ci est composé de pics dont la position et l'intensité sont caractéristiques du (des) élément(s) en présence. En comparant avec les diagrammes de référence contenus dans des bases de données officielles, il est ainsi possible d'identifier les espèces et les phases cristallines contenues dans l'échantillon [142-145].

Le diffractomètre utilisé dans ce travail est un appareil Bruker® D8 Discover (Bruker, Billerica, MA, USA) à radiations  $CuK\alpha$ . Plusieurs paramètres sont définis pour réaliser les analyses. Tout d'abord, l'angle d'incidence est à même de varier dans un intervalle plus ou moins important suivant les éléments et les phases cristallines en présence. Dans le travail présent, les diffractogrammes des poudres analysées sont susceptibles de faire apparaître les pics du  $TiO_2$  sous ses trois formes. Les pics relatifs à l'anatase se situent à [ $25,3^\circ - 37,8^\circ - 48^\circ - 53,9^\circ - 55,1^\circ - 62,8^\circ$  et  $68,8^\circ$ ], ceux de la brookite à [ $25,4^\circ - 25,7^\circ - 30,8^\circ - 36,2^\circ - 37,3^\circ - 38^\circ - 40,2^\circ - 42,3^\circ - 46,1^\circ - 48^\circ - 49,2^\circ - 54,2^\circ - 55,3^\circ - 57,1^\circ$  et  $60^\circ$ ] et ceux de la rutile à

[27,5° - 36,1° - 41,3° - 44,1° - 54,4° et 56,7°], comme indiqué sur la Figure II.4. En conséquence, les paramètres sont sélectionnés de telle sorte que l'appareil balaie un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de 10° à 70° avec une incrémentation de 0,04° et un temps de mesure de 0,45 s par incrément [143,146-148].



**Figure II.4. Diffractogrammes caractéristiques des phases cristallines de TiO<sub>2</sub> brookite, anatase et rutile [148]**

Le logiciel TOPAS [149] utilisé pour ajuster les diffractogrammes permet d'estimer les pourcentages de phases cristallines. Les paramètres de structure pour les phases anatase et brookite ont été tirés des références PDF 04-007-0701 et 04-007-0758 (base de données ICCD PDF4+) et l'approche des paramètres fondamentaux [149,150] a été utilisée pour modéliser la contribution instrumentale aux profils de réflexion. La quantité de TiO<sub>2</sub> amorphe a été estimée par la même procédure en utilisant un étalon interne de CaF<sub>2</sub> (fluorure de calcium, Sigma-Aldrich, poudre anhydre, 99,99% de métaux traces) [149,150].

Enfin, les diffractogrammes mesurés permettent également d'évaluer la taille des cristallites grâce à la loi de Scherrer décrite ci-après. Cette loi relie la taille moyenne des cristallites avec la largeur d'un pic situé à un angle  $2\theta$ .

$$d_{\text{DRX}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Eq(II. 4)}$$

Avec :



$d_{DRX}$  : le diamètre moyen des cristallites (*nm*).

$K$  : une constante généralement comprise entre 0,87 et 1 (0,9 dans ce travail).

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident (*nm*) (égale à 0,15409 nm dans ce travail).

$B$  : la largeur à mi-hauteur du pic (*rad*).

$\theta$  : l'angle d'incidence du rayonnement (*rad*) [143,145,151,106].

Concrètement, la largeur à mi-hauteur  $B$  des pics ainsi que l'angle d'incidence  $\theta$  du rayonnement aux pics sont obtenus grâce au programme *PANalytical X'Pert HighScore* [152,153].

## **II.5.2. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (BET)**

### **a- Méthodologie**

La deuxième technique d'analyse utilisée se base sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET) et permet d'expliquer l'adsorption/désorption physique des molécules de gaz sur une surface solide. L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption de gaz tel que l'azote, offre la possibilité d'obtenir des informations quant à la texture du matériau sous investigation. Comme indiqué par Lecloux [154], la texture d'un solide se définit par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme de ses pores ainsi que la distribution de taille de ses pores. Tous ces éléments ont un impact significatif sur l'activité catalytique du matériau étant donné qu'ils reflètent sa surface active effectivement disponible.

La mesure de l'échantillon permet ainsi d'obtenir deux courbes appelées isothermes d'adsorption et de désorption à partir desquelles il est possible d'extraire les données relatives à la texture du matériau. Ces deux courbes représentent l'évolution du volume d'azote adsorbé et ensuite, désorbé par l'échantillon en fonction de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  imposée au système ;  $p_0$  représentant la pression de vapeur saturante de l'azote à sa température d'ébullition (-196 °C). Pour réaliser ces mesures, une étape préalable consiste à dégazer l'échantillon et à le mettre sous vide pendant 24 h en vue d'éliminer les molécules encore retenues dans la porosité du matériau. Une fois le délai écoulé, l'appareil Micromeritics ASAP® 2420 effectue une première mesure à l'hélium, toujours à -196 °C, qui permettra d'évaluer le volume mort non-occupé par l'échantillon. L'hélium est en effet défini comme un gaz très stable qui ne s'adsorbe pas à la surface des matériaux ; ce qui rend l'évaluation de ce

volume mort possible. Une seconde mesure à la même température, mais à l'azote cette fois, débute alors et débouche sur les deux isothermes [143,144].

### b- Isotherme BET

Plusieurs types d'isothermes peuvent apparaître suivant la taille des pores du matériau étudié. L'allure des isothermes fournit donc une information quant à la présence de macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, de mésopores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 50 nm, de micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm ou encore quant à l'absence totale de porosité dans l'échantillon [155]. En outre, un décalage entre les courbes d'adsorption et de désorption traduit la présence du phénomène d'hystérésis. Ce phénomène d'hystérésis varie d'un échantillon à l'autre et apporte une information quant à la forme des pores [144,154]. En ce qui concerne la surface spécifique, elle est déterminée à partir des isothermes par la méthode BET qui permet, sur base d'hypothèses (restrictives), d'exprimer la relation entre le volume adsorbé  $v_a$  et la pression relative  $\frac{p}{p_0}$  imposée au système. Il s'agit de l'équation BET

Eq(II.5.) :

$$\frac{p}{v_a * (p_0 - p)} = \frac{1}{v_m * c} + \frac{c - 1}{v_m * c} * \frac{p}{p_0} \quad \text{Eq(II.5)}$$

Avec :

$p$  : la pression d'azote (mm Hg).

$p_0$  : la pression de vapeur saturante de l'azote (mm Hg).

$v_a$  : le volume d'azote adsorbé par 1 g de solide à la pression  $p$  (cm<sup>3</sup>/g).

$v_m$  : le volume d'adsorbant (azote) suffisant pour couvrir d'une monocouche de molécules la surface développée par l'adsorbant (échantillon solide analysé) (cm<sup>3</sup>/g).

$c$  : la constante BET (caractéristique du système étudié et des interactions gaz-solide) [143,144,154].

Comme indiqué précédemment, des hypothèses doivent être posées et des conditions restreignent la validité de la théorie BET. En effet, ces hypothèses requièrent notamment des interactions négligeables entre les molécules adsorbées, ce qui implique des pressions relativement faibles [155]. Ainsi, l'équation BET n'est valable que pour une pression relative comprise entre 0,05 et 0,35. Pour autant que cette condition soit remplie, il est possible, à partir des isothermes et de l'équation BET, d'exprimer les valeurs du membre de gauche de l'équation x en fonction de  $\frac{p}{p_0}$ . L'équation d'une droite de forme  $y = ax + b$ , de pente a et

dont l'ordonnée à l'origine est  $b$ , peut ainsi être obtenue et les constantes BET  $c$  et  $v_m$  sont déterminées comme suit :

$$c = \frac{a}{b} + 1 \quad \text{Eq(II. 6)}$$

$$v_m = \frac{1}{a + b} \quad \text{Eq(II. 7)}$$

La surface spécifique  $S_{BET}$  (exprimée en  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) peut alors être déduite à partir de l'équation ci-dessous :

$$S_{BET} = \sigma * \frac{v_m N_A}{V_M} = 4,37 * v_m \quad \text{Eq(II. 8)}$$

Avec :

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule d'azote gazeux à  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

$N_A$  : le nombre d'Avogadro ( $6,025 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $V_M$  représentant le volume occupé par une mole d'azote ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [143,144,154].

En outre, il est possible d'utiliser la théorie de Dubinin afin d'évaluer le volume maximal de vapeur pouvant être condensé dans les micropores du matériau et donc d'obtenir un ordre de grandeur du volume microporeux. Pour ce faire, il est nécessaire de tracer l'évolution du logarithme du volume adsorbé en fonction du logarithme au carré du rapport  $\frac{p_0}{p}$ . Il en ressort une droite, appelée isotherme d'adsorption de Dubinin, dont la forme est la suivante :

$$\log v = \log v_0 - D * \left( \log \frac{p_0}{p} \right)^2 \quad \text{Eq(II. 9)}$$

Avec :

$v$  : le volume de vapeur adsorbé dans les micropores sous la pression  $p$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

$v_0$  : le volume maximal de vapeur adsorbé ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

$D$  : un facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.

$P_0$  : la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de l'essai.

Concrètement,  $v$ ,  $p$  et  $p_0$  sont obtenus par les mesures d'adsorption. Le coefficient  $D$  peut quant à lui être déduit à partir de la pente et  $\log v_0$  représente le terme indépendant.

Graphiquement,  $\log v_0$  correspond donc à l'intersection avec l'origine de la droite. La théorie de Dubinin permet ainsi de calculer le volume des micropores. Cependant, l'équation décrite ne reste valable que pour de faibles pressions [143,144,154]. Enfin, une estimation de la taille moyenne des particules peut être obtenue à partir des isothermes d'adsorption/désorption

d'azote et des données BET. En admettant des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> non-poreuses et sphériques, il est possible de calculer leur diamètre moyen  $D_{\text{BET}}$  (nm) en fonction de la masse volumique théorique de la phase  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) et de la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  (cm<sup>2</sup>/g) :

$$\frac{D_{\text{BET}}}{6} = \frac{1}{\rho S_{\text{BET}}} \quad \text{Eq(II. 10)}$$

En tenant compte des densités des différentes phases présentes dans les échantillons, il est possible de développer la relation précédente pour obtenir l'équation suivante :

$$d_{\text{BET}} = \frac{6 \cdot 10^7}{([\rho \cdot \%]_{\text{amorphe}} + [\rho \cdot \%]_{\text{anatase}} + [\rho \cdot \%]_{\text{brookite}} + [\rho \cdot \%]_{\text{rutile}}) \cdot S_{\text{BET}}} \quad \text{Eq(II. 11)}$$

Avec :

$d_{\text{BET}}$  : le diamètre moyen des particules (nm).

$\rho$  : la masse volumique théorique de la phase (g/cm<sup>3</sup>) (avec  $\rho_{\text{amorphe}} = 3,6$  g/cm<sup>3</sup> a ,  $\rho_{\text{anatase}} = 3,89$  g/cm<sup>3</sup> ,  $\rho_{\text{brookite}} = 4,12$  g/cm<sup>3</sup> et  $\rho_{\text{rutile}} = 4,23$  g/cm<sup>3</sup> [143,144,156-160]).

% : la proportion de la phase dans l'échantillon (estimée au moyen du programme Topas).

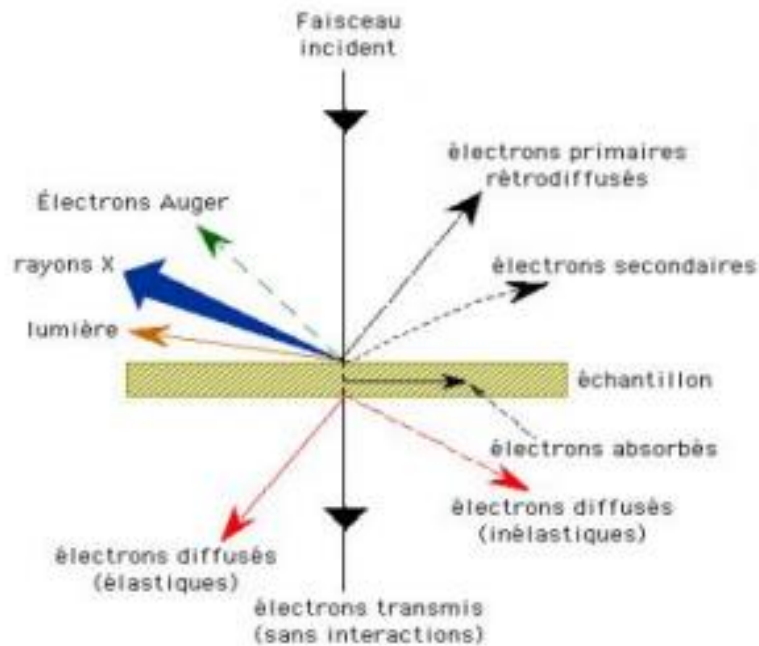
$S_{\text{BET}}$  : la surface spécifique de l'échantillon (cm<sup>2</sup> /g) [92,106,145].

### II.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

A côté des estimations de tailles obtenues par les méthodes de DRX et de BET, la microscopie électronique en transmission a également pu être pratiquée sur un nombre limité d'échantillons. Pour des raisons d'ordre pratique et économique, il est en effet paru plus judicieux d'effectuer une sélection des échantillons synthétisés. La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'imagerie à résolution nanométrique consistant à scanner un échantillon suffisamment mince au moyen d'un faisceau d'électrons très énergétiques. Comme en atteste la Figure II.5., les types d'interactions entre les électrons et la matière peuvent être de natures variées.

Dans le cas du MET, ce sont les électrons transmis qui sont collectés et analysés de manière à obtenir les caractéristiques morphologiques de l'échantillon. Une fois collectés, ces électrons transmis passent par un système de lentilles magnétiques qui permet de projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent. Cet écran convertit ainsi une image électronique en image optique [155]. Il convient tout de même de préciser que cette méthode d'analyse nécessite un vide extrêmement poussé (en vue d'éviter l'oxydation de la pointe du canon à

électrons et une chute drastique de l'effet d'émission). Cette exigence en fait des machines très coûteuses et délicates à manipuler [143,144,150,161].



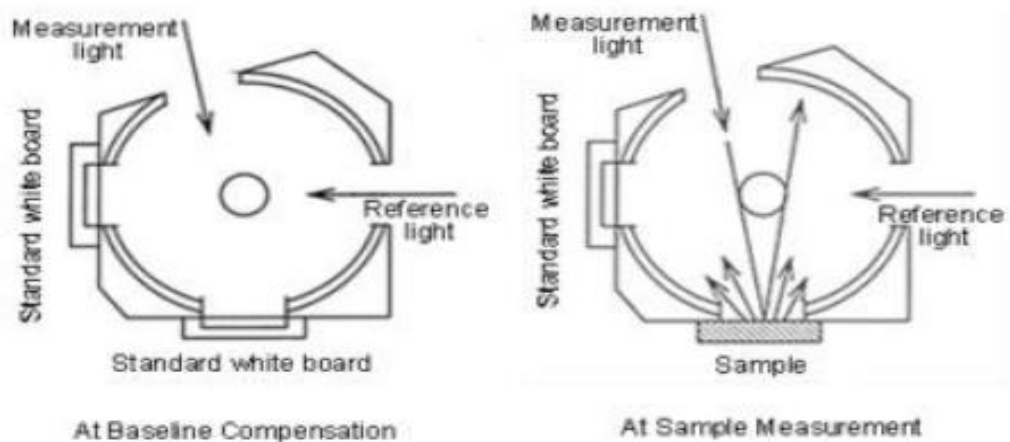
**Figure II.5. Types d'interactions des électrons avec la matière [162]**

Au niveau de la préparation des échantillons, les poudres sont tout d'abord dispersées dans de l'eau désionisée avant d'être soumises aux ultrasons durant 15 min. Une goutte de cette dispersion est alors déposée sur une grille en cuivre de quelques millimètres de diamètre et recouverte d'un film de carbone (Formvar/Carbon on 200 Mesh Cu de Agar Scientific®). Après évaporation de l'eau (20 h), la grille avec l'échantillon est analysée au moyen du microscope électronique en transmission Philips CM 100, 200 kV. Les images obtenues permettent à la fois d'observer la structure des photocatalyseurs de TiO<sub>2</sub> pur, dopé à l'azote et codopé à l'azote et au précurseur du zirconium, ainsi que d'évaluer le diamètre moyen des particules [155].

#### **II.5.4. Spectroscopie UV/Visible en réflectance diffuse**

Cette mesure a pour but de déduire les propriétés optiques et électroniques d'un matériau (telles que la mesure de la bande interdite ou band gap d'un photocatalyseur). Lorsqu'un

rayonnement lumineux arrive sur un matériau, ce dernier peut être partiellement absorbé, transmis, diffusé ou encore réfléchi [155]. C'est principalement cette dernière catégorie qui va être utilisée en réflectance. La réflectance peut se définir comme le rapport entre les intensités des rayons incidents et des rayons réfléchis [143,163]. La Figure II.6 illustre le principe de fonctionnement de la méthode. Lorsqu'un rayonnement incident rencontre la surface d'un échantillon, il est partiellement absorbé et diffusé dans toutes les directions. Ces rayons diffusés sont alors collectés par une sphère d'intégration avant d'être transmis au spectrophotomètre pour analyse. La comparaison du rayonnement diffusé avec le rayonnement incident initial permet in fine de déduire la réflectance  $R_{\text{échantillon}}$  [143].



**Figure II.6. Principe de base de la spectroscopie UV/Visible en réflectance diffuse [164]**

La fonction de Kubelka-Munk est utilisée pour déterminer le coefficient d'absorbance :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Eq(II. 12)}$$

avec :

$(R_{\infty})$  est le coefficient d'absorbance

$R_{\infty}$  : la réflectance d'une couche infiniment fine donnée par  $R_{\infty} = R_{\text{échantillon}} / R_{\text{référence}}$

K et S : les constantes d'absorption et de diffusion de Kubelka-Munk respectivement [143,165].

En transformant la fonction de Kubelka-Munk, il est possible de déterminer la bande interdite  $E_g$  des échantillons. Pour ce faire, il convient d'exprimer la relation ci-dessus en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$  :

$$(h\nu * F(R_{\infty}))^2 = A * (h\nu - E_g) \quad \text{Eq(II. 13)}$$

Avec :

$h$  : la constante de Planck ( $4,13567 \cdot 10^{-15}$  eV. s).

$\nu$  : la fréquence de vibration (Hz).

$A$  : une constante de proportionnalité

$E_g$  : la bande interdite ou band gap [143,166].

Concrètement, les propriétés optiques des échantillons sont évaluées (en utilisant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme référence) par des mesures de spectroscopie en réflexion diffuse dans la région 250-600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 S UV/VIS/NIR. Ce dernier est équipé d'une sphère d'intégration revêtue d'un spectralon (150 mm InGaAs Int. Sphere de PerkinElmer. Waltham, MA, USA). Les spectres UV-Vis, enregistrés en mode de réflectance diffuse, sont transformés à l'aide de la méthode de la fonction Kubelka- Munk [167,168].

### **II.5.5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)**

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est un procédé d'analyse permettant d'obtenir des informations quant à la nature des éléments présents dans l'échantillon sous investigation. Son principe de base consiste à irradier une surface solide par un faisceau de rayons X, c.-à-d. des photons avec une énergie spécifique. Il se produit alors une excitation des états électroniques des atomes composant la surface de l'échantillon et des électrons vont être éjectés. Ces électrons passent dans un analyseur d'énergie hémisphérique qui va permettre de les filtrer et un détecteur sensible à la position va enregistrer l'intensité pour un niveau d'énergie défini. On obtient alors un spectre d'énergie sur lequel apparaît des pics. Ces pics traduisent l'éjection, à partir des atomes de surfaces, d'électrons d'énergie particulière, caractéristique de la surface chimique analysée [169-171]. La Figure II.7 schématise le processus de photoémission. Les rayons X sont absorbés par l'atome/la molécule et un électron est éjecté dont l'énergie cinétique, bien définie, peut être mesurée grâce à l'analyseur [155].

La nature des éléments présents sur la surface, leur état chimique ainsi que l'énergie de liaison des électrons éjectés peuvent alors être déduits grâce à cette mesure et à partir de l'équation suivante :

$$KE = h\nu - BE \quad \text{Eq(II. 14)}$$

Avec :

$KE$  : l'énergie cinétique de l'électron éjecté.

$h\nu$  : l'énergie des photons incidents.

$BE$  : l'énergie de liaison de l'électron éjecté.

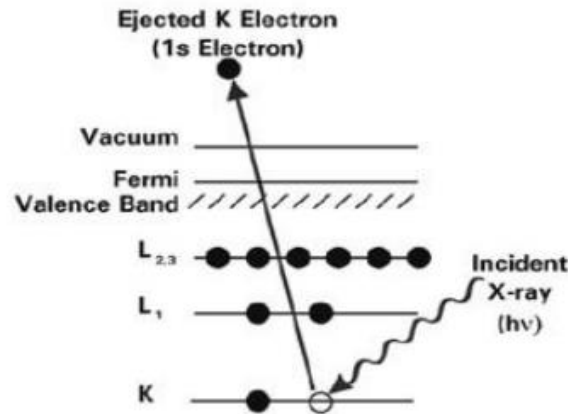


Figure II.7. Processus de photoémission [170]

L'énergie cinétique  $KE$  dépend à la fois de l'élément, de l'orbitale ainsi que de l'environnement de l'atome duquel l'électron est éjecté. Les énergies des pics permettent ainsi l'identification des éléments de surface, mais ce n'est pas tout. La XPS est une technique de caractérisation quantitative en ce sens que le nombre d'électrons enregistré pour une transition donnée, est proportionnel au nombre d'atomes présents sur la surface. L'intensité des pics apporte donc une information sur la quantité des éléments présents sur la surface.

Il semble également important de mentionner que des déplacements chimiques peuvent apparaître dans les données XPS. Ces shifts peuvent fournir des informations précieuses sur l'échantillon étant donné qu'ils reflètent l'influence des liens chimiques avec les atomes voisins. Ces liens chimiques viennent perturber l'énergie de liaison des électrons, notamment en raison de l'effet électro-négatif dû à la présence d'un autre atome [169-171]. Les résultats de ce travail ont été obtenus à l'aide d'un appareil SSX 100/206 équipé d'une source à rayons X monochromatique en aluminium (1486.6 eV) fonctionnant à (10 kV/20 mA). Afin de réaliser ces mesures, les échantillons sont préalablement placés dans une chambre d'analyse sous vide dont la pression résiduelle s'élève à approximativement  $10^{-8}$  Pa.

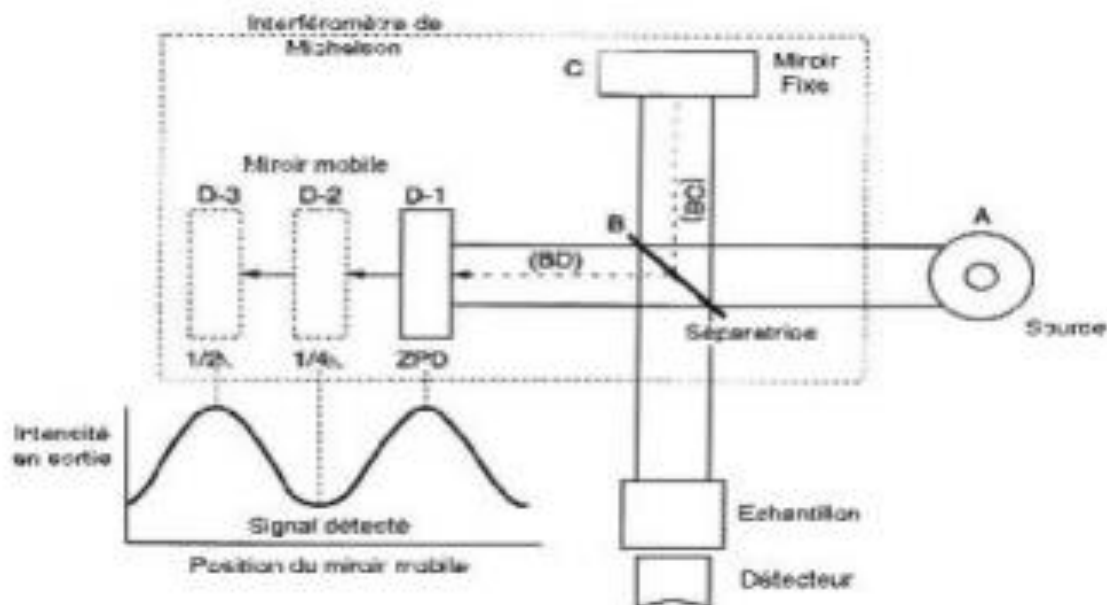


### **II.5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier la nature et la quantité des éléments présents au sein d'un matériau. En particulier, la méthode fournit une information quant aux types de liaisons chimiques [155]. Pour ce faire, la FTIR se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon étudié. Les intensités d'absorption sont mesurées aux différentes longueurs d'onde émises, ce qui permet la détection de vibrations caractéristiques et l'identification des fonctions chimiques en présence [143,172–174]. Lorsqu'un rayonnement lumineux est envoyé sur un échantillon, certains rayons sont absorbés par le matériau tandis que d'autres sont simplement transmis. En effet, seuls les photons de longueurs d'onde (énergies) voisines de l'énergie de vibration de la (des) molécule(s) constituant l'échantillon peuvent être absorbés, causant de par ce fait une diminution de l'intensité réfléchi et/ou transmise. Le domaine infrarouge se situe entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  et correspond au domaine de vibration des molécules. Cependant, la géométrie ainsi que la symétrie des molécules interviennent également dans la sélection des modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption est ainsi particulièrement dépendante de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. En conséquence, l'intérêt de la FTIR réside dans le fait que des matériaux de composition et de structure données, produisent des empreintes spectrales différentes, correspondant chacune à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques et permettant l'identification de l'échantillon analysé [172,173].

La Figure II.8 représente le principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. L'idée consiste à envoyer un faisceau infrarouge dans un interféromètre de Michelson capable de moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Ce dernier est constitué d'un miroir fixe, d'un miroir mobile (ajustable très précisément) ainsi que d'un séparateur de faisceau.

Lors de l'illumination, une moitié de faisceau est ainsi dirigée vers le miroir fixe et l'autre vers le miroir mobile. Après réflexion, il y a recombinaison des deux demi-faisceaux et des interférences destructives et constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé frappe alors l'échantillon, où des absorptions ont lieu, avant d'atteindre le détecteur qui le convertit en signal électrique. Ce signal, appelé interférogramme, représente une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.



**Figure II.8.** Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [172]

L'opération mathématique « transformée de Fourier » permet en fin de compte de traduire et de convertir ces données en un spectre d'absorption analysable et interprétable [143,172–174]. Le spectre infrarouge peut être vu comme une « empreinte moléculaire » de l'échantillon analysé. Il fournit deux types d'information. D'une part, la nature des liaisons chimiques en présence peut être déduite à partir de la position des pics d'absorption. D'autre part, la quantité des liaisons présentes peut être estimée à partir de l'intensité de ces pics. Chaque matériau dispose donc d'un spectre infrarouge qui lui est propre [155].

Dans ce travail, les analyses par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge 630 Cary (400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , Agilent, Santa Clara, CA, USA) afin de caractériser les groupes fonctionnels de surface des poudres.

### II.5.7. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique utilisée dans l'étude des matériaux semiconducteurs ou isolants. Elle permet de renseigner sur les propriétés électroniques (nature du gap optique, recombinaison des paires  $e^-/h^+$ , présence de défauts et d'impuretés au sein du matériau). La photoluminescence est utilisée dans le cadre de l'étude de l'influence des modifications apportées au  $\text{TiO}_2$ , en particulier pour la compréhension des transferts et/ou de la séparation des charges photo-générées, afin de les relier à l'activité photocatalytique. En effet, cette méthode repose sur la photo-excitation du matériau, conduisant au passage des électrons vers

des états d'énergie supérieure. Lorsque des transitions radiatives sont possibles, la technique repose sur la mesure du rayonnement émis lors du retour à l'état fondamental de ces électrons et une variation d'intensité de ce signal est observée en fonction de la présence ou non d'éléments favorisant le transfert des électrons.

Les mesures de photoluminescence sont effectuées à température ambiante à l'aide d'un fluorimètre Shimadzu RF-6000 équipé d'une source d'excitation au xénon. Tous les spectres d'émission sont obtenus avec une bonne résolution spectrale du détecteur.

### **II.5.8. Dosage par spectroscopie d'émission au plasma (ICP)**

La technique utilisée pour le dosage du titane, des métaux nobles et de l'azote est la spectrométrie à plasma à couplage inductif (l'ICP/AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), le dosage est effectué par minéralisation de l'échantillon par voie acide. Cette méthode consiste en une mise en solution en bécher en présence d'acide sulfurique, d'eau régale et d'acide fluorhydrique. Le mélange est porté à évaporation maximale toute une nuit puis attaqué une seconde fois par l'acide chlorhydrique. Après cette étape de minéralisation de l'échantillon, la composition de l'échantillon est déterminée par spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES), équipée d'un dispositif ICAP 6500 THERMO Scientific (Waltham, MA, USA). Le protocole d'analyse est entièrement détaillé dans [114].

### **II.5.9. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer les pertes de masse engendrées par un traitement thermique sous flux de gaz en fonction de la température. L'intérêt de travailler sous atmosphère contrôlée est d'étudier non pas un solide isolé, mais un système solide-gaz. Cette technique permet d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, mais également, d'autre part si la sensibilité de l'analyse le permet, de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulés ou adsorbés à la surface après le test photocatalytique.

L'analyse thermogravimétrique est effectuée sur un analyseur thermique SETARAM LabSysEvo1600 (KEP Technologies, Mougins, France) jusqu'à 700°C sous pression atmosphérique.

## **II.6. Conclusion**

Une réaction photocatalytique est une réaction provoquée par l'absorption de la lumière par un matériau solide. La photocatalyse des semi-conducteurs a un potentiel important pour

atteindre une production d'énergie efficace et traiter la pollution aquatique. La photocatalyse dépend de différentes propriétés comme la taille, la forme et la morphologie du semi-conducteur. La photocatalyse comprend deux réactions : l'oxydation et la réduction. Les deux réactions commencent en présence de lumière et d'un nanophotocatalyseur à base de semi-conducteurs, qu'il soit métallique, non métallique ou autres nanomatériaux. Sous l'effet de la lumière, des électrons et des trous sont générés et réagissent simultanément avec les molécules d'eau et d'oxygène. Ces réactions sont appelées réactions d'oxydation et de réduction. En raison de leurs propriétés photolytiques améliorées, les nanoparticules d'oxyde métallique sont de bons candidats pour le traitement chimique des effluents liquides.

**Chapitre III : Méthodologie  
des plans d'expérience**

## **Chapitre III : Méthodologie des plans d'expériences**

### **III.1. Introduction**

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques qui se sont posés le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et ils n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences [25,175].

Réaliser des expériences afin d'étudier et de comprendre un phénomène est une démarche qui remonte à la nuit des temps. Dès le moyen-âge Nicolas Oresme (1325-1382) aborde cette question dans ses écrits. Inspirateur de Descartes et Leibnitz, Francis Bacon (1561-1626) est un des précurseurs de la méthode expérimentale. En 1627 il fait, par exemple, macérer des grains de blé dans neuf concoctions différentes afin d'étudier leur effet sur la rapidité de germination. Arthur Young (1746-1820) cherche ensuite à systématiser le procédé et aborde la notion de répétabilité des expériences afin de prendre en compte leur variabilité. Ses travaux concernent surtout l'agronomie et la mise en œuvre de méthodes "modernes" de culture, basées plus sur l'expérimentation que sur des préjugés ou l'habitude. C'est ensuite principalement au 19<sup>ème</sup> siècle que les méthodes expérimentales se démocratisent. Citons à titre d'exemple les expériences médicales menées par Claude Bernard (1813-1878) ainsi que son ouvrage "Principes de médecine expérimentale" [176].

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expérience, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la Statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919, à la "Rothamsted Experimental Station", centre de recherche agronomique situé au nord de Londres. Il cherche alors à augmenter les rendements agricoles en combinant divers types d'engrais, de variétés végétales, de méthodes de cultures, de types de sols, etc... Face à l'impossibilité de réaliser la totalité des expériences ceci l'amène à proposer des configurations expérimentales basées sur des modèles statistiques rigoureux (tels que les carrés latins). Ceci constitue le point de départ de la méthode théorique des plans d'expérience. Un célèbre ouvrage sur le sujet a été publié en 1935 [177].

Une synthèse des travaux de Fisher dans le domaine des plans d'expérience a été réalisée par D. A. Preece [149]. Divers chercheurs ont par la suite marché dans les traces de Fisher afin de

promouvoir et développer l'utilisation des techniques de planification expérimentales dans d'autres domaines que l'agronomie [178]. Dès les années 50, les travaux de Box et de ses collaborateurs (principalement sur les surfaces de réponse) ont entraîné un bon nombre d'applications pratiques. Mais ce sont certainement les travaux de G. Taguchi qui ont permis une vaste diffusion des plans d'expériences, notamment dans le milieu industriel. Travaillant, entre autres, comme consultant pour de multiples entreprises japonaises, G. Taguchi a eu l'idée de réaliser des tables de configurations expérimentales de référence facilement utilisables par des non-spécialistes [176]. Il a de plus inclus l'expérimentation au sein d'une démarche plus large de "qualité totale" amenant à la conception de produits fiables et de bonne qualité. Ses idées ont été mises en œuvre dans bon nombre d'industries japonaises dès les années 70 [176].

De nombreux chercheurs contemporains ont continué le développement de cette branche de la Statistique dans des voies diverses et variées : adaptation des plans d'expérience pour les problèmes de mélanges, introduction d'effets de blocs, utilisation de modèles non-linéaires, utilisation de modèles contenant des effets de voisinage, plans d'expérience pour expériences simulées, etc ...

Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités [25,178]. Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles, Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries [179].

### **III.2. Principe**

Au cours de son étude, un expérimentateur cherche généralement à :

- Arriver rapidement aux meilleurs résultats possibles,
- Éviter de réaliser des expériences inutiles,
- Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- Permettre d'avancer à coup sûr,
- Établir la modélisation du phénomène étudié,
- Découvrir la solution optimale [179].

Le principe de cette méthode consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci permet

d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences est donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [180].

### **III.3. Vocabulaire des plans d'expériences**

Dans la science des plans d'expériences, plusieurs termes sont utilisés dont la compréhension de la signification permet une bonne exploitation de la méthode.

#### **III.3.1. Le facteur**

##### **a- Définition**

On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion classique de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. Cette hypothèse est obligatoire pour les plans d'expérience puisque nous allons par la suite proposer une liste des expériences à réaliser. Il est donc impératif que l'expérimentateur puisse s'y tenir en adaptant les facteurs aux diverses valeurs données.

Remarquons que les facteurs peuvent être quantitatifs lorsqu'ils sont naturellement exprimés à l'aide de valeurs numériques (pression, température, durée, etc....) ou bien qualitatifs dans le cas contraire (couleur, type de matériau, sexe, etc....). Il est classique de transformer des facteurs qualitatifs en facteurs quantitatifs à l'aide d'un codage approprié [176].

##### **b- Domaine de variation**

Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur est nécessaire pour la réalisation des expériences.

En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (Figure III.1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [25].



La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [179].

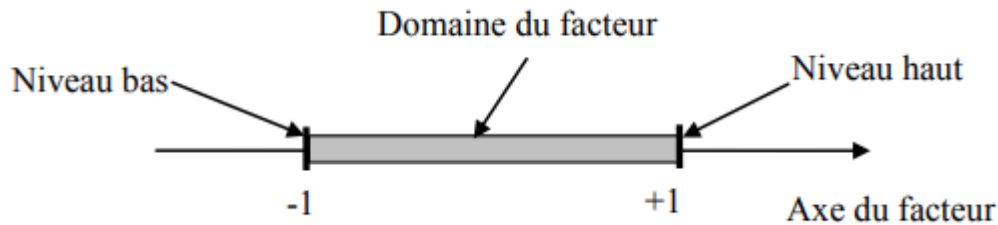


Figure III.1. Domaine de variation d'un facteur

### c- Domaine expérimental

Considérons un ensemble de  $m$  facteurs quantitatifs utilisés afin d'expliquer au mieux un phénomène complexe. Chaque facteur  $i$ , ( $i=1, \dots, m$ ), prend alors des valeurs dans l'intervalle  $[a_i, b_i]$  où  $a_i$  et  $b_i$  sont respectivement ses niveaux bas et haut. En pratique cet intervalle est simplement la plage de variations autorisée pour le facteur. Il appartient aux spécialistes du phénomène étudié de fournir ces informations préalables [176].

Le domaine expérimental représente les conditions opératoires dans lequel il est possible de réaliser les expériences [25,176,179].

### d- Types de facteurs

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. Dans le cas de facteurs dits continus dans l'intervalle étudié, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Les valeurs prises par ces facteurs sont donc représentées par des nombres continus [179].

Les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets [179].

Les facteurs ordonnables sont des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique [179].

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, etc [179].

### III.3.2. Réponse:

#### a- Définition

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée [176]. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [25]. On supposera toujours ici que cette grandeur est numérique et qu'une seule réponse à la fois est observée (des techniques de planification multi réponses existent aussi voire, par exemple, le chapitre 7 de Khuri et Cornell [181]). Il appartient aux spécialistes du phénomène étudié de cerner au mieux ce qui les intéresse et de fournir le type de réponse étudié ainsi que l'objectif souhaité vis-à-vis de celle-ci. Cet objectif est dans la plupart des cas une recherche d'extremum [176].

#### b- Surface de réponse

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse [25].

### III.3.3. Effets principaux et d'interaction

#### a- Effet d'un facteur :

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (Figure III.2.).

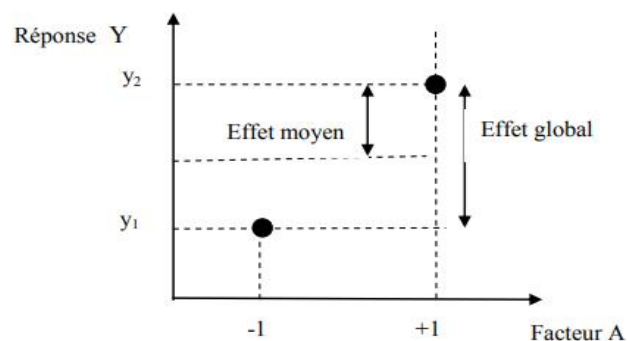
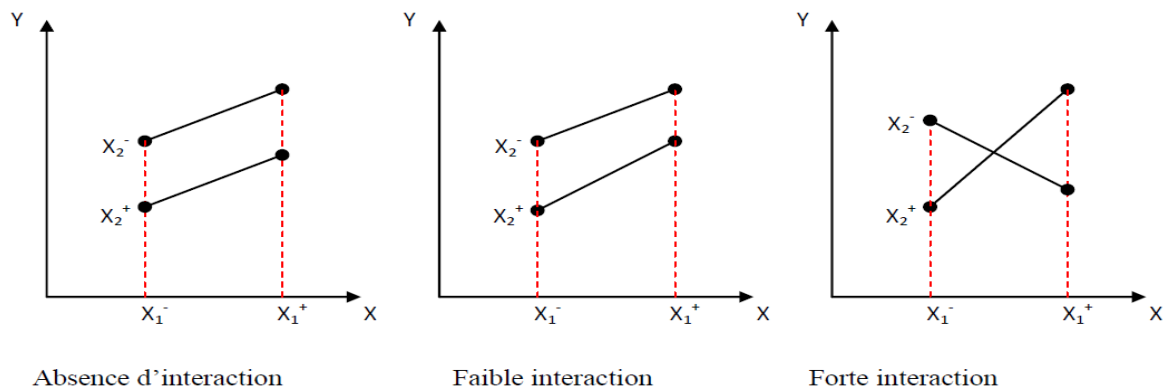


Figure III.2. Effet d'un facteur [182]

On définit l'effet global par  $y_2 - y_1$  et l'effet moyen par  $\frac{y_2 - y_1}{2}$ .

**b- Effet d'interaction :**

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Figure III.3) par le fait que les deux lignes ne sont pas parallèles. Plus les lignes s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé [183].



**Figure III.3. Représentation graphique d'une interaction [183]**

**III.3.4. Variables codées**

**a- Coordonnées centrées réduites**

Le codage des valeurs de chaque variable étudiée s'effectue en attribuant la valeur -1 au niveau inférieur d'un facteur, et +1 au niveau supérieur. Ces nouvelles variables s'appellent variables centrées réduites, soit :

$Z_j^{\max}$  la valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur j ;

$Z_j^{\min}$  la valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur j.

$$Z_j^0 = \frac{Z_j^{\max} + Z_j^{\min}}{2} \quad j = 1, \dots, k \quad \text{eq(III. 1a)}$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_j^{\max} - Z_j^{\min}}{2} \quad j = 1, \dots, k \quad \text{eq(III. 1b)}$$

$Z_j^0$  : est la valeur du facteur j au centre du domaine exprimée en unité courante.

$\Delta Z_j$  : est le pas de variation.

### b- Formule de passage

L'écriture des variables réelles sous forme de variables centrées réduites (ou codées)  $x_j$  s'effectue en appliquant la formule eq(III.3), qui permet aussi de passer des variables codées aux variables réelles :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad j = 1, \dots, k \quad \text{eq(III. 2)}$$

Il est très important de préciser que le sens du terme « variable centrée réduite » en science des plans d'expériences est différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité [175]. Dans les plans d'expériences, « centrée » indique le changement d'origine et « réduite » signale la nouvelle unité. On utilise également le terme de « variables codées » ou « unités codées » [179].

Le codage des variables facilite l'exploitation du plan, en gardant l'anonymité des valeurs réelles des facteurs, et simplifie la représentation de la matrice d'expériences.

### III.3.5. Matrice des expériences

Un plan d'expériences est un tableau ou une matrice dont les colonnes représentent des facteurs et les lignes des essais. La dernière colonne représente la réponse mesurée du système en se fixant un seul niveau de chaque facteur étudié [184].

C'est la matrice qui rassemble les niveaux pris par les variables codées pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre du plan choisi [175].

La matrice d'expériences définit les essais à réaliser, le terme essai est l'équivalent de point expérimental lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expériences [25], Le Tableau suivant donne un exemple de matrice d'expériences correspondant à un plan factoriel complet à 2 niveau et à 2 facteurs.

**Tableau III.1. Matrice d'expériences**

N° essai	Facteur 1	Facteur 2
1 (A)	-1	-1
2 (B)	-1	+1
3 (C)	+1	-1
4 (D)	+1	+1

### III.4. Les types des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont regroupés en trois grandes familles, à savoir, les plans de mélange, les plans de criblage et les plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponses. Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants [183]. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée [185].

L'objectif des plans de criblage est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. A titre d'exemple, les plans factoriels complets à deux niveaux, les plans factoriels fractionnaires et les plans de Plackett-Burman...etc [186].

Quant aux plans pour surfaces de surface, ils servent à obtenir une relation précise entre les variations des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

#### III.4.1. Les plans factoriels à 2 niveaux

Les équations de regression que l'on peut construire grâce à ces plans sont des polynomes de 1<sup>er</sup> degré avec interactions ;

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{i,j,l=1 \\ i \neq j \neq l}}^k b_{ijl} x_i x_j x_l + \dots \quad \text{Eq(III. 3)}$$

On appelle le coefficient  $b_0$  : terme constant de l'équation de régression ; les coefficients  $b_j$  : effets linéaires ; les coefficients  $b_{ij}$  : effets d'interaction entre deux facteurs, les coefficients  $b_{ijl}$  : effets d'interaction entre trois facteurs, ...

Cette relation mathématique montre la variation dans la réponse « y » induite par la variation d'un ou plusieurs facteurs [189]. Ce modèle est appelé « modèle postulé » ou « à priori » [179].

#### a- Les plans factoriels complets

Les plans factoriels complets en tant que plans d'expériences sont issus des travaux de R.A. Fischer [187]. Comme chaque facteur a 2 niveaux, le nombre total d'essais à effectuer qui est la combinaison de tous les k facteurs est de  $2^k$  (k est le nombre de facteurs indépendants). Un plan factoriel permet d'estimer, non seulement les effets des facteurs (A, B, C...), mais

également toutes leurs interactions deux à deux, trois à trois, ..., jusqu'à A.B.C.D.E..., qui fait intervenir les k facteurs de l'étude [188]. Les avantages des plans factoriels complets à deux niveaux sont nombreux, on peut citer certain à savoir :

- Facilité du contrôle des essais et minimisation des erreurs car chaque facteur ne prend que deux niveaux.
- Etude de toutes les combinaisons possibles des niveaux, en assurant les meilleurs résultats avec une modélisation mathématique immédiate.
- Le résultat qu'on obtient avec un plan factoriel complet peuvent être utilisé en partie ou en totalité, soit pour étudier une zone du domaine expérimental ou pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

Pour réduire le nombre d'essais à effectuer, qui est très élevé ( $2^k$ ) dans le cas de ces plans complets, des plans dits fractionnaires ont été développés [183].

#### **b- Les plans fractionnaires à deux niveaux**

Lorsque le nombre de facteurs augmente, le rapport du nombre des informations utiles au nombre total d'essais diminue de façon alarmante. Pour cette raison, l'utilisation des plans fractionnaires est la solution la plus adéquate pour la réduction de la charge expérimentale en focalisant l'attention sur les effets les plus intéressants. En effet, en physico-chimie, en biologie, etc les interactions d'ordre 2 (A.B, A.C, B.C) et au-delà (A.B.C) sont bien souvent négligeables [25].

Lorsque le nombre de facteurs augmente, la solution proposée par les plans fractionnaires, consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets d'ordre inférieur. Le plan fractionnaire construit avec la moitié du plan complet initial nécessite  $\frac{1}{2}2^k$  soit  $2^{k-1}$  essais. Un plan fractionnaire  $2^{k-p}$  permet d'étudier k facteurs prenant chacun 2 niveaux sur la base d'un plan complet divisé par  $2^p$ . Les plans fractionnaires se servent des interactions des plans complets pour étudier les effets supplémentaires [188].

#### **III.4.2. Plans de modélisation**

L'objectif de ce plan est de trouver la relation mathématique qui lie les réponses mesurées aux facteurs sélectionnés pour cette modélisation. L'équation est souvent un polynôme du second degré avec interaction :

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad \text{Eq(III. 4)}$$

Les coefficients  $b_{jj}$  sont relatifs aux effets quadratiques

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude. On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile. On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième degré [186]. Il existe plusieurs types de plans du second degré, les plus employés sont les plans composites centrés et les plans de Box-Behnken [183].

Le plan composite est un plan de modélisation qui consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel et à être complété par des expériences au centre et en étoile du domaine d'étude [183,190-193]. Pour  $k$  facteurs étudiés, ce plan comporte trois groupes d'essais :

- Les  $N_f = 2^k$ : expériences aux sommets du plan factoriel à deux niveaux;
- Les  $N_\alpha = 2k$  expériences du plan en étoile situés symétriquement sur les axes du domaine à une distance  $\pm \alpha$  du centre;
- Les  $N_0$  expériences au centre du domaine d'étude.

Le nombre total des essais à réaliser pour  $k$  facteurs est donc  $N = N_f + N_\alpha + N_0$

La distance  $\alpha$  du centre du plan à un point en étoile est appelé aussi « bras de l'étoile » [25].

La variance des prévisions des plans isovariants par rotation est constante dans tout le domaine si la condition suivante est vérifiée.

$$N_0 \geq 1 \text{ et } \alpha = N_f^{-\frac{1}{4}} \quad \text{Eq(III. 5)}$$

Ces plans présentent l'avantage de se prêter au déroulement séquentiel d'une étude et d'exiger un nombre d'expériences relativement peu élevé [194].

### III.5. Les logiciels exploités en planification des expériences

Ces logiciels possèdent une base de données de plans conventionnels et permettent aussi la construction des plans particuliers. L'utilisation des logiciels facilite la tâche de l'expérimentateur en lui assurant la meilleure planification des expériences et la meilleure

analyse des résultats en évitant la perte du temps énorme due à la programmation en utilisant des tableurs. Les logiciels calculent non seulement les coefficients mais aussi effectuent les analyses statistiques menant à la validation des modèles mathématiques. Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences [194].

Le tableau III.2 énumère les principaux logiciels des plans d'expériences et leurs sites internet correspondants [179,195].

**Tableau III.2. Principaux logiciels des plans d'expériences [195]**

<b>Logiciels</b>	<b>Sites internet</b>
<b>JMP</b>	<a href="http://www.jmpdiscovery.com">http://www.jmpdiscovery.com</a>
<b>Minitab</b>	<a href="http://www.minitab.fr">http://www.minitab.fr</a>
<b>Statistica</b>	<a href="http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica">http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica</a>
<b>Statgraphics</b>	<a href="http://www.sigmaplus.fr">http://www.sigmaplus.fr</a>
<b>Unscrambler</b>	<a href="http://www.camo.no">http://www.camo.no</a>
<b>Pirouette</b>	<a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>
<b>Modde</b>	<a href="http://www.umetrics.com">http://www.umetrics.com</a>

### **III.6. Les outils statistiques d'analyse**

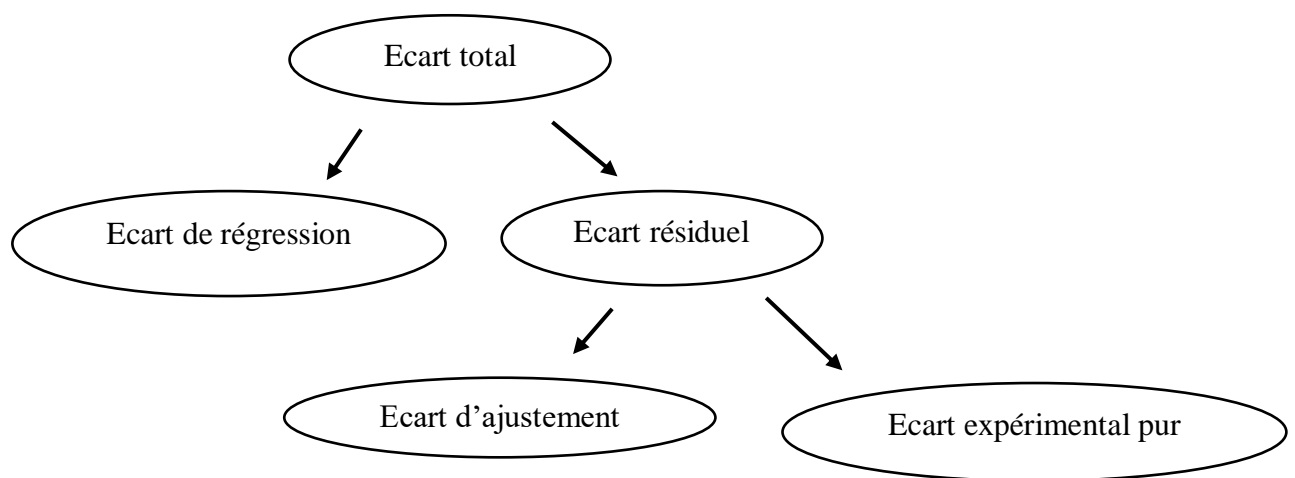
#### **III.6.1. Analyse de la variance**

Une difficulté inhérente à l'expérimentation consiste en la non-répétabilité des résultats mesurés. Ce problème peut avoir des origines diverses et fausser le résultat obtenu. La problématique consiste donc à déterminer quand un résultat est influent ou non. Il va donc falloir estimer l'erreur que l'on commet sur le calcul des différents effets [180].



L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique [183]. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures  $y_i$  du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la Figure III.4 [186].

« D'une façon générale, en matière de régression, le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé et une composante résiduelle. La première est testée par rapport à la deuxième » [196].



**Figure III.4. Différents types d'écarts**

- a- **L'écart de régression** : est la partie des écarts modélisable par le modèle mathématique.
- b- **L'écart résiduel** : est la partie de l'écart total non modélisable, celui-ci correspond à la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et celle prédite par le modèle. Cet écart, considéré comme une erreur, est donc la somme de deux composantes : l'erreur expérimentale pure et l'erreur d'ajustement.
  - ✓ **L'écart expérimental pur** : Il est dû au fait que si l'on répète un certain nombre de fois la même expérience, on obtiendra à chaque fois une valeur différente de la réponse [183]. La dispersion des résultats ainsi constatée, est appelée erreur aléatoire ou erreur expérimentale (pure error en anglais) [197].
  - ✓ **L'erreur d'ajustement** : est un écart dû au manque d'ajustement lié à un choix inadapté du type de modèle postulé [183], c'est-à-dire, que le modèle choisi est probablement différent

du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Cet écart est le manque d'ajustement (LOF ou lack of fit en anglais) [197].

Le Tableau III.3 représente les formules appliquées pour la détermination des différentes valeurs des erreurs définies auparavant.

**Tableau III.3. La « table » ANOVA [180,183]**

Ecart	Somme des carrés (notée SS)	Nombre de degrés de liberté (noté f)	Variance (%) notée (S <sup>2</sup> )	F	p
Total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	$f_{tot} = N - 1$	$S_{tot}^2 = \frac{SS_{tot}}{f_{tot}}$	.	.
Résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2$	$f_{res} = N - f_{reg}$	$S_{res}^2 = \frac{SS_{res}}{f_{res}}$	F <sub>1</sub>	p <sub>1</sub>
Régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$f_{reg} = l - 1$	$S_{reg}^2 = \frac{SS_{reg}}{f_{reg}}$		
pur ou de reproductibilité	$SS_{repr} = \sum_{i=1}^{N_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2$ ou $SS_{repr} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_j)^2$	$f_{repr} = N_0 - 1$ ou $f_{repr} = N \cdot (m - 1)$	$S_{repr}^2 = \frac{SS_{repr}}{f_{repr}}$	F <sub>2</sub>	p <sub>2</sub>
ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{repr}$	$f_{aju} = f_{res} - f_{repr}$	$S_{aju}^2 = \frac{SS_{aju}}{f_{aju}}$		

$y_i$  : la valeur mesurée de la  $i^{ème}$  réponse,  $\bar{y}$  est la moyenne des réponses mesurées du plan,  $\hat{y}_i$  : la réponse prédite pour la  $i^{ème}$  expérience,  $y_{i0}$ : la valeur de la réponse mesurée au centre du domaine lors de l'essai  $i$ ,  $\bar{y}_0$  : la moyenne de l'ensemble des mesures au centre du domaine,  $l$  est le nombre de coefficients du modèle, F : test de Fisher, p : valeur de la probabilité pour le niveau de confiance fixé.

### III.6.2. La p-valeur

#### a- Modèle :

Cette probabilité peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 [183]. En général, un seuil de signification (noté  $\alpha$ ) de 0,05 est acceptable. Un seuil de signification de 0,05 indique 5 % de risques de conclure à tort que le modèle explique la variation dans la réponse.

- ✓ Si la valeur de p est inférieure ou égale au seuil de signification ( $p \leq \alpha$ ), on peut conclure que le modèle explique la variation dans la réponse.
- ✓ Si la valeur de p est supérieure au seuil de signification ( $p > \alpha$ ), on ne peut pas conclure que le modèle explique la variation dans la réponse. Il est sans doute nécessaire d'ajuster un nouveau modèle [198,199].

**b- Facteurs, interactions et groupes de termes :**

La valeur de  $p$ , (ou  $p$ -value), est la probabilité que le coefficient soit nul ou, autrement dit, sans importance ou peu significatif. Si la  $p$ -valeur est proche de 0 (probabilité nulle), le coefficient est influent car il n'est pas nul. Si la  $p$ -valeur est proche de 1, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable. Si la  $p$ -valeur possède une valeur intermédiaire, le coefficient est peut-être légèrement significatif ou non significatif [179].

L'interprétation dépend du type de terme du modèle concerné, et si un terme d'un modèle est statistiquement significatif ou pas. Les interprétations sont les suivantes :

- ✓ Si un terme d'interaction est significatif, on peut conclure que la relation entre un facteur et la réponse dépend des autres facteurs du terme.
- ✓ Si un terme quadratique est significatif, on peut conclure que la surface de réponse présente une courbure.
- ✓ Si un groupe de termes est statistiquement significatif, on peut conclure qu'au moins un des termes dans le groupe a un effet sur la réponse. Lorsque nous nous fondons sur la signification statistique pour choisir les termes à conserver dans un modèle, nous n'enlevons généralement pas des groupes entiers de termes en même temps. La signification statistique de termes individuels peut varier selon les termes du modèle [200].

**c- Inadéquation ou manque d'ajustement (LOF) :**

Un modèle de régression présente une inadéquation de l'ajustement lorsqu'il n'est pas capable de décrire correctement les relations fonctionnelles entre les facteurs expérimentaux et la réponse. Pour déterminer si le modèle rend correctement compte de la relation entre la réponse et les prédicteurs, on compare la valeur de  $p$  du test d'inadéquation de l'ajustement au seuil de signification considéré (généralement 5%) pour évaluer l'hypothèse nulle. L'hypothèse nulle pour le test d'inadéquation de l'ajustement est valide lorsque le modèle rend correctement compte de la relation entre la réponse et les prédicteurs [200,201].

- ✓ Valeur de  $p \leq \alpha$  : l'inadéquation de l'ajustement est statistiquement significative. Si la valeur de  $p$  est inférieure ou égale au seuil de signification, le modèle ne semble alors pas bien adapté aux données, et nous devons peut-être envisager de prendre en compte des termes d'ordre supérieur de prédicteurs existants, ou des prédicteurs supplémentaires, afin d'obtenir un meilleur ajustement aux données.

- ✓ Valeur de  $p > \alpha$  : l'inadéquation de l'ajustement n'est pas statistiquement significative. Si la valeur de  $p$  est supérieure au seuil de signification, le test ne détecte aucune inadéquation de l'ajustement [202].

**III.6.3. Les coefficients de détermination ( $R^2$ ,  $R^2_{ajusté}$ ) :**

C'est le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par sa relation avec une ou plusieurs variables de prédiction. Il est défini par [190,203]:

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la dispersion}}{\text{variation totale}} \quad \text{Eq(III. 6a)}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq(III. 6b)}$$

Avec la moyenne globale de toutes les réponses mesurées. :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad \text{Eq(III. 6c)}$$

Plus la valeur  $R^2$  est élevée, plus le modèle est ajusté aux données.  $R^2$  est toujours compris entre 0 et 100 % et devrait être supérieur à 0,8 pour un modèle raisonnable [201,204,205].

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon ( $N-l$ ) est plus petit. La formule de correction est donnée par [190,203] :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l - 1}{N - l} \quad \text{Eq(III. 6d)}$$

**III.6.4. Test de Student [175]**

Cette vérification peut se faire pour deux cas, le premier c'est quand tout le plan est répété  $m$  fois, et le deuxième c'est quand les essais au centre du domaine sont répétés  $No$  fois.

**a- Cas où chaque essai est répété  $m$  fois :**

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèles pour chacune des expériences du plan [182,206,207] :

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^m y_{ij}}{m} \quad j = 1, N \quad \text{Eq(III. 7a)}$$

Puis les variances de sondage :

$$S_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_j)^2}{m - 1} \quad j = 1, N \quad \text{Eq(III. 7b)}$$

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre total d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N S_j^2}{N} \quad \text{Eq(III. 8)}$$

**b- Cas où l'essai au centre est répété  $N_0$  fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{\text{repr}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2}{N_0 - 1} \quad \text{Eq(III. 9a)}$$

Avec  $(N_0 - 1)$  degrés de liberté et  $\bar{y}_0$  la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} y_i}{N_0} \quad \text{Eq(III. 9b)}$$

Dans les deux cas, la variance de « reproductibilité » est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$$H_0 = \ll b_j = 0 \gg$$

Contre l'hypothèse  $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg$

Ce test est basé sur le calcul de la variable aléatoire de Student  $t_j$  grâce au rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad \text{Eq(III. 10a)}$$

Où :

$b_j$ : le  $j^{\text{ème}}$  coefficient de l'équation de régression.

$S_{b_j}$  est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq(III. 10b)}$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de  $t_\alpha$  (f) pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté f. En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- ✓ Si  $t_j > t_\alpha$  (f), on rejette  $H_0$  au risque accepté.
- ✓ Si  $t_j < t_\alpha$  (f), on accepte  $H_0$  au risque accepté.

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque  $\alpha$  et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse [175].

### III.7. La validation du modèle

La validation du modèle mathématique passe par trois étapes importantes :

- ✓ Test de signification globale de la régression ou recherche de biais du modèle (premier test de Fisher Snedecor F1).
- ✓ L'analyse du manque d'ajustement (deuxième test de Fisher Snedecor F2).
- ✓ L'utilisation de points tests.

#### III.7.1. Recherche de biais du modèle

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences au moyen du test de Fisher. Pour ce faire, on compare la variance résiduelle à (N-1) degré de liberté à la variance de reproductibilité.

$$F1 = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad \text{Eq(III. 11a)}$$

Avec la variance résiduelle donnée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 1} \quad \text{Eq(III. 11b)}$$

Si  $F1 < F(0,95, N-1, N_0-1)$ , alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire estimée au centre du domaine. On peut alors conclure à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de « y » non expliquée par le modèle est aléatoire, ou que le modèle n'est pas biaisé.

### III.7.2. Signification de la régression

Si le modèle ne présente pas de biais, l'étape suivante consiste alors à effectuer le deuxième test de Fisher Snedecor qui est celui de la signification de la régression.

Pour répondre à la question « si la part des variations de  $y$  expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires », il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F2 = \frac{S_{\text{reg}}^2}{S_{\text{rés}}^2} \quad \text{Eq(III. 12a)}$$

La variance de regression étant donnée :

$$S_{\text{reg}}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{l-1} \quad \text{Eq(III. 12b)}$$

Si la valeur de  $F2$  est supérieure à la celle tabulée du test de Fisher  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l-1$  et  $f_2 = N-l$ , la régression est significative. Dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse  $y$  et l'équation est adéquate [175].

Cette validation peut aussi être faite par des points « tests » qui consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Ce dernier est validé si les différences entre les valeurs mesurées et calculées ne sont pas statistiquement significatives [183].

### III.8. Conclusion

L'approche des plans d'expériences consiste en une organisation et une programmation des essais en suivant des étapes bien déterminées. Cette démarche expérimentale s'appuie en premier lieu sur le choix judicieux des facteurs et de leurs domaines de variation, sur l'organisation des expériences et finalement l'analyse mathématique, statistique et graphique des résultats obtenus. La validation du modèle mathématique obtenu permet la prédiction des réponses et l'optimisation des paramètres sans repasser à l'expérimentation ; ce point représente l'intérêt majeur de cette méthode.

**Chapitre IV : Matériels et méthodes**

***Partie microbiologique***



## Chapitre IV : Matériels et méthodes- Partie microbiologique

### IV.1. Partie microbiologique

#### IV.1.1. Méthodes analytiques pour le dosage du phénol

Le phénol résiduel est quantifié en appliquant la méthode colorimétrique expliquée par Yang et Humphrey (1975) [208] et Edgar Emerson (1943) [209]. Après condensation rapide avec du 4-aminoantipyrène suivie d'une oxydation avec du ferricyanure de potassium en milieu alcalin, une couleur rougeâtre est observée à la fin de la réaction, dont l'intensité est caractéristique des complexes du phénol, Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Visible à 510 nm [210].

#### IV.1.2. Planification des expériences

La modélisation et l'optimisation des réponses ont été effectuées à l'aide d'un plan composite centré, fourni par le logiciel Minitab 17. Ce type de plan d'expérience est choisi pour évaluer les effets principaux et les interactions de trois paramètres : la concentration initiale de phénol (50-200 mg/L), le pH (6-8) et la concentration initiale en source d'azote  $[(NH_4)_2SO_4]_0$  (0-2 g/L) sur quatre réponses : le temps de latence  $\lambda$  (h), le taux de croissance  $\mu_{max}(h^{-1})$ , la densité optique maximale  $DO_{max}$  et le rendement de biodégradation du phénol  $Y(mg/h)$ . La signification statistique de ces modèles est évaluée par l'analyse de la variance (ANOVA).

Les corrélations entre les variables indépendantes (pH,  $[(NH_4)_2SO_4]_0$  et  $[phénol]_0$ ) et les réponses sont estimées par un modèle quadratique complet :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \dots \quad \text{Eq(VI.1)}$$

Où :

$b_0$  : terme constant ou moyenne estimée de la réponse.

$b_j$  : effets linéaires.  $i=1,3$

$b_{jj}$  : effets quadratiques.  $j=1,3$

$b_{ij}$  : effets d'interaction.  $i, j=1,3$  et  $i \neq j$

Le rendement de la biodégradation du phénol est calculé en fonction de la quantité de phénol dégradé et de la durée de la dégradation, comme suit [211] :

$$Y\left(\frac{mg}{h}\right) = \frac{\text{la quantité de phénol biodégradée (mg)}}{\text{temps de biodégradation (h)}} \quad \text{Eq(VI. 2)}$$

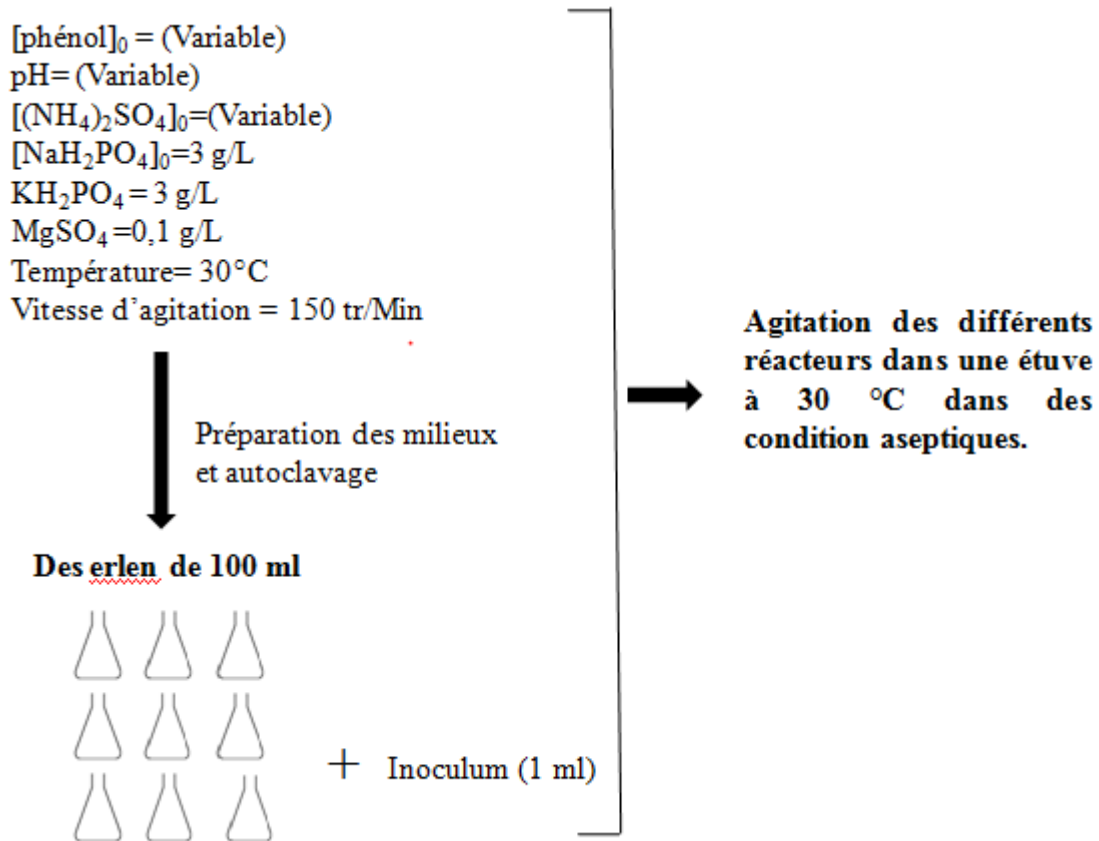
Et les paramètres de croissance (temps de latence :  $\lambda$  (h), taux de croissance maximum  $\mu_{\max}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) et densité optique maximale  $\text{DO}_{\max}$ ) sont déterminés pour chaque expérience du plan en utilisant le modèle primaire le plus approprié.

### IV.1.3. Méthodologie expérimentale

#### a- Essais de dégradation

Les expériences de biodégradation sont effectuées dans des conditions aseptiques (Figure VI.1), 1 mL de la culture conservée est inoculé dans 100 mL de bouillon nutritif moyen pendant 24 h à 30 °C et la biomasse obtenue est mise en suspension dans des solutions de NaCl à 0,5 % tel que défini précédemment. La densité initiale en inoculum fixée à 0,09, est mesurée par spectrophotométrie à 600 nm, une fois inoculée dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 100 mL de milieu salin. Le milieu de culture est composé de (en g/L) :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : 3,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 3,  $\text{MgSO}_4$  : 0,1. Selon le plan des expériences préalablement établi, les sources d'azote  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et de carbone (phénol) sont variées de 0 à 2 (g/L) et de 50 à 200 (mg/L) respectivement. Le pH initial des solutions est varié dans une plage de 6 à 8. Toutes les expériences sont réalisées à 30 °C [212].

De même, l'effet de la concentration initiale de phénol sur la croissance et la dégradation du phénol est examiné sur des solutions phénoliques plus concentrées, à savoir (en mg/L) : 65, 562 et 963.



**Figure IV.1. Résumé graphique des essais de biodégradation du phénol**

#### **b- Identification de la souche bactérienne**

Le principe de la spectroscopie de masse est la détection et l'identification des molécules en fonction de leur masse et la caractérisation de leur structure chimique par séparation gazeuse des ions en fonction de leur rapport  $m/Z$ . L'analyse par le MALDI-TOF (en anglais Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time) est une technique d'ionisation des biomolécules, cette méthode comprend trois étapes principales :

- ✓ Le dépôt de l'échantillon sur une plaque métallique par mélange avec une matrice qui le cristallise, suivi de l'ionisation réalisée par son bombardement par de brèves impulsions laser, produisant des analytes chargés positivement.
- ✓ Les ions formés par ce processus sont séparés selon leur TOF (Temps de vol) dans le tube. Les collisions d'ions dans le tube de vol sont évitées par la génération d'un vide poussé par une pompe, avant les impulsions laser, ce qui prend 1 à 2 minutes. La détection des protéines à la sortie du tube conduit à la production d'un spectre de masse composé de pics de masse spécifiques d'intensités différentes qui expriment une empreinte reproductible d'un micro-organisme.

- ✓ A la fin de l'analyse, les spectres obtenus sont comparés à des bases de données de spectres de masse de référence de bactéries bien classées et identifiées. Cette approche basée sur les spectres de masse donnés par le Maldi-Tof a l'avantage d'être facile et rapide mais elle nécessite des souches préalablement cultivées. [213]

### **c- Exécution des essais**

Les cultures bactériennes réalisées dans cette thèse, sont effectuées selon les méthodes couramment appliquées en microbiologie. Des plans d'expérimentations sont préalablement établis afin d'étudier le processus de dégradation et de croissance bactérienne en utilisant un nombre minimal d'expériences. Les bactéries de type *Escherichia coli* collectées, isolées et purifiées, de la station d'épuration de Beni Messous, sont utilisées pour la dégradation du phénol. Après incubation à  $T=30^{\circ}\text{C}$  et à la vitesse d'agitation de 150 trs/min pendant 4 à 7 jours, l'absorbance du surnageant est mesurée à 600 nm par spectrophotométrie. Ces données sont nécessaires pour quantifier la masse cellulaire, nécessaire pour tracer les courbes de croissance.

Le phénol résiduel est déterminé par spectrophotométrie UV-Visible. Ainsi, pour tous les échantillons prélevés du milieu de culture des bactéries en présence du phénol, les données sont exploitées pour l'étude de la cinétique microbienne grâce aux modèles primaires de Gompertz modifié et de Baranyi et Roberts. Les paramètres de cette cinétique de croissance sont déterminés par régression non linéaire.

D'un autre côté, il est possible, en suivant l'évolution des concentrations résiduelles du phénol en fonction du temps de séjour dans le bioréacteur, de déterminer le rendement de dégradation de ce substrat en fonction des conditions opératoires. La modélisation du processus de biodégradation dans le réacteur discontinu est basée sur un plan composite centré isovariant par rotation (Central Composite Rotatable Design), qui garantit une meilleure estimation des coefficients des équations de régression. L'Analyse de la Variance (ANOVA) conduite sous Minitab 17 permet de valider la régression, de vérifier la signification des coefficients ainsi que la recherche de biais des modèles proposés (manque d'ajustement).

*Chapitre IV : Matériels et méthodes*

*Partie photocatalytique*

## Chapitre IV : Matériels et méthodes-Partie photocatalytique

### IV.2. Partie photocatalytique

Dans cette deuxième partie, est présentée la synthèse des différentes poudres de  $\text{TiO}_2$  pur, dopé et codopé, suivie de leurs caractérisations et enfin l'application photocatalytique des ces poudres pour la dégradation du p-nitrophénol.

#### IV.2.1. Synthèse des échantillons

##### a- $\text{TiO}_2$ pur

La poudre de  $\text{TiO}_2$  est préparée par la méthode sol-gel, dans laquelle 250 mL d'eau déionisée acidifiée par de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, Merck) à un pH de 1 sont introduits dans un ballon agité à 700 tr/min dans un bain thermostaté à 80 °C. 36,08 mL de tétraisopropoxyde de titane (IV) (TTIP, > 97%, Sigma-Aldrich), est ajouté à 15,1 mL d'isopropanol (IsoP, 99,5%, Acros, Hull, Belgique) à 25 °C et agité pendant 30 min, le mélange TTIP-IsoP est ajouté goutte à goutte au ballon thermostaté, et laissé sous agitation pendant 24 h dans le ballon fermé (Figure VI.2). Après ce temps de réaction, le sol obtenu est séché à l'air ambiant, la poudre obtenue est broyée et utilisée pour la caractérisation et l'application photocatalytique.



Figure IV.2. Montage ayant servi pour la synthèse de  $\text{TiO}_2$  pur

**b- Synthèse de la poudre d'urée-TiO<sub>2</sub>**

La poudre dopée à l'urée (source d'azote) est préparée selon la même méthode que la synthèse de TiO<sub>2</sub> pur, sauf qu'une masse (proportionnelle à la concentration molaire souhaitée) d'urée (NH<sub>2</sub>-C(O)-NH<sub>2</sub> 98%, Sigma-Aldrich) est également incluse dans les 250 mL d'eau déionisée sous agitation avant d'acidifier à un pH de 1. Le rapport molaire entre le TTIP et l'urée est égal à 4. Il s'agit de l'échantillon de  $\frac{\text{TiO}_2}{\text{U}_4}$  utilisé par Mahy et al [127].

**c- Synthèse de poudre dopée à la triéthylamine-TiO<sub>2</sub>**

La poudre dopée à la triéthylamine est préparée selon la même méthode que la synthèse de TiO<sub>2</sub> pur, sauf qu'une fois le sol obtenu après 24 heures d'agitation, la solution de triéthylamine est ajoutée. En effet, 699 mL de triéthylamine sont ajoutés (en excès) à la suspension de TiO<sub>2</sub> pur. Le tout est ensuite laissé sous agitation magnétique pendant 24 h. Les échantillons contenant de la triéthylamine sont désignés par "N<sub>42</sub>", correspondant au rapport molaire entre la triéthylamine et le TTIP [127].

**d- Synthèse de poudre de Zr/TiO<sub>2</sub>**

La poudre dopée avec le précurseur de zirconium est préparée en utilisant également la même méthode que la synthèse de TiO<sub>2</sub> pur, sauf qu'une masse (proportionnelle à la concentration molaire souhaitée) de tert-butoxyde de zirconium (98%, Sigma Aldrich) est également ajoutée dans le mélange TTIP-isopropanol. Après 24 heures d'agitation dans le flacon thermostatique, les échantillons sont séchés de la même manière que la poudre de TiO<sub>2</sub> pur. Quatre pourcentages molaires de dopage au Zr sont étudiés : 0,7, 1,4, 2 et 2,8 % molaires. Les échantillons sont désignés sous le nom de TiO<sub>2</sub>/ZrX, où X est la quantité de dopant.

**e- Synthèse de poudre co-dopée urée/Zr/TiO<sub>2</sub>**

Le co-dopage du TiO<sub>2</sub> avec l'urée et le précurseur du zirconium se fait par une combinaison des deux méthodes de dopage appliquées par Mahy et al [114,127]. 28,4 g d'urée sont introduits dans 250 ml d'eau distillée puis acidifiés avec du HNO<sub>3</sub> à un pH de 1. Dans le même temps, la quantité calculée de tert-butoxyde de zirconium (98%, Sigma Aldrich) est ajoutée au mélange TTIP-Isop et laissée sous agitation pendant 30 min jusqu'à ce que le mélange soit homogène. À la fin, la solution contenant Isop-TTIP-Zr est ajoutée à l'eau d'urée déionisée, après 24 heures d'agitation à 80 °C et 700 trs/min. Un sol blanc est obtenu et séché à l'air ambiant jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche. Cette poudre est broyée puis séchée pendant 1 h sous vide à 100 mbar, puis rincée à l'eau distillée et centrifugée pendant 15 min. Ce rinçage est répété 3 fois et les granulés obtenus sont finalement séchés sous vide à 100 °C

et 100 mbar. Le rapport molaire entre le TTIP et l'urée est égal à 4 [127] et les pourcentages molaires du précurseur du zirconium sont variables : 0,7, 1,4, 2 et 2,8 % molaires.

#### f- Synthèse de poudre co-dopée triéthylamine/Zr/TiO<sub>2</sub>

Le co-dopage du TiO<sub>2</sub> avec la triéthylamine et le précurseur du zirconium se fait par une combinaison des deux méthodes de dopage appliquées par Mahy et al [114,127]. Comme pour le codopage par l'urée, le codopage par la triéthylamine est adapté en saturant chaque sol du précurseur du zirconium (0,7, 1,4, 2 et 2,8 % en moles) avec de la triéthylamine comme défini précédemment, Le rapport molaire entre la triéthylamine et le TTIP est égal à 42 [127]. Le rinçage et le séchage sont effectués de la même manière que pour la poudre d'urée/Zr/TiO<sub>2</sub>.

### IV.2.2. Tests photocatalytiques

#### a- Dispositif expérimental

L'activité photocatalytique des différents échantillons de TiO<sub>2</sub> dopés et co-dopés est déterminée par la dégradation du 4-nitrophénol (PNP) sous rayonnement UV et visible ainsi que sous rayonnement visible uniquement. L'évolution de cette dégradation est suivie à partir d'échantillons de référence contenant le polluant et les photocatalyseurs de TiO<sub>2</sub> nonphotoactivés. La concentration résiduelle du PNP est ainsi déterminée par la mesure d'absorbance à 318 nm au moyen d'un spectrophotomètre UV/Visible GENESYS™ 10S UV-Vis de Thermo Scientific™. Concrètement, l'installation utilisée dans ce travail est décrite à la Figure VI.3.

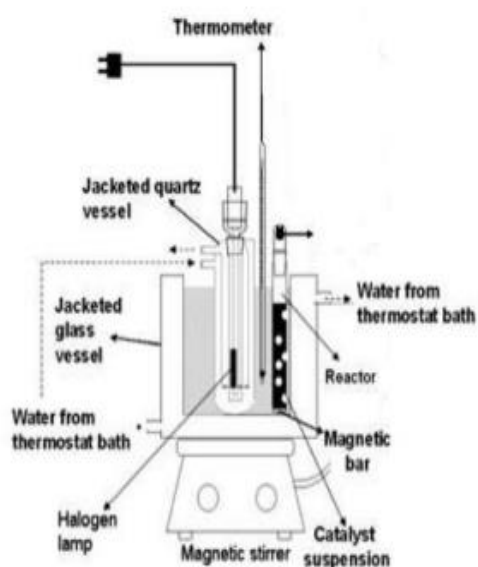


Figure IV.3. Dispositif expérimental



**b- Protocole de test**

Le protocole de test débute avec la préparation d'une solution de p-nitrophénol de concentration molaire fixe et égale à  $10^{-4}$  M. Pour des concentrations de cet ordre, l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre reste en effet linéaire par rapport à la concentration. Pour ce faire, 1 L d'eau milli-Q est mélangé avec le 4-nitrophénol (PNP ReagentPlus  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich®) dans une bouteille en verre. La solution obtenue subit alors un traitement de sonication de 5 min. Afin de s'assurer de la linéarité de la relation entre la concentration et l'absorbance, une mesure de vérification est effectuée avec la solution du polluant au moyen du spectrophotomètre UV/Vis GENESYS™ 10S UV-Vis de Thermo Scientific™ pour des longueurs d'onde situées entre 250 et 550 nm.

La Figure VI.4 représente la courbe d'absorbance de référence de la solution de PNP pour une concentration de  $10^{-4}$  M. Le pic caractéristique du 4-nitrophénol (centré à 318 nm) atteint une valeur d'absorbance maximale de 1,064 ; bien en dessous de la valeur limite de linéarité ( $\approx 1,5$ ).

Pour chaque échantillon, 8 tubes à essai en verre, contenant chacun 10 mg de photocatalyseurs sous forme de poudre préalablement broyée, sont préparés. Juste avant le lancement du test de dégradation, un agitateur magnétique ainsi que 10 mL de la solution de 4-nitrophénol sont ajoutés dans chaque tube. Au vu du nombre important de mesures d'absorbance ayant déjà été réalisées par le laboratoire avec le 4-nitrophénol, il a été admis qu'aucune dégradation « naturelle » du polluant n'intervenait au cours du temps. En conséquence, il n'a pas été nécessaire de conserver un échantillon blanc pour chacun des tests.

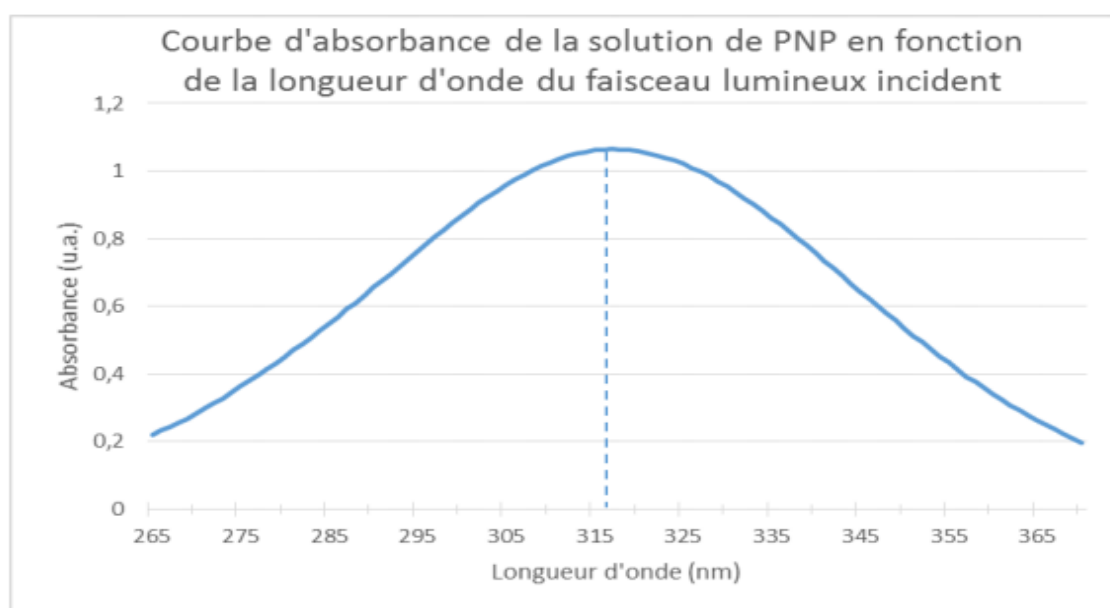


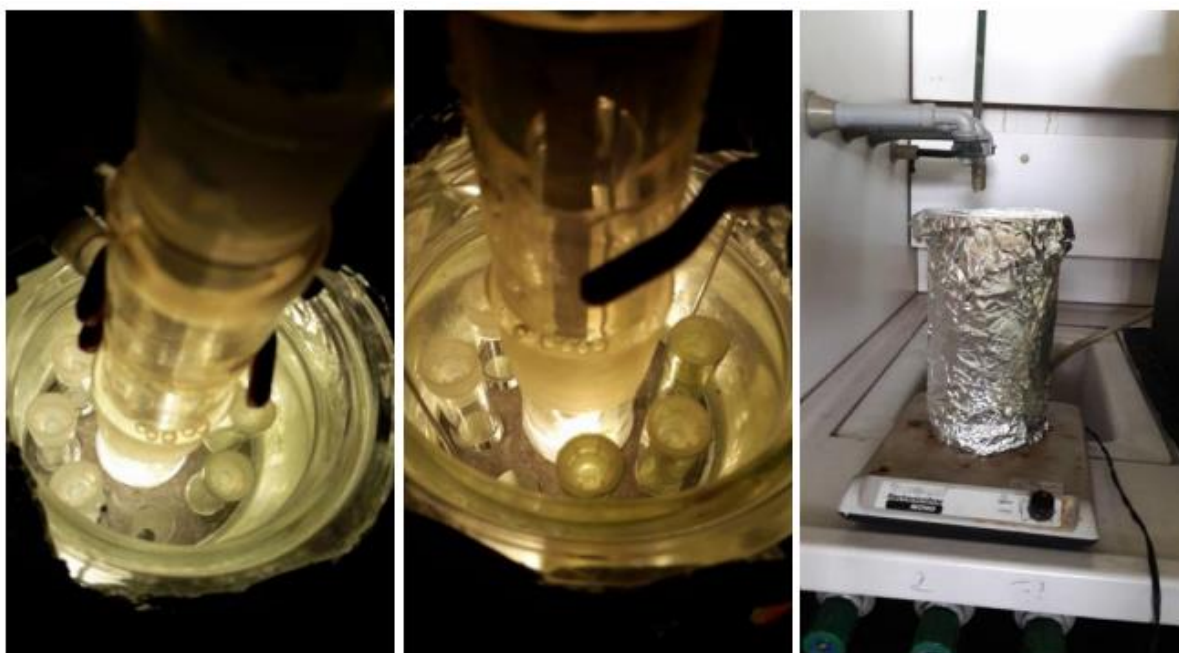
Figure IV.4. Courbe d'absorbance de référence de la solution de 4-nitrophénol ( $10^{-4}$  M)

Les 2 tubes restants sont quant à eux placés sous agitation magnétique dans le noir absolu. Un prélèvement en début et en fin de test est effectué pour chaque tube. La moyenne des 4 valeurs d'absorbance obtenues grâce au spectrophotomètre UV/Vis fournit alors l'absorbance et la concentration de base auxquelles seront comparées les données obtenues avec les 6 tubes soumis au rayonnement lumineux. La Figure VI.5 illustre l'emplacement des 8 tubes à essai en verre contenant les échantillons dans le dispositif.

Pour chaque test de photocatalyse liquide, le pourcentage de dégradation du 4-nitrophénol  $D_{PNP_i}$  au temps  $t_i$  est donné par l'équation x :

$$D_{PNP_i}(\%) = \left(1 - \frac{[PNP]_i}{[PNP]_n}\right) * 100 \quad \text{Eq(VI. 3)}$$

Avec  $[PNP]_i$  représentant la concentration résiduelle de 4-nitrophénol au temps  $t_i$  et  $[PNP]_n$  représentant la moyenne des 4 valeurs de concentration obtenues pour les échantillons plongés dans le noir absolu au temps  $t_0$  et  $t_3$ .



**Figure IV.5. Emplacement des échantillons lors des tests photocatalytiques**

Il semble important de mentionner que le temps de référence pour les échantillons soumis au rayonnement UV/Visible est  $t_2 = 8\text{ h}$ , c'est-à-dire la dégradation obtenue après 8 h d'exposition à la lampe halogène, alors qu'il s'agit de  $t_3 = 24\text{ h}$ , donc 24 h pour les échantillons soumis uniquement au rayonnement visible. Ce choix s'explique par la rapidité de la

dégradation et la valeur d'absorbance quasiment nulle au t3 (après 24 h) dans le cas des échantillons soumis à la fois au rayonnement UV et visible de la lampe halogène. Enfin, la dégradation totale finale exprimée dans ce travail correspond à la moyenne des valeurs de dégradation  $D_{PNP_i}$  obtenues pour les 3 échantillons, ce qui assure la cohérence des résultats et l'exclusion des valeurs aberrantes.

*Chapitre V : résultats et discussions*

*Partie microbiologique*

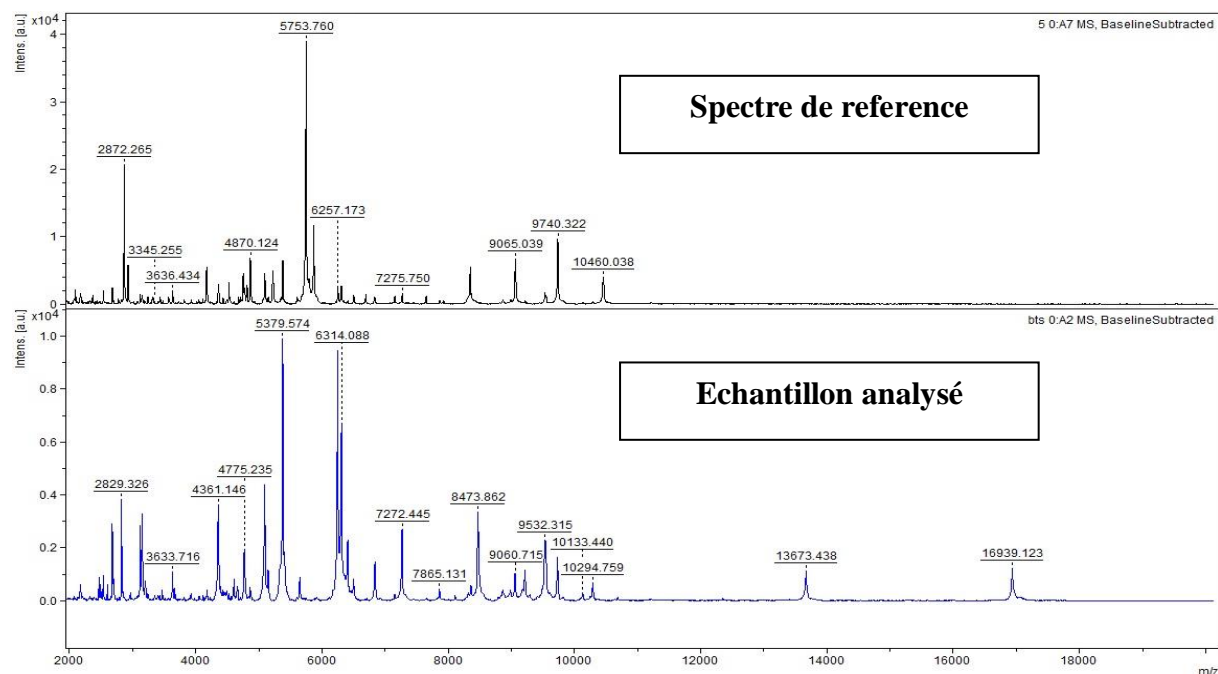
## Chapitre V : résultats et discussions

### V.1. Partie microbiologique

#### V.1.1. Identification de la biomasse

Dans cette étude, une souche bactérienne isolée d'une station d'épuration des eaux usées est utilisée. Avant de procéder à la modélisation et à l'optimisation des processus de biodégradation, nous avons commencé par l'identification de la souche isolée par la méthode de spectroscopie Maldi-Tof, une méthode basée sur l'analyse de la composition en protéines de l'échantillon analysé (la souche) [123,124].

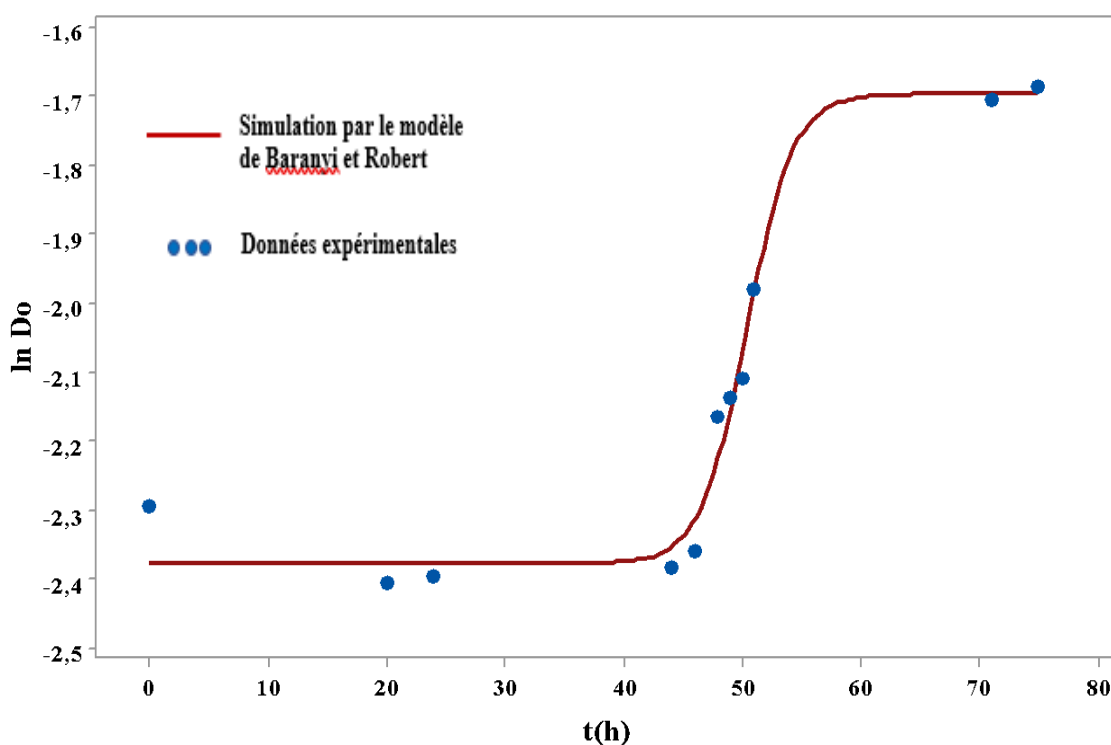
L'intensité relative du signal, donnée en unité arbitraire (au) est tracée en fonction de la taille de la molécule en Dalton ( $m/Z$ ), chaque pic correspond à une molécule type. La comparaison de ces spectres (figure V.1) avec la base de données de spectres de référence (RUO MALDI Biotyper Reference Library v3.3.1.2, SR library v1.0) a révélé que la souche bactérienne est une *Escherichia coli* RV412\_A1\_2010\_06a LBK avec une valeur de score égale à 2,259 (Schoch et al., 2020). Plus la valeur de ce score est proche de 3, plus l'exactitude de l'identification de l'espèce analysée est élevée [125,126].



**Figure V.1. Empreintes digitales spectrales obtenues à partir de la bactérie isolée par rapport au spectre d'*E. coli*. La matrice utilisée est HCCA**

### V.1.2. Modèles primaires pour la cinétique de croissance

La figure V.2 représente la courbe de croissance de la bactérie *E. coli*, obtenue dans des conditions aérobies à 30 ° C et un milieu contenant par (g / L) :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  : 3,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 3,  $\text{MgSO}_4$  : 0,1,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  : 1, et le phénol comme la seule source de carbone à une concentration initiale de  $[\text{phénol}]_0 = 125 \text{ mg/L}$ . Trois phases de croissance distinctes sont observées : la phase de latence qui sert à adapter l'inoculum à son nouvel environnement. Pendant cette période, le taux de croissance spécifique est nul ( $\mu = 0$ ), la phase exponentielle où le taux de croissance spécifique de la bactérie est maximal ( $\mu = \mu_{\text{max}}$ ) et la phase stationnaire, le taux de croissance est nul ( $\mu = 0$ ) et la culture atteint alors sa densité maximale ( $N = N_{\text{max}}$ ) [52].



**Figure V.2. Courbe de croissance d'*E. coli* à  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{phénol}]_0 = 125 \text{ mg/L}$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0 = 1\text{g/L}$ ,  $\text{pH} = 7$ , vitesse d'agitation = 150 trs/min,  $\text{Do}$  : densité optique.**

Une régression non linéaire, réalisée à l'aide du logiciel Minitab 17, a permis de déterminer les paramètres des deux modèles primaires choisis dans ce travail : le modèle de Gomberts et celui de Baranyi et Robert. Sur la base de tests statistiques, il est à conclure que le comportement de la croissance de la bactérie sus citée, est bien représenté par les deux modèles cinétiques. Fujikawa *et al* [214] ont utilisé ces deux modèles pour représenter une courbe de croissance d'une souche d'*E. Coli*, ainsi que Panagiotis N *et al* [215] qui ont opté pour le modèle Baranyi et Robert pour modéliser la croissance bactérienne de *Escherichia coli*

O157:H7 NCTC 12900. Comme le modèle de Baranyi s'ajuste mieux et possède des propriétés statistiques plus avantageuses que celui de Gompertz [53], il est choisi pour calculer les paramètres cinétiques de la croissance bactérienne dans la suite de ce travail.

Le Tableau V.1 représente l'analyse de la variance pour les modèles primaires de Gompertz et Baranyi L'analyse statistique des résultats ne révèle pas de grandes différences dans les coefficients de corrélation  $R^2$  et RMSE.

**Tableau V.1. Analyse de la variance pour les modèles primaires de Gompertz et Baranyi**

Model		Gompertz	Baranyi
Essai 1:pH=6,40,(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0,405, [phenol] <sub>0</sub> =80,404	RMSE	0,0799	0,0526
	R <sup>2</sup> adj	0,9257	0,9678
Essai 4:pH=7,594, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,594,[phenol] <sub>0</sub> =80,404	RMSE	0,0527	0,0526
	R <sup>2</sup> adj	0,9747	0,9748
Essai 5:pH=6,40, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0,405,[phenol] <sub>0</sub> =169,595	RMSE	0,0671	0,0681
	R <sup>2</sup> adj	0,9454	0,9438
Essai 7:pH=6,40, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,594,[phenol] <sub>0</sub> =169,595	RMSE	0,1524	0,1524
	R <sup>2</sup> adj	0,9562	0,9562
Essai 8:pH=7,594, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,594,[phenol] <sub>0</sub> =169,595	RMSE	0,0667	0,0672
	R <sup>2</sup> adj	0,9528	0,9520
Essai 9:pH=6, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,[phenol] <sub>0</sub> =125	RMSE	0,0945	0,0924
	R <sup>2</sup> adj	0,9329	0,9359
Essai 10:pH=8, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,[phenol] <sub>0</sub> =125	RMSE	0,1021	0,1036
	R <sup>2</sup> adj	0,9556	0,9544
Essai 11:pH=7, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0,[phenol] <sub>0</sub> =125	RMSE	0,0747	0,0742

	R <sup>2</sup> adj	0,9320	0,9328
<hr/>			
Essai12:pH=7, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =2,[phenol]0=125			
	RMSE	0,0734	0,0780
	R <sup>2</sup> adj	0,9284	0,9193
<hr/>			
Essai 14:pH=7, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,[phenol]0=200			
	RMSE	0,0785	0,0786
	R <sup>2</sup> adj	0,9857	0,9856
<hr/>			
Essai0:pH=8, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,[phenol]0=125			
	RMSE	0,2222	0,2218
	Lack of Fit (p-value)	0,6360	0,6570
	R <sup>2</sup> adj	0,6616	0,6629
<hr/>			

Le modèle de Baranyi et Robert, proposé en 1993, est l'un des modèles de croissance les plus utilisés en microbiologie prédictive [216]. C'est un modèle non linéaire, basé sur des fonctions sigmoïdales, permettant une meilleure adaptation [53]. Les paramètres cinétiques utilisés dans les modèles secondaires (le temps de retard, le taux de croissance spécifique maximal, et la densité optique maximale) sont estimés grâce aux modèles primaires de Baranyi et Robert.

### V.1.3. Modèle secondaire (plan composite centré isovariant par rotation)

La bactérie utilisée dans ce travail a démontré sa capacité à dégrader le phénol. Pour modéliser et optimiser ce processus, une étude des paramètres qui influencent la cinétique de croissance à savoir le pH de la solution, la concentration initiale de la source d'azote et la source de carbone (le phénol) est réalisé. Les paramètres de croissance (temps de latence ou Lag time  $\lambda$  (h), le taux maximal de croissance spécifique  $\mu_{\max}$ (h<sup>-1</sup>) et la densité optique maximale DO<sub>max</sub>), sont déterminés grâce au modèle primaire de Baranyi précédemment sélectionné. Pour chaque essai, les paramètres sont fixés à un niveau et les deux autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles. Le Tableau V.2 représente les facteurs et les niveaux utilisés dans le plan d'expériences dont la matrice est illustrée au Tableau V.3



Tableau V.2. Intervalles de variation des paramètres opératoires

Facteur	Valeurs codées, xi				
	-1,68	-1	0	1	1,68
x1 pH	6	6,40	7	7,59	8
x2 [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> ,g/L	0	0,40	1	1,59	2
x3 [phenol] <sub>0</sub> ,mg/L	50	80,40	125	169,59	200

Tableau V.3. Matrice d'expériences avec facteurs codés et non codés

Run	pH	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub>	[phenol] <sub>0</sub>	pH	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub>	[phenol] <sub>0</sub>	μ <sub>max</sub> (h <sup>-1</sup> )	DO <sub>max</sub>	Temps de latence
1	-1,00	-1,00	-1,00	6,40	0,40	80,40	1,41	0,19	137
2	1,00	-1,00	-1,00	7,59	0,40	80,40	2,45	0,21	19
3	-1,00	1,00	-1,00	6,40	1,59	80,40	0,33	0,27	140
4	1,00	1,00	-1,00	7,59	1,59	80,40	5,76	0,34	69
5	-1,00	-1,00	1,00	6,40	0,40	169,59	0,38	0,27	148
6	1,00	-1,00	1,00	7,59	0,40	169,59	0,39	0,25	138
7	-1,00	1,00	1,00	6,40	1,59	169,59	1,04	0,27	69
8	1,00	1,00	1,00	7,59	1,59	169,59	0,23	0,22	143
9	-1,68	0,00	0,00	6,00	1,00	125,00	0,50	0,27	144
10	1,68	0,00	0,00	8,00	1,00	125,00	0,66	0,31	38
11	0,00	-1,68	0,00	7,00	0,00	125,00	0,50	0,19	42
12	0,00	1,68	0,00	7,00	2,00	125,00	0,50	0,18	44
13	0,00	0,00	-1,68	7,00	1,00	50,00	0,50	0,16	50
14	0,00	0,00	1,68	7,00	1,00	200,00	0,50	0,21	40
15	0,00	0,00	0,00	7,00	1,00	125,00	0,50	0,21	44
16	0,00	0,00	0,00	7,00	1,00	125,00	1,41	0,19	137
17	0,00	0,00	0,00	7,00	1,00	125,00	2,455	0,21	19
18	0,00	0,00	0,00	7,00	1,00	125,00	0,33	0,27	140
19	0,00	0,00	0,00	7,00	1,00	125,00	5,76	0,34	69

### V.1.4. Analyse statistique des modèles

Les résultats de la matrice précédente sont analysés à l'aide du programme statistique Minitab 17, fonctionnant sous Windows7. Les coefficients des modèles quadratiques sont estimés par régression multiple en utilisant la méthode des moindres carrés.

#### a- Tests de validation des modèles

Les effets principaux, quadratiques et d'interaction, ainsi la p-valeur correspondante au test de Fisher -Snedecor, sont regroupés dans le Tableau V.4.

La signification des coefficients est vérifiée par sa p-value P, un coefficient est dit significatif s'il a une valeur  $p < 0,05$  ; sinon le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse étudiée et sera retiré de l'équation de régression.

Les coefficients avec des signes positifs contribuent à l'augmentation de la réponse étudiée et les coefficients avec des signes négatifs la réduisent. La qualité du modèle est évaluée par le coefficient de détermination et par l'analyse des variances qui permet de vérifier si le modèle postulé est significatif et adéquat [175,178].

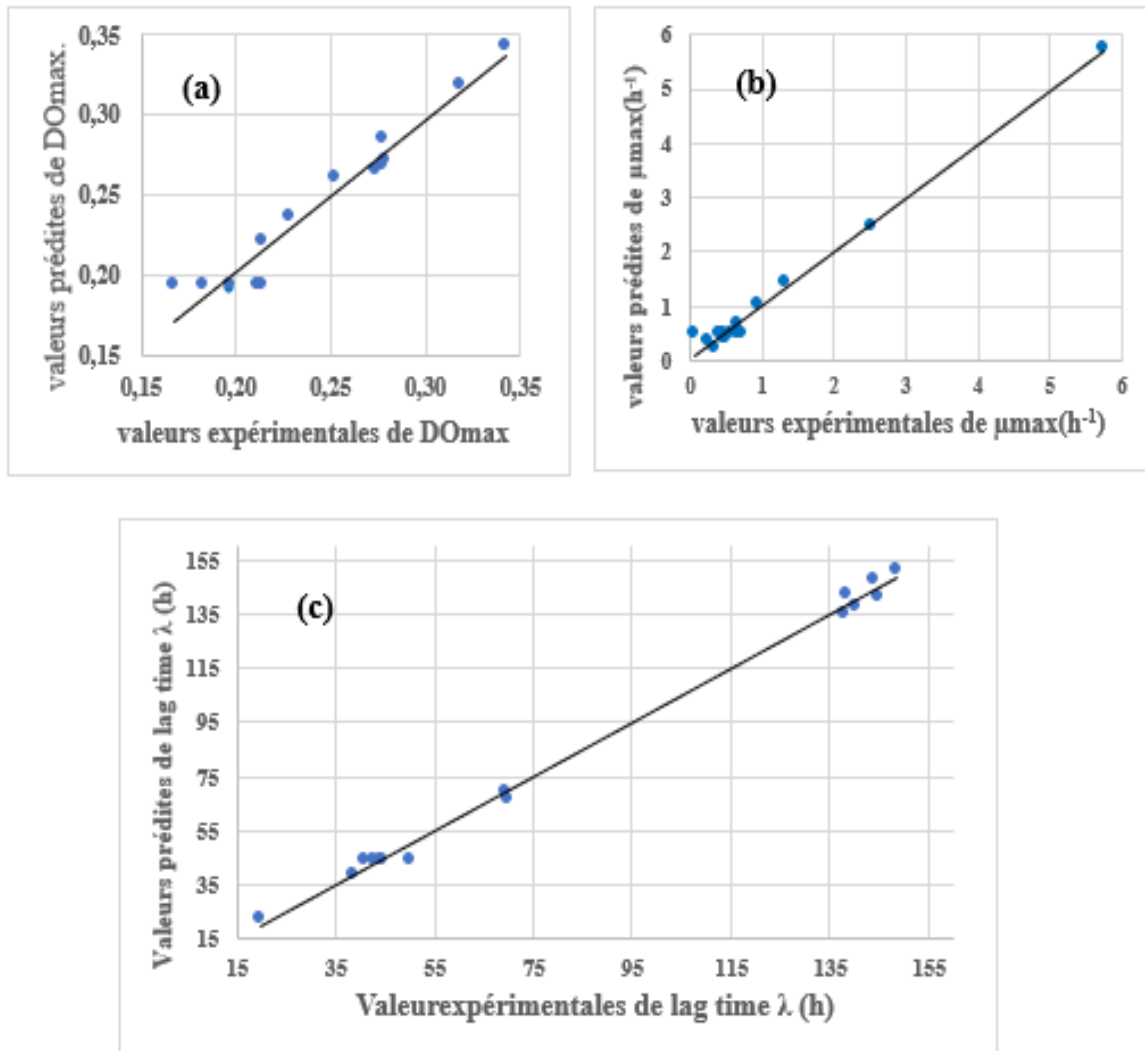
**Tableau V.4. Coefficients estimés pour les trois paramètres de croissance (en unités codées) et leurs p-Valeur**

Reponses →	$\mu_{\max}(\text{h}^{-1})$		$\lambda$ (h)		$\text{DO}_{\max}$	
	Coef	p-Valeur	Coef	p-Valeur	Coef	p-Valeur
Termes ↓						
Constante	$b_0$	0,501 0,008	44,55 0,000		0,19456 0,000	
pH	$b_1$	0,1912 <u>0,094</u>	-22,64 0,000		0,00117 <u>0,876</u>	
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$	$b_2$	0,0793 <u>0,432</u>	-1,82 <u>0,304</u>		0,00961 <u>0,234</u>	
[phenol] <sub>0</sub>	$b_3$	-0,787 0,002	32,88 0,000		0,0364 0,015	
pH <sup>2</sup>	$b_{11}$	0,0775 <u>0,364</u>	21,15 0,000		0,02427 0,01	
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0^2$	$b_{22}$	-0,046 <u>0,58</u>	35,31 0,000		0,02063 0,018	
[phenol] <sub>0</sub> <sup>2</sup>	$b_{33}$	0,528 0,009	-21,57 0,000		0,02206 <u>0,075</u>	
pH* $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$	$b_{12}$	0,086 <u>0,688</u>	32,16 0,000		-0,0197 <u>0,257</u>	
pH*[phenol] <sub>0</sub>	$b_{13}$	-2,967 0,000	31,6 0,000		-0,0104 <u>0,568</u>	
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0$ *[phenol] <sub>0</sub>	$b_{23}$	2,718 0,000	0,44 <u>0,924</u>		0,006 <u>0,74</u>	

Légende : Les valeurs soulignées de la valeur p indiquent que le coefficient correspondant n'est pas significatif

La valeur p pour les trois modèles (0,000 pour le temps de latence, 0,012 pour la  $\text{DO}_{\max}$  et 0,000 pour  $\mu_{\max}$ ) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. De plus, la

valeur p due à l'absence d'ajustement est  $> 0,05$  indiquant ainsi que les modèles ne présentent pas de biais. Ce résultat est confirmé en comparant les valeurs des réponses calculées par le modèle avec celles obtenues expérimentalement (voir Figure V.3).



**Figure V.3. Valeurs prédites par les modèles secondaires en fonction des valeurs expérimentales pour la densité optique maximale, DO<sub>max</sub> (a), le taux de croissance spécifique maximal d'E. coli, μ<sub>max</sub> (b), le temps de latence lag time λ (c).**

Les valeurs  $R^2$  calculées pour μ<sub>max</sub>, λ et DO<sub>max</sub>, indiquent que plus de 94 % de ces réponses sont expliquées par la régression correspondante (Voir Tableau V.5).

**Tableau V.5. Analyse de la variance pour les modèles secondaires**

Paramètres →	$\mu_{\max}(h^{-1})$	$\lambda(h)$	$DO_{\max}(-)$
Source de variation ↓	p-Valeur		
Modèle	0,000	0,000	0,012
Linéaire	0,007	0,000	<u>0,054</u>
Carré	0,037	0,000	0,024
Interaction	0,000	0,000	<u>0,312</u>
Manque d'ajustement	<u>0,375</u>	<u>0,113</u>	<u>0,325</u>
$R^2$ %	<b>98,80</b>	<b>99,61</b>	<b>94,49</b>

Légende : Les valeurs soulignées de la valeur p indiquent que le coefficient correspondant n'est pas significatif.

### b- Equations de regression des modèles

Les équations de régression ci-dessous obtenues et validées pour les trois réponses sont données en unités non codées et après élimination des effets non significatifs et recalcul des nouveaux coefficients :

#### Le temps de latence

$$\lambda(h) = 4763 - 1115,5 pH - 839,6 [(NH_4)_2SO_4]_o - 4,893 [phenol]_o + 59,82 pH^2 + 99,88 [(NH_4)_2SO_4]_o^2 - 0,01085 [phenol]_o^2 + 90,98 pH * [(NH_4)_2SO_4]_o + 1,1916 pH * [phenol]_o \quad Eq(V.1)$$

#### Taux spécifique de croissance maximal :

$$\mu_{\max}(h^{-1}) = -78,98 + 14,096 pH - 12,470 [(NH_4)_2SO_4]_o + 0,5819 [phenol]_o + 0,000281 [phenol]_o^2 - 0,11019 pH * [phenol]_o + 0,10083 [(NH_4)_2SO_4]_o * [phenol]_o \quad Eq(V.2)$$

#### Densité optique maximale:

$$DO_{\max} = 3,340 - 0,925 pH - 0,0866 [(NH_4)_2SO_4]_o + 0,001213 [phenol]_o + 0,0657 pH^2 + 0,0553 [(NH_4)_2SO_4]_o^2 \quad Eq(V.3)$$

### V.1.6. Résultats des simulations

#### a- Effets principaux

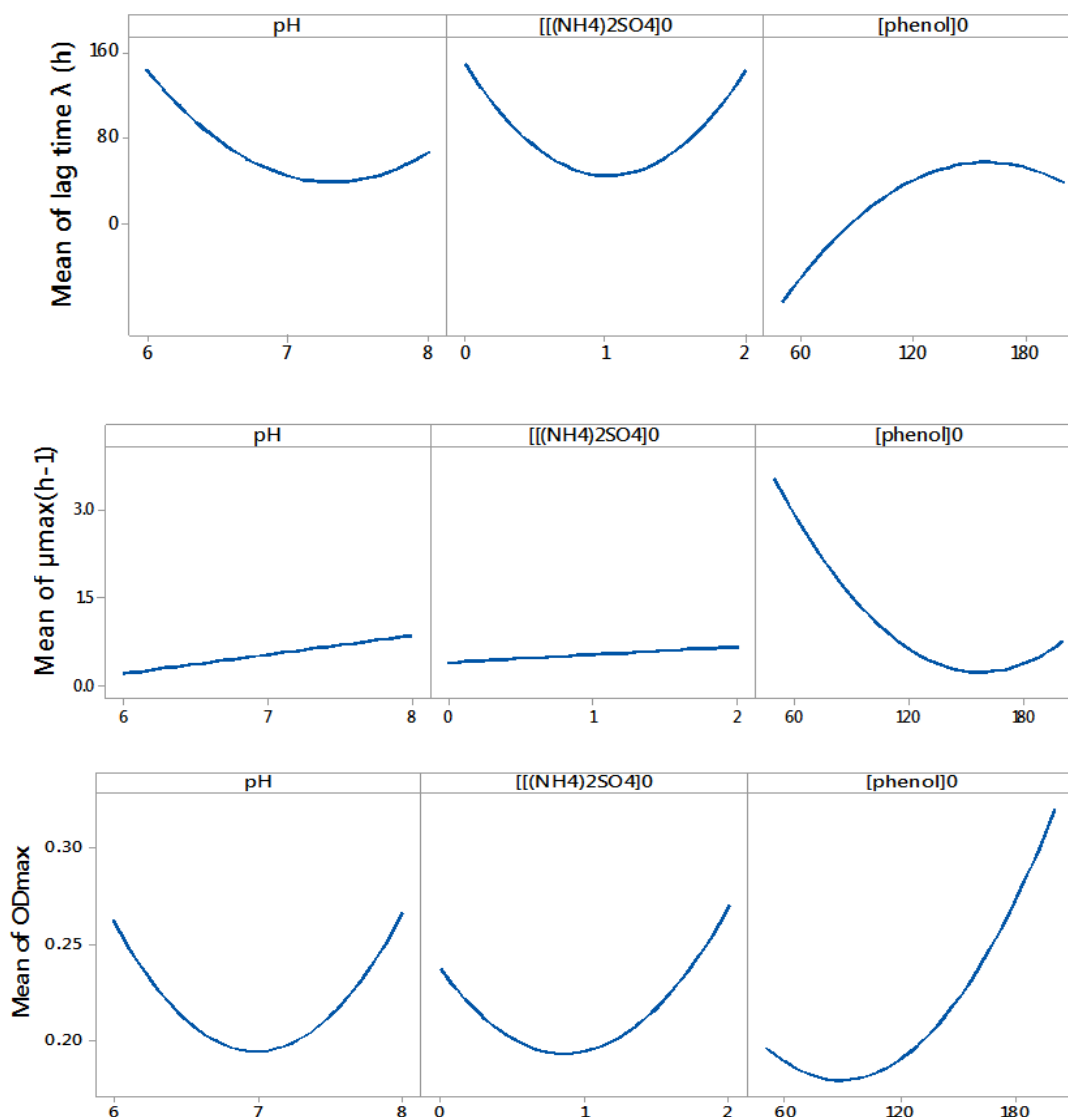
La cinétique microbienne dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont ceux choisis pour le présent plan d'expérience. Dans l'équation du modèle adopté pour le temps de latence, le pH a un effet négatif, donc toute augmentation de ce paramètre réduit cette durée d'adaptation. Les mêmes résultats sont observés par Buchanan *et al*, lors de l'étude de l'effet du pH initial sur le temps de retard d'un E Coli 0157:H7 [217]. Le même effet négatif sur la durée de la phase de latence est constaté mais en présence de NaCl, alors qu'il n'est utilisé que comme solution physiologique. Notre bactérie semble s'adapter davantage à un environnement alcalin ou neutre qu'en milieu acide. Cet effet est bien illustré sur la Figure V.4.

Contrairement au pH, l'augmentation de la concentration initiale du phénol est favorable à la croissance cellulaire, cependant, il est connu que la vitesse de biodégradation est inhibée par le phénol lui-même, en particulier à des concentrations élevées [23]. Notons aussi que le temps de retard s'allonge avec l'augmentation de la concentration initiale de phénol [218].

Plusieurs modèles cinétiques sont appliqués pour décrire la variation de la croissance microbienne en fonction de la consommation du phénol comme seule source de carbone. Dans la littérature, deux approches sont rencontrées pour représenter la cinétique de la croissance bactérienne sur les phénols. Selon la première, le phénol est considéré comme un composé non inhibiteur et est donc représenté par l'équation cinétique non inhibitrice de Monod [218]. Alors que la seconde approche considère le phénol comme un composé inhibiteur de croissance. Pour représenter la cinétique de croissance des composés inhibiteurs, plusieurs modèles cinétiques ont été ajustés aux données expérimentales afin de sélectionner les meilleurs. Ces modèles ont été discutés en détail dans un article fondamental de Edwards *et al* [219].

L'équation de Monod est appliquée par Kumar *et al* pour la modélisation de la croissance de bactéries *P. putida* MTCC, tolérantes aux fortes concentrations du phénol (jusqu'à 1000mg/L) et en absence de toute forme d'inhibition [220]. En présence de l'inhibition par le substrat, le modèle de Haldane est également utilisé pour l'étude du taux de croissance spécifique maximal en fonction de divers substrats. Ainsi, Uzun *et al* ont appliqué ce modèle pour décrire la relation entre le taux de croissance spécifique maximal et la concentration initiale du substrat [221].

La Figure V.4 montre que la teneur initiale en phénol a un effet négatif et un retardateur du taux de croissance spécifique maximal, ce sont les concentrations les plus faibles qui accélèrent le taux de croissance. Par contre, la  $DO_{max}$  la plus élevée est obtenue dans les milieux les plus concentrés en carbone. Il est à noter que le signe positif du coefficient  $x_3$  (concentration initiale du phénol) (voir Tableau V.3 des coefficients ci-dessus) indique l'augmentation de la  $DO_{max}$  avec l'augmentation de ce facteur [179].



**Figure V.4.** Représentation des effets principaux sur le temps de retard  $\lambda$  (h), le taux maximal spécifique de croissance  $\mu_{max}$  ( $h^{-1}$ ), et la densité optique maximale  $DO_{max}$

#### b- Effets d'interaction entre les paramètres

L'effet d'interactions entre deux paramètres  $x_1$  et  $x_2$  par exemple, sur une réponse  $y$ , est relatif à l'influence combinée de ces deux paramètres sur la réponse en question.

Suivant la teneur de la solution en phénol (source de carbone), l'effet du pH est versatile, en effet, si la source de carbone est abondante, la vitesse de croissance devient plus rapide en milieu acide, et inversement, en milieu dilué en phénol, cette vitesse est ralentie dans le même milieu. Pour garantir une vitesse rapide de croissance cellulaire, dans un milieu déficient en azote, on doit maintenir un pH basique, par contre, si les cultures sont concentrées en carbone, maintenir un pH acide. D'un autre côté, au milieu de culture contenant une grande proportion de carbone associer une grande quantité d'azote pour assurer un grand  $\mu_{\max}$ .

De plus, le pH n'a pas d'effet significatif sur le taux de croissance spécifique maximum  $\mu_{\max}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) dans le domaine étudié, mais son interaction avec la concentration initiale de phénol a un effet négatif, contrairement à l'interaction  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0 * [\text{phénol}]_0$  qui a un effet positif. Ainsi pour assurer une vitesse maximale de croissance, ces deux derniers facteurs doivent être variés dans le même sens. Ces résultats sont bien représentés sur la Figure V.5.

Sur cette figure, il est noté que même si la teneur initiale de la source d'azote n'a aucun effet sur le temps de latence, son interaction avec le pH a un effet positif sur cette réponse. De plus, bien que le pH et la concentration de phénol aient un effet négatif sur la latence, leurs interactions ont un effet positif sur la réponse (coefficient  $b_{13}$  positif). Ainsi, toute augmentation dans le même sens des paramètres d'interaction étudiés favorise l'augmentation du temps de retard, l'inverse est toujours valable.

Comme c'est déjà noté, l'effet du pH sur le temps d'adaptation des cellules bactériennes est très significatif ainsi que celui de ses interactions avec les quantités de carbone et d'azote présentes en solution ( $p \text{ value} \ll 0,001$ ). Ainsi, cette durée est d'autant plus courte que le pH est basique. D'un autre côté, si le milieu de culture est acide, la quantité de carbone et d'azote doit être suffisamment élevée, pour réduire le temps de latence. Ce résultat est indiqué par le signe positif des coefficients  $b_{12}$  et  $b_{13}$  sur la réponse  $\lambda$ .

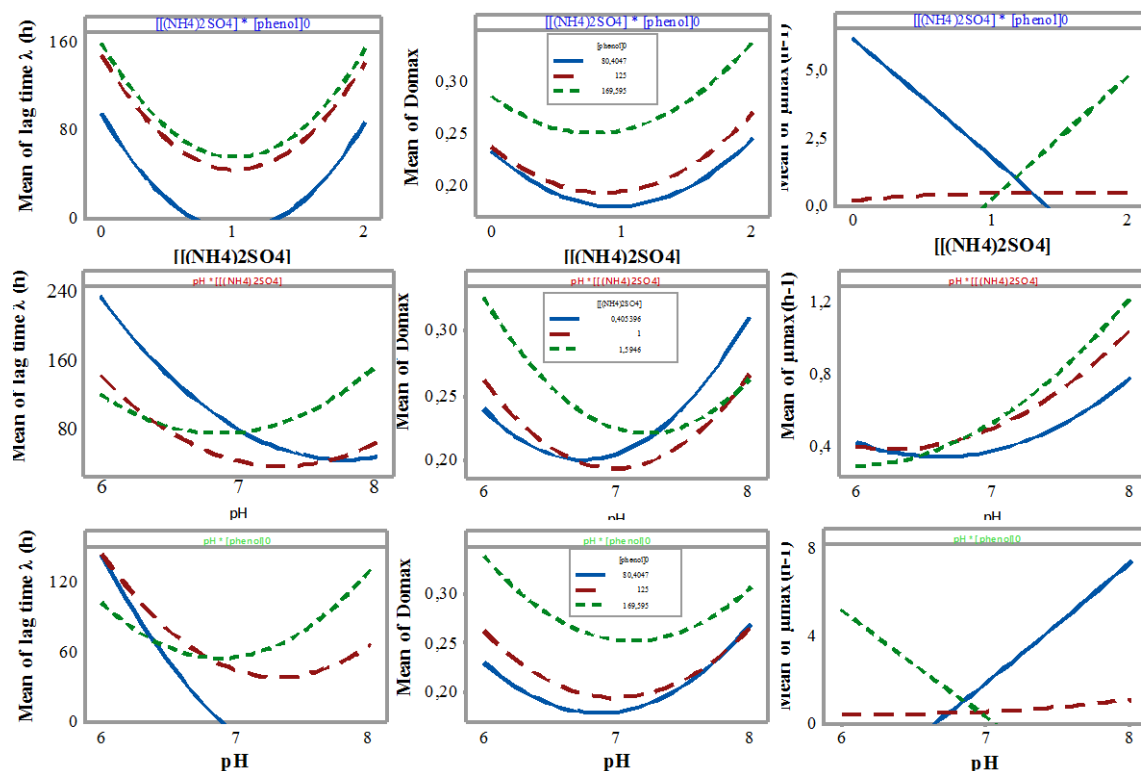


Figure V.5. Diagramme des effets d'interaction pour les trois réponses

### V.1.6. Optimisation des paramètres de croissance

L'exploitation des équations des modèles précédents ont permis aussi de tracer les courbes de contour (ou iso réponses) de la Figure V.6. Ces courbes sont utiles pour déterminer les conditions de fonctionnement nécessaires menant à une réponse souhaitée. Elles offrent le moyen rapide de visualiser les zones de variation optimales des différents paramètres étudiés. Les lignes délimitant les zones colorées de contour représentent des réponses constantes. Celles-ci correspondent à  $\mu_{max}$  variant de 0,1 à 10 ( $h^{-1}$ ),  $DO_{max}$  de 0,1 et 0,5 et  $\lambda$  allant jusqu'à 200h. Les zones avec la couleur verte la plus foncée indiquent le domaine où la réponse est la plus élevée tandis que celles avec la couleur bleue la plus foncée correspondent aux réponses les plus faibles.

D'après la table de l'ANOVA précédente, on a pu vérifier que l'interaction la plus importante sur  $\mu_{max}$  est celle entre le pH et la teneur en carbone suivie de près par celle entre les sources d'azote et de carbone. L'interaction  $pH * [(NH_4)_2SO_4]_0$ , est très peu significative sur  $\mu_{max}$  et sur la  $DO_{max}$ , mais elle est très significative sur la durée de latence dont la variation en fonction de la source d'azote dépend fortement de l'acidité du milieu de culture. On a représenté ci-après, les courbes de contour pour les trois réponses et pour chacune de ces interactions. Ces graphiques suggèrent que l'on peut maximiser la  $DO_{max}$  et le  $\mu_{max}$  et/ou



minimiser  $\lambda$  en choisissant les conditions correspondant aux zones vertes pour les 2 premières réponses et les zones bleues pour la dernière. Ainsi, une vitesse de croissance est très rapide, de l'ordre de  $5h^{-1}$ , peut être théoriquement atteinte pour les charges initiales contenant :

- Une teneur en source d'azote de 1g/L :
  - ❖ Une teneur en phénol de 50mg/L et pH basique.
  - ❖ Une teneur en phénol de 200mg /L et pH acide.
- Pour un pH neutre :
  - ❖ De faibles teneurs en phénol et en azote.
  - ❖ De grandes teneurs en phénol et en azote.

Une quantité de biomasse importante correspondant à une  $DO_{max}$  aux alentours de (0,4-0,45), est assurée en privilégiant des milieux contenant de grandes teneurs en sources de carbone et d'azote respectivement de 200mg/L et 2g/L, et un pH acide de 6.

Une durée d'adaptation inférieure à 25 heures est possible si le milieu de culture contenait des teneurs en sources d'azote et de carbone respectivement de 1g/L et 200mg/L et un pH de 6. Cette période peut encore être réduite à une valeur inférieure à 1 heure pour une teneur en  $[phénol]_0$  de 50 mg/L, un pH de 7 à 8, et une teneur en source d'azote aux environs de 1 g/L approxima

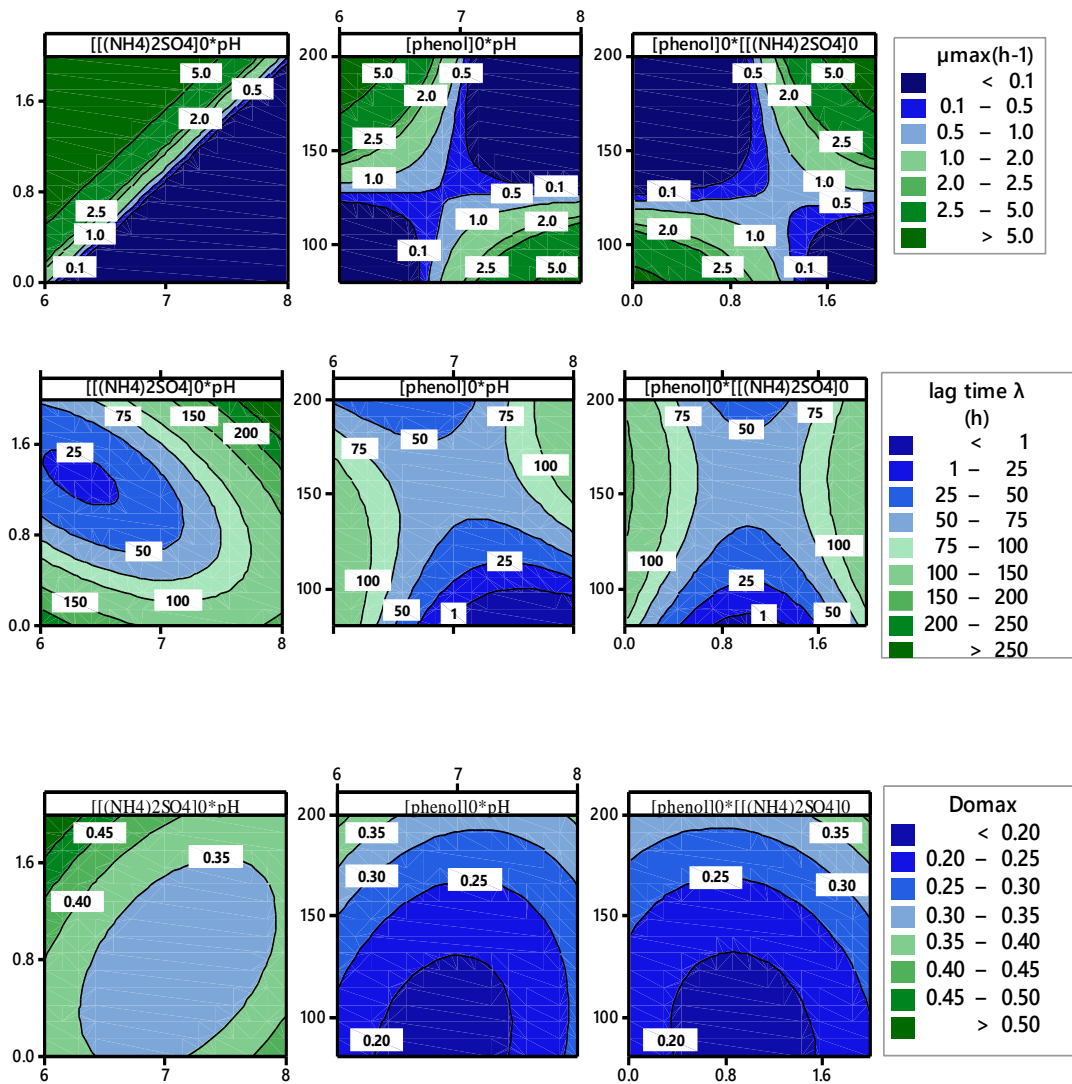


Figure V.6. Les courbes de contour pour les trois réponses

En conclusion, ces valeurs optimales correspondent aux régions vert foncé pour  $\mu_{\max}$  et  $\text{DO}_{\max}$  et bleu foncé pour le temps de retard, il est à  $\text{pH} = 8$  et  $[\text{phénol}]_0 = 50 \text{ mg/L}$  ou  $\text{pH} = 6$  pour  $[\text{phénol}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ . Il est noté sur le tracé du contour que les plus petites valeurs du temps de retard d'une heure sont obtenues :

- ❖ Pour  $\text{pH}$  neutre, en solution avec  $1 \text{ g/L}$  pour  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $50 \text{ mg/L}$  de phénol
- ❖ Ou avec un  $\text{pH} > 7$  pour  $1 \text{ g/L}$  pour  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $50 \text{ mg/L}$  de phénol

Aussi, dans la même logique, les valeurs optimales pour  $\mu_{\max}$  et  $\text{DO}_{\max}$  peuvent être estimées autour de :

- ❖  $\text{pH} = 6$   $[\text{phénol}]_0 = 200 \text{ mg/L}$  et  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0 = 2 \text{ g/L}$

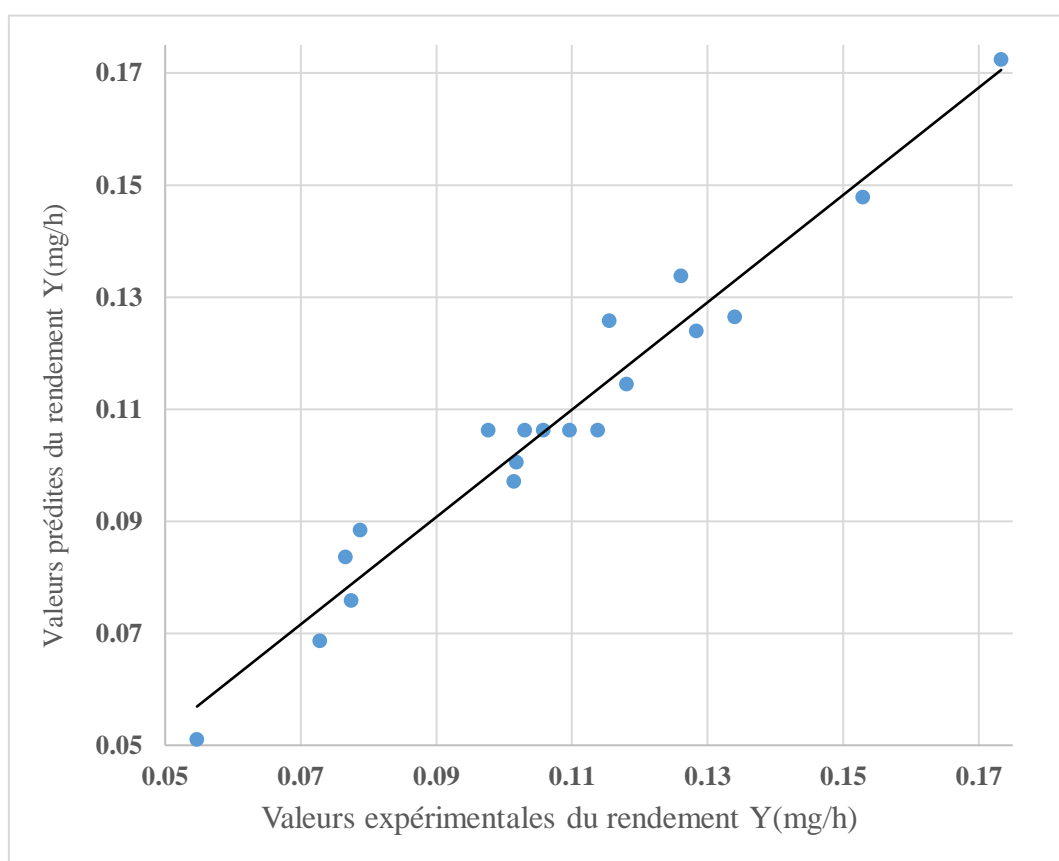
### V.1.7 Rendement de la biodégradation

Le rendement de biodégradation du phénol pour chaque point expérimental du plan désigné a été calculé par l'expression Eq(VI.3), et de la même manière que pour les réponses précédentes, l'analyse a été conduite à l'aide du logiciel minitab17.

Plusieurs études ont fait état de l'effet de la concentration initiale de phénol sur le rendement de la biodégradation, comme celle de Tebbouche *et al.* et Liu *et al.* [211,222]. Comme le pH et la concentration initiale de la source d'azote sont des facteurs qui influencent la croissance bactérienne, il est obligatoire d'étudier leurs effets sur le rendement de la biodégradation.

#### a- Equation et Validation du modèle

Sur la Figure V.7, ci-dessous, sont représentés les rendements prédits par le modèle polynomial en fonction des valeurs expérimentales pour l'ensemble du plan d'expériences.



**Figure V.7. Valeurs prédites du rendement de la biodégradation en fonction des valeurs mesurées**

La signification des coefficients estimés du modèle a été vérifiée par la p-value. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6. Coefficients estimés pour la réponse Y (en unités codées) et leurs P-Value

Termes	Coef	p-Valeur
Constant	0,1063	0,000
pH	-0,0080	0,007
$[(NH_4)_2SO_4]_o$	0,0077	0,008
$[phenol]_o$	0,0287	0,000
$pH^2$	0,0015	<b><u>0,526</u></b>
$[(NH_4)_2SO_4]_o^2$	0,0026	<b><u>0,288</u></b>
$[phenol]_o^2$	-0,0024	<b><u>0,313</u></b>
$pH \times [(NH_4)_2SO_4]_o$	-0,0068	0,046
$pH \times [phenol]_o$	-0,0085	0,018
$[(NH_4)_2SO_4]_o \times [phenol]_o$	0,0047	<b><u>0,143</u></b>

Les valeurs soulignées de p-valeur indiquent que le coefficient correspondant n'est pas significatif

On rappelle ici, en utilisant le test de Fischer Snedecor, que si un coefficient a une p-valeur inférieure à 0,05, il est significatif. C'est le cas des effets du pH, de la concentration initiale de phénol et de la concentration initiale de la source d'azote. Les termes linéaires principaux sont tous les trois significatifs. Les termes d'interaction sont significatifs à l'exception de l'interaction entre la source de carbone et d'azote. En outre, les termes quadratiques ne sont pas significatifs (voir tableau V.6) et n'ont pas donc été retenus dans l'équation de la régression [179,180].

Après élimination des effets non significatifs, l'équation du modèle devient (en unités non codées) :

$$Y (mg/h) = -0,093 - 0,0129 pH + 0,1117[(NH_4)_2SO_4]_o + 0,003022 [phenol]_o - 0,01936 pH * [(NH_4)_2SO_4]_o - 0,000322 pH * [phenol]_o \quad \text{Eq(V.4)}$$

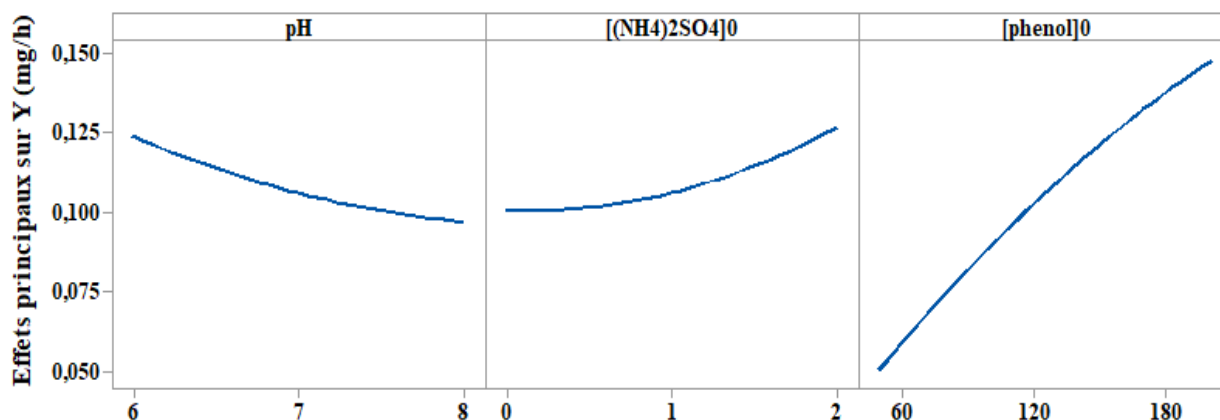
L'analyse de la variance présentée dans le Tableau V.7 confirme que le modèle est non biaisé avec une p-valeur de 0,201(>0,05) pour le manque d'ajustement du modèle. L'équation de régression choisie est validée car la p valeur correspondante est très petite devant 0,05. En outre, plus de 95,8% des variations des réponses sont parfaitement prédites par le modèle.

**Tableau V.7. Analyse de la variance pour le rendement de dégradation Y(mg/h)**

Source de la variation ↓	p-Valeur
Modèle	0,000
Linéaire	0,000
Carré	<b>0,402</b>
2-Way Interaction	0,021
Manque d'ajustement	<b>0,201</b>
R <sup>2</sup> %	<b>95,80</b>

#### a. Exploitation du modèle

La Figure V.8 représente le graphique des effets principaux pour le rendement de la biodégradation. Ces variations sont directement liées aux signes des coefficients dans l'équation de régression, Ainsi, le pH ayant un effet négatif, le rendement est donc meilleur en milieu acide. Comme les deux concentrations initiales de la source de carbone et d'azote ont toutes les deux des effets positifs, cela indique qu'une grande concentration de ces composés assure une meilleure dégradation.



**Figure V.8. Représentation des effets principaux sur le rendement de biodégradation Y (mg/h)**

L'observation du diagramme des effets d'interaction illustrés sur la Figure V.9, fait ressortir l'existence d'une forte interaction entre le pH et la teneur initiale de la source d'azote, suivie de celle entre le pH et le phénol, alors que celle entre la concentration initiale de phénol et la source d'azote est la plus faible. Il est bon de rappeler que cette dernière interaction a été éliminée de l'équation de régression car elle n'est pas significative.

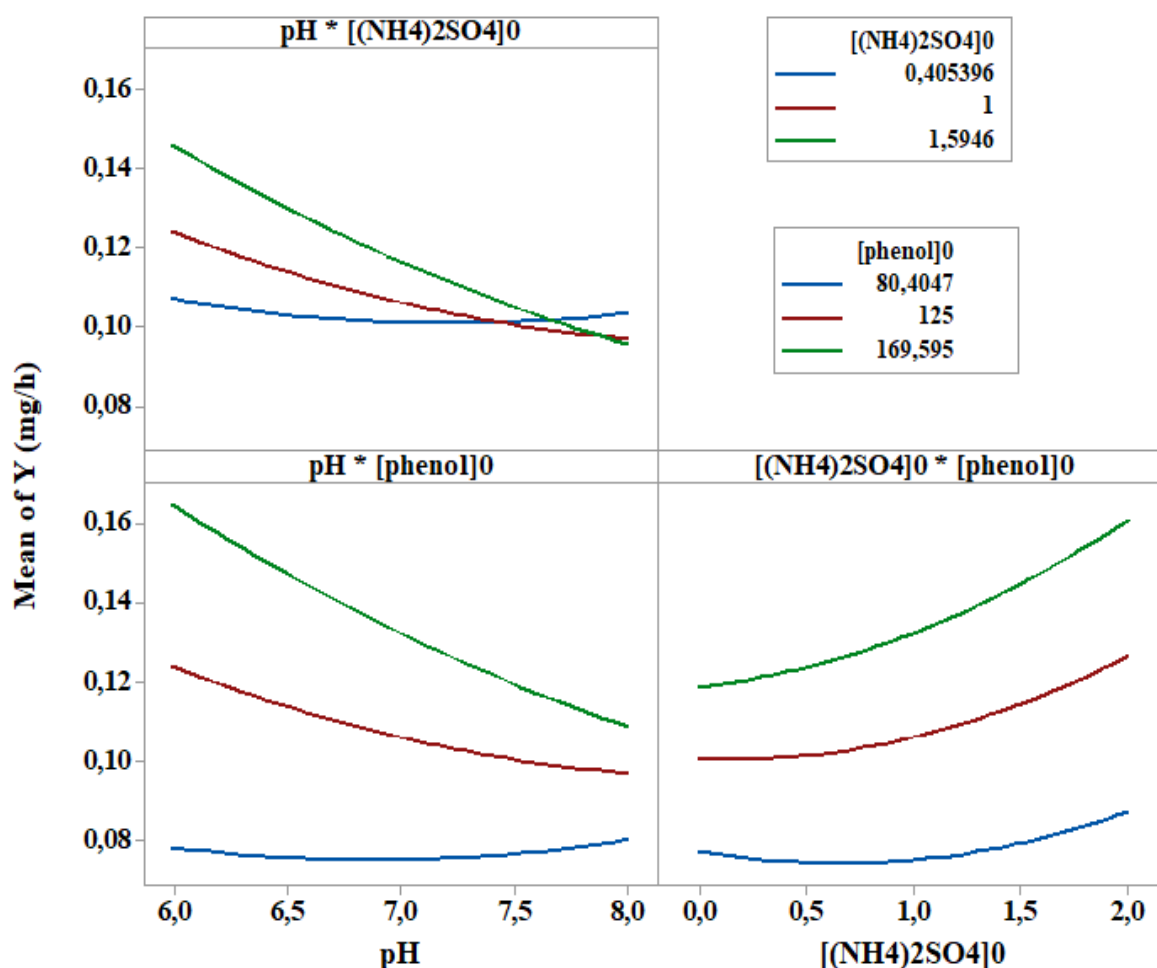
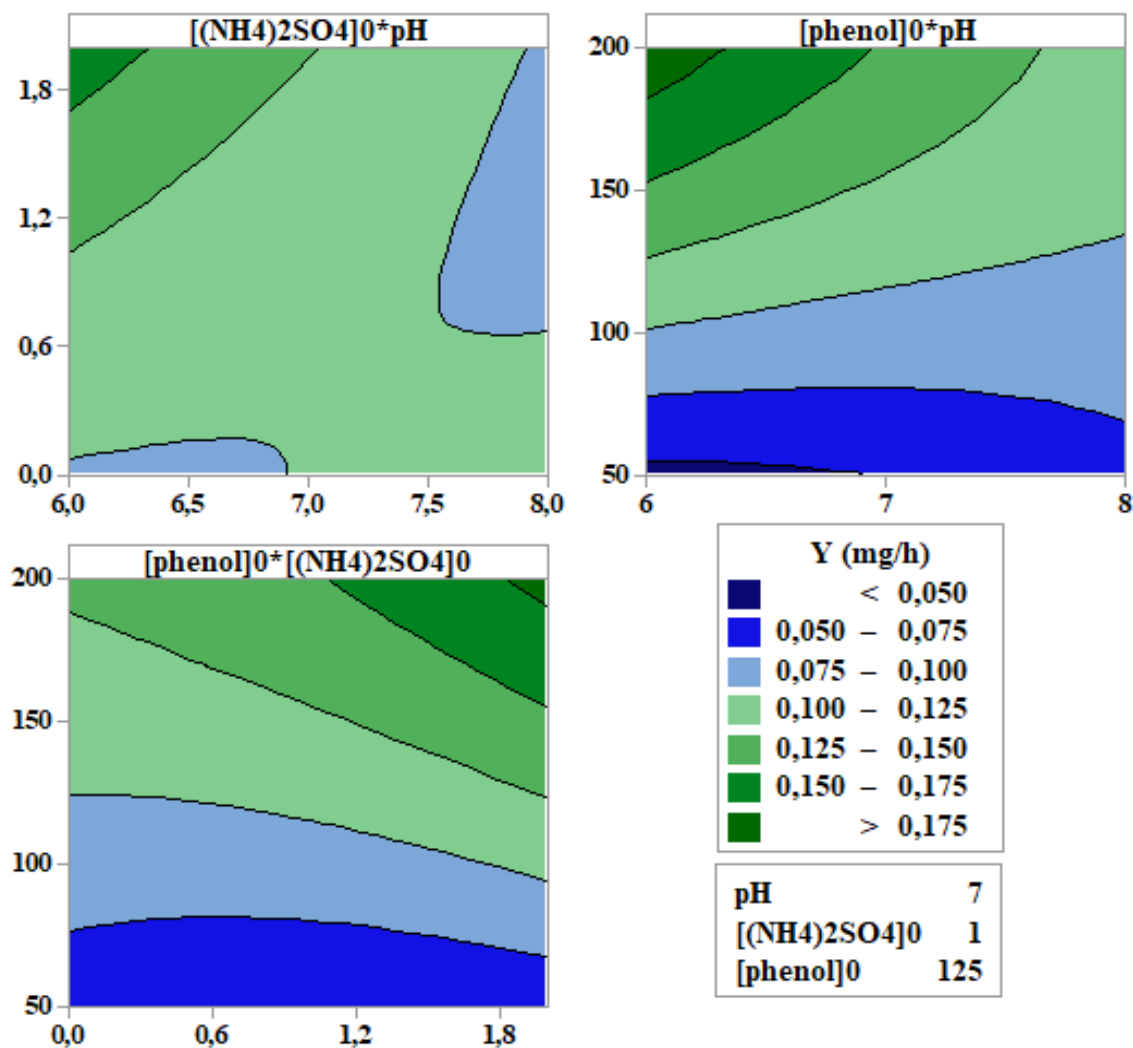


Figure V.9. Diagramme des effets d'interaction entre les facteurs

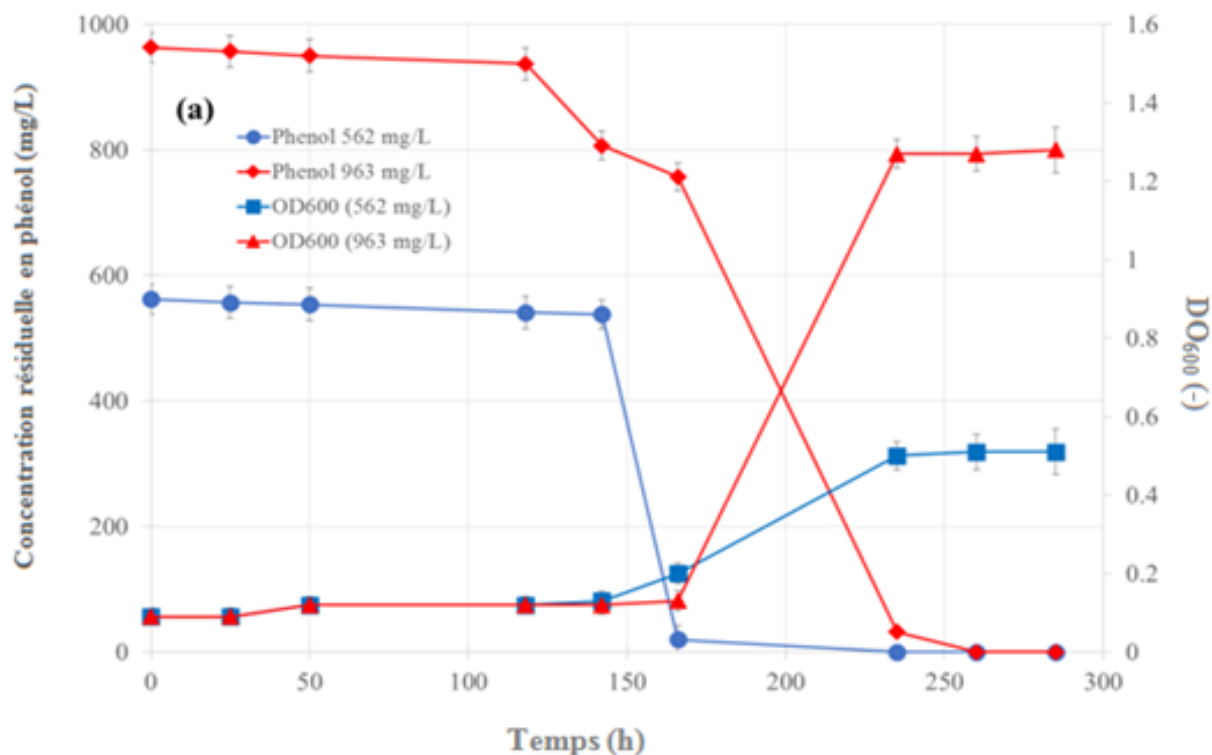
De l'examen des traces des isoreponses ci-dessous (Figure V.10), il ressort que le meilleur rendement de biodégradation du phénol, est assuré pour une charge initiale a pH de 6, et de grandes concentrations en source d'azote et de carbone, 2g/L et 200mg/L respectivement. Ces optima correspondent aux régions en vert foncé. En comparant les réponses étudiées dans ce travail, nous constatons que les mêmes optima ont été obtenus pour un meilleur rendement de biodégradation et un taux de croissance bactérienne maximal. Ceci confirme une relation forte entre la croissance bactérienne et la consommation de phénol dans l'environnement étudié.

Figure V.10. Courbes de contour de  $Y$  (mg/h)

### V.1.8. Effet des grandes concentrations en phénol

#### a- Sur la croissance bactérienne et le rendement de biodégradation

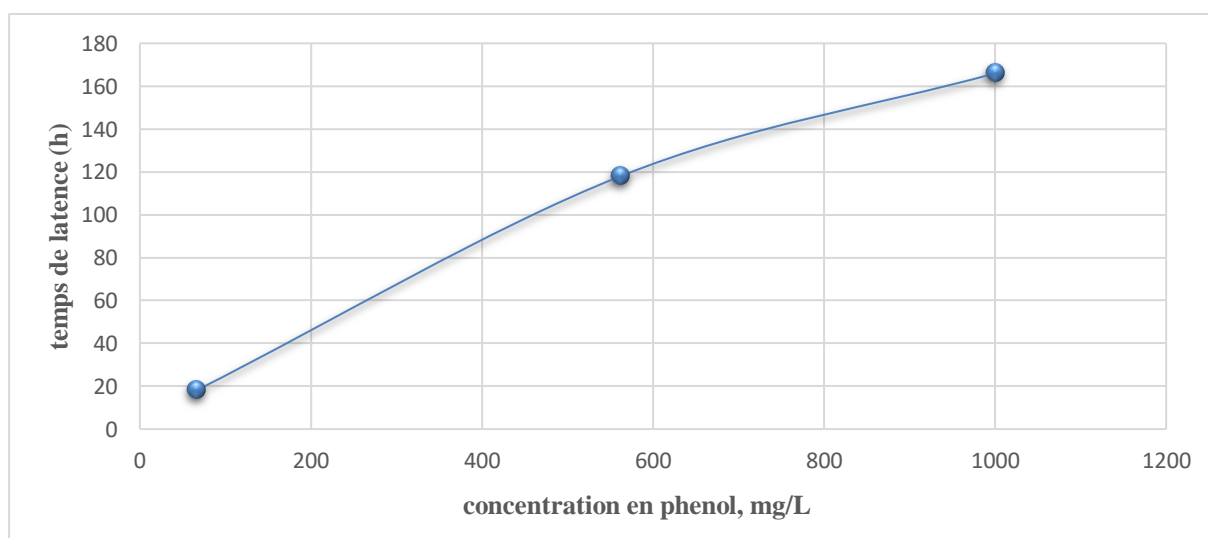
Pour chaque concentration initiale de phénol : 562 et 963 mg/L, la croissance bactérienne ainsi que la concentration résiduelle de phénol (Figure V.11) sont suivies en fonction du temps en mesurant la densité optique à 600 et 510 nm respectivement. En accord avec les résultats trouvés dans la littérature, l'augmentation de la concentration initiale du phénol conduit automatiquement à l'augmentation de la biomasse produite à la fin de la phase exponentielle. Le même résultat a été trouvé par tous les travaux traitant de la biodégradation du phénol [218,223,224].



**Figure V.11. Effet des grandes concentrations en phénol sur la croissance bactérienne et le rendement de biodégradation**

#### b- Sur le temps de latence

L'effet de la concentration initiale de phénol (62 mg/L, 562 mg/L et 963 mg/L) sur le temps de latence est représenté dans la Figure V.12. Il est très visible que le temps de latence est proportionnel à la concentration initiale de phénol, ce qui conduit à la conclusion que le substrat a un effet inhibiteur sur la croissance [222]



**Figure V.12. Effet de la concentration initiale en phénol sur le temps de latence lag time**



D'après la littérature, phénol reste toujours une molécule modèle d'étude non seulement pour sa toxicité mais aussi parce qu'il se présente comme une molécule intermédiaire dans plusieurs mécanismes de biodégradation de molécules plus complexes et plus récalcitrantes telles que les molécules pharmaceutiques, c'est pourquoi beaucoup de travaux sur la biodégradation de cette molécule se font ces dernières années (Tableau V.8).

**Tableau V.8. Travaux récents sur la biodégradation de grande concentration de phénol**

Biomasse	Source de l'échantillon	Concentration maximale de phénol testée (mg/L)	Reference (année)
Isochrysis galbana	Collection de cultures d'algues à l'Université océanique de Chine (OUC)	200	Yuejie et al (2018)
Boues activées	Station locale de traitement des eaux usées textile (Jinhua, Zhejiang, Chine).	2000	Xiaomei et al (2018)
Boues activées	Eaux usées municipales locales à Batu Ferringhi, Penang, Malaisie.	1000	Sam et al (2018)
Bactérie endophyte	Site contaminé, irrigué par les eaux usées de la raffinerie de pétrole de Rawalpindi au Pakistan.	1000	Iqbal et al (2017)
Bacillus thuringiensis J20	Moulin à olives à Bethléem, au sud de la Palestine.	700	Taher et al (2017)
Candida tropicalis	Collection de cultures type américaine	1100	Silva et al (2019)
Escherichia coli RV412_A1_2010_06a LBK	Station d'épuration des eaux usées de la station de Beni Messous (Alger - Algérie).	963	Ce travail (2021)

Il n'est pas fortuit de constater le caractère innovant de ce travail. En effet, alors que la plupart des travaux précédents procèdent d'abord par acclimatation de micro-organismes à concentrations variables de phénol, avant d'effectuer les tests de biodégradation, toutes les courbes de croissance enregistrées dans ce travail sont obtenues pour des cultures de bactéries prélevées directement sans acclimatation préalable. C'est le deuxième travail qui traite d'une souche d'E. coli capable de biodégrader le phénol après celui de Fayidh *et al* [225].

### V.1.9. Conclusion

Cette partie de ce travail, a démontré la capacité d'Escherichia coli RV412\_A1\_2010\_06a LBK à éliminer différentes concentrations de phénol jusqu'à 963 mg/L. Une modélisation utilisant la méthode des surfaces de réponse est réalisée pour étudier les effets du pH, de la

concentration initiale des sources d'azote et de la concentration initiale de phénol sur les paramètres de croissance (temps de latence : lag time (h), taux de croissance spécifique maximum :  $\mu_{\max}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) et densité optique maximum  $\text{DO}_{\max}$ ) et aussi sur le rendement de biodégradation du phénol  $Y(\text{mg/L})$ . Des modèles de second degré sont développés pour prédire les réponses étudiées. Grâce à l'ANOVA, il a été démontré statistiquement qu'environ 98,8%, 99,61% et 94,49% des réponses de  $\mu_{\max}$ ,  $\lambda$  et  $\text{DO}_{\max}$  sont expliquées par les équations de régression de ces modèles respectivement. Les valeurs optimales des paramètres de croissance sont  $\lambda_{\min} = 21,08$  h,  $\mu_{\max} = 8,68$   $\text{h}^{-1}$  et  $\text{DO}_{\max} = 0,39$  à un pH = 6,33 pour  $[\text{phénol}]_0 = 200$  mg / L et  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0 = 1,33$  g/L. ainsi que 95,8% des réponses de  $Y(\text{h})$  sont expliquées par l'équation de régression validé statistiquement et le meilleur rendement de biodégradation du phénol, est assuré pour à pH de 6, une concentration initiale en source d'azote  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]_0 = 2$ g/L et une concentration initiale en phénol  $[\text{phénol}]_0 = 200$ mg/L respectivement.

Grâce ce travail, cette souche sera acclimatée à de grandes quantités de polluants phénoliques et à d'autres polluants plus pathogènes tels que les composés pharmaceutiques.

*Chapitre V : Résultats et discussions*

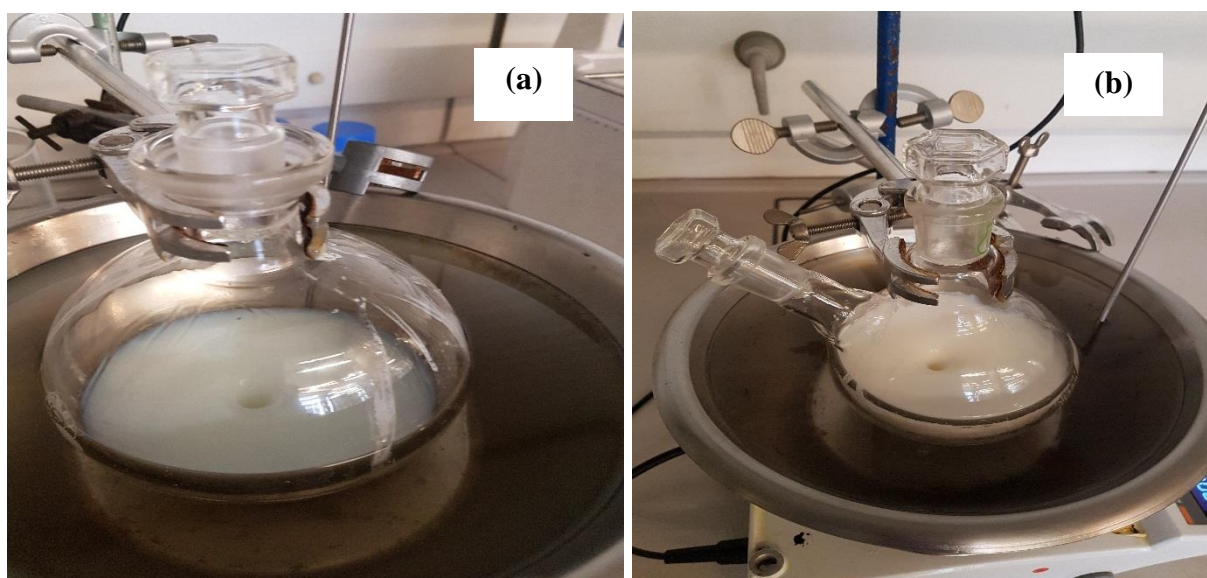
*Partie photocatalytique*

## V.2. Partie de la photocatalyse

Cette partie du travail s'intéresse aux résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation décrites précédemment. Les informations retirées sur les échantillons se subdivisent en sept sous-sections : l'aspect et les observations macroscopiques, la structure cristalline, la texture poreuse, la taille et les observations microscopiques, les propriétés optiques et électroniques, la composition et les fonctions chimiques ainsi que l'activité photocatalytique.

### V.2.1. Observations macroscopiques des échantillons

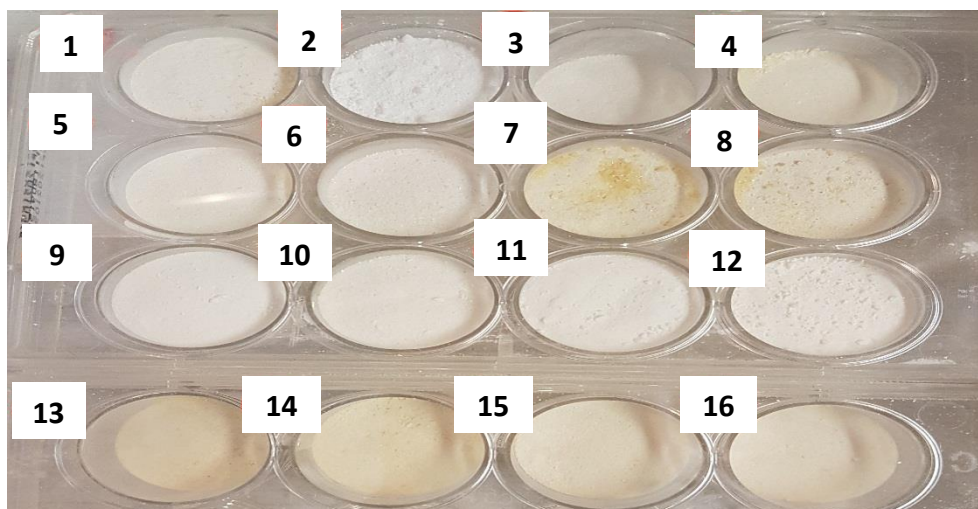
Au niveau visuel, les sols obtenus avant séchage et lavage sont transparents, à tendance légèrement bleutée et blanchâtre, pour les échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur Figure V.13.(a) et sont blanchâtres à jaunâtres dans tous les cas des échantillons dopés à l'azote Figure V.13.(b). La Figure V.14 représente les échantillons :  $\text{TiO}_2$  pur, P25, dopé à l'urée ( $\text{TiO}_2/\text{U}_4$ ), dopé à la triéthylamine ( $\text{TiO}_2/\text{N42}$ ), différentes fractions dopées à la zircone ( $\text{TiO}_2/\text{Zr}$ ), co-dopé à l'urée et à la zircone ( $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr}$ ) et co-dopé à la triéthylamine et à la zircone ( $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr}$ ) (de 1 à 16 sur la figure).



**Figure V.13. Sols de : (a)  $\text{TiO}_2$  pur (à gauche) et (b) de  $\text{TiO}_2$  dopé à l'azote (à droite)**

Après le premier séchage sous air ambiant, les échantillons dopés à l'azote sont caractérisés par une couleur blanchâtre/jaunâtre et un aspect relativement « farineux », qui traduit la présence et la persistance d'un certain nombre d'impuretés, de solvant et de résidus organiques de réaction [155]. Au terme du processus de synthèse, la majorité des échantillons se présentent sous forme blanchâtre, à tendance légèrement jaunâtre. Une photographie des

échantillons, après lavage et séchage, est présentée à la Figure V.14. L'aspect farineux est remarquable sur les poudres dopées par l'azote ou codopé par le N/Zr.



**Figure V.14.** Echantillons synthésés 1 :  $\text{TiO}_2$  pure, 2 : P25, 3 :  $\text{TiO}_2/\text{U4}$ , 4 :  $\text{TiO}_2/\text{N42}$ , 5 :  $\text{TiO}_2/\text{Zr0.7}$ , 6 :  $\text{TiO}_2/\text{Zr1.4}$ , 7 :  $\text{TiO}_2/\text{Zr2}$ , 8 :  $\text{TiO}_2/\text{Zr2.8}$ , 9 :  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr0.7}$ , 10 :  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr1.4}$ , 11 :  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr2}$ , 12 :  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr2.8}$ , 13 :  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr0.7}$ , 14 :  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr1.4}$ , 15 :  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr2}$ , 16 :  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr2}$ .

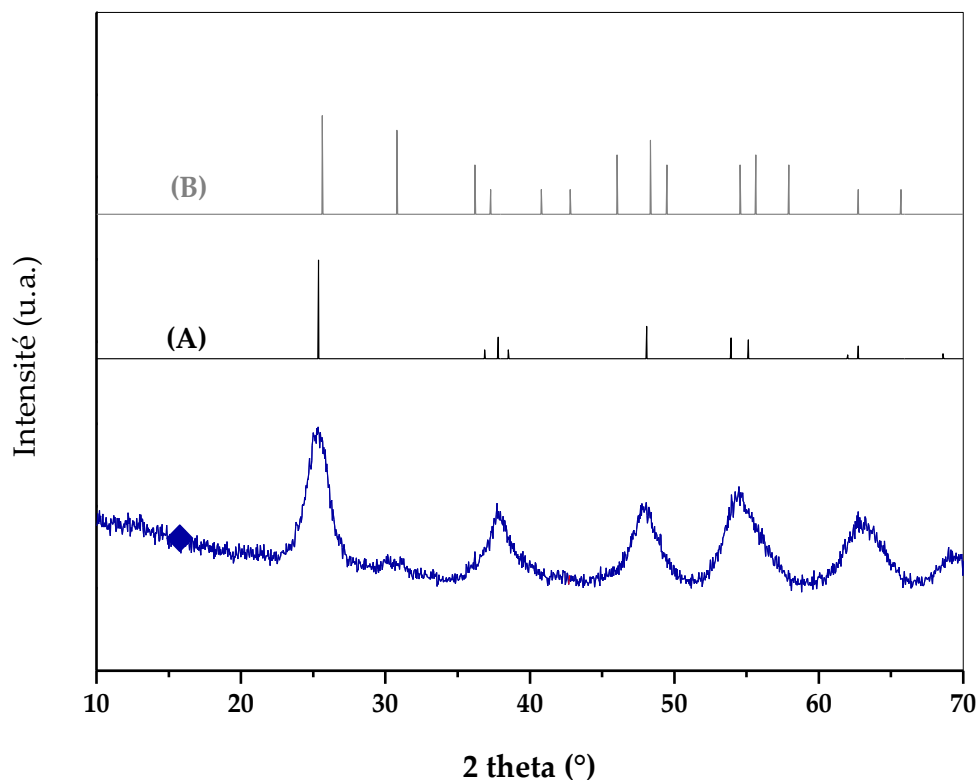
De texture « sableuse », tous ces échantillons sont issus d'un processus de synthèse relativement similaire, basé sur les réactions de précipitation et de peptisation en phase acide. Comme indiqué dans le chapitre « matériels et méthodes », la quantité d'acide est adaptée en fonction du précurseur d'azote et de zirconium employé ainsi que du rapport molaire sélectionné. Le pH et la quantité d'acide ont en effet un impact considérable sur la cinétique de ces deux réactions de précipitation et de peptisation. L'adaptation de la quantité d'acide nitrique ajouté a ainsi pour but d'éviter la prédominance de la précipitation sur la peptisation et d'assurer un équilibre indispensable entre ces deux dernières [226].

### V.2.2. Structure cristalline

Les diffractogrammes des échantillons purs, dopés à l'urée et à la triéthylamine et aux différentes fractions de dopage de zirconium, de l'urée et de la triéthylamine sont présentés aux Figures (V.15, V.16 et V.17) respectivement.

Le diffractogramme de la Figure V.15, présente une allure avec des pics caractéristiques situés à des angles  $2\theta$  de  $25,5^\circ$  ;  $30,8^\circ$  ;  $38^\circ$  ;  $48^\circ$  ;  $54,5^\circ$  et  $63^\circ$ . En comparant la position de ces pics avec les spectres de référence des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , on constate la présence d'anatase et de brookite et l'absence de rutile dans l'échantillon pur. L'intensité relative quasiment identique des pics dans l'échantillon  $\text{TiO}_2$  pur, traduit une répartition des phases

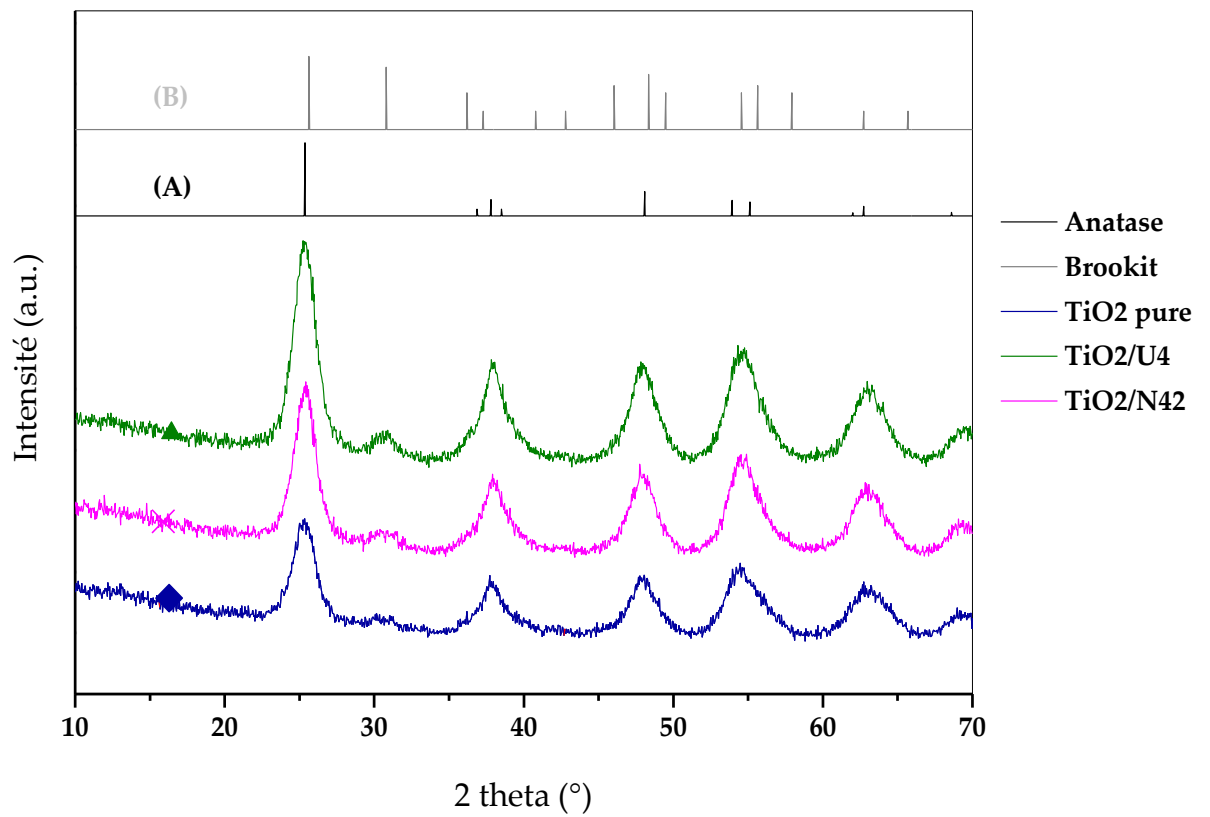
anatase et brookite. Vu la faible intensité des deux pics caractéristiques de la brookite à  $30,8^\circ$ , une prédominance assez marquée de l'anatase semble apparaître.



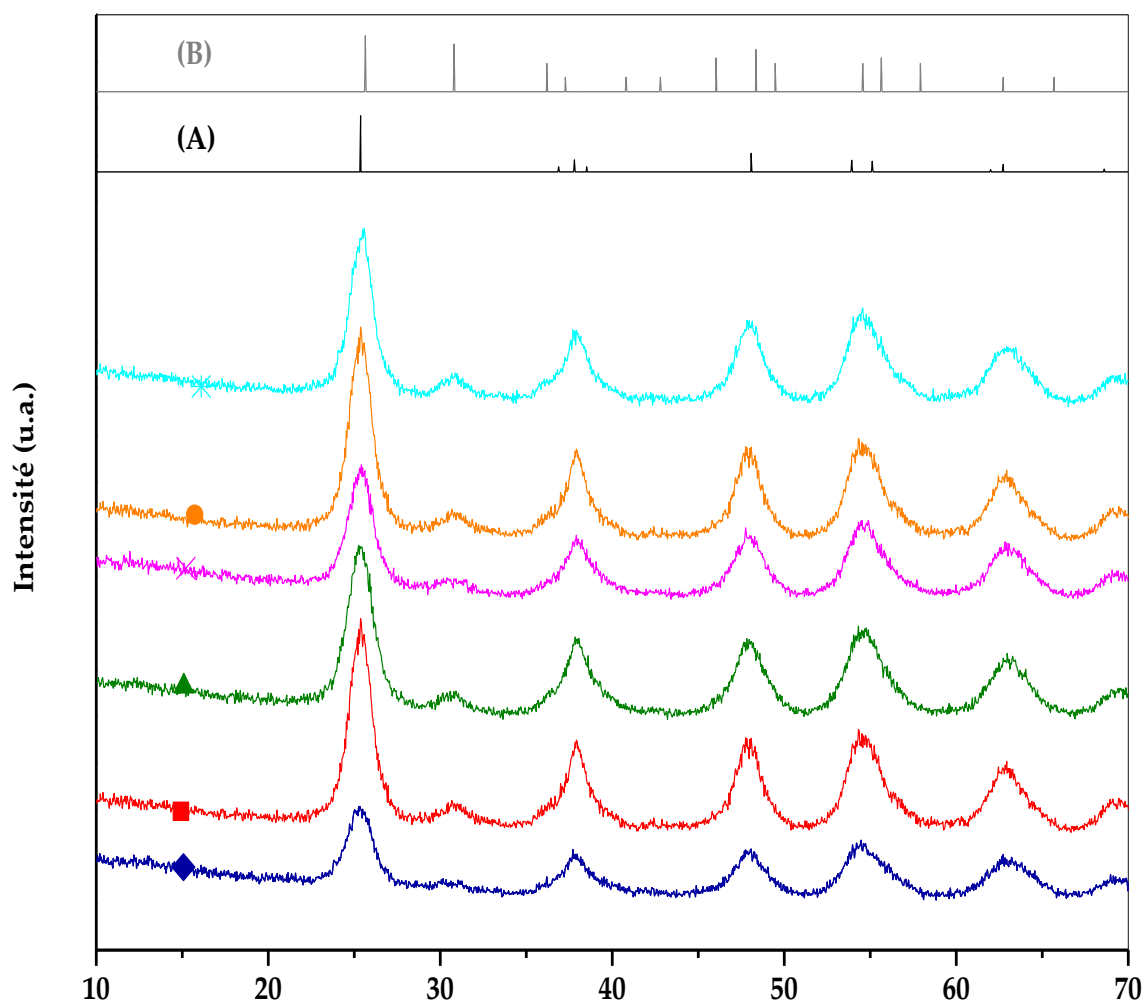
**Figure V.15. Diffractogramme des échantillons de : (♦)TiO<sub>2</sub> pur, (A) Anatase, (B) Brookite**

Malgré les différentes proportions molaires d'azote et de zirconium employées par rapport au TiO<sub>2</sub>, tous les échantillons dopés à l'urée seul et à la triéthylamine seule (Figure V.16), au zirconium seul, ou codopé par N/Zr (Figure V.17). Les différents échantillons présentent des diffractogrammes aux allures quasiment identiques, comme pour les échantillons purs, les pics caractéristiques sont situés à des angles  $2\theta$  de  $25,5^\circ$  ;  $30,8^\circ$  ;  $38^\circ$  ;  $48^\circ$  ;  $54,5^\circ$  et  $63^\circ$ . La comparaison de leur position avec celle des pics de référence des phases cristallines du TiO<sub>2</sub>, indique ainsi la présence d'anatase et de brookite et l'absence de rutile dans ces échantillons. A nouveau, la différence de hauteur entre les pics correspondants des différents échantillons est quasiment négligeable, ce qui suppose une répartition des phases anatase et brookite similaire pour l'ensemble de ces échantillons. En outre, la faible intensité des pics

caractéristiques de la brookite à  $30,8^\circ$  laisse présager une prédominance assez marquée de l'anatase [104].



**Figure V.16.** Diffractogramme des échantillons de : (♦) pure TiO<sub>2</sub>, (▲) TiO<sub>2</sub>/U4, (×) TiO<sub>2</sub>/N42, (A) Anatase, (B) Brookite.



**Figure V.17.** Diffractogramme des échantillons de : (♦) pure  $\text{TiO}_2$ , (■)  $\text{TiO}_2/\text{Zr}_{2.8}$ , (▲)  $\text{TiO}_2/\text{U}_4$ , (×)  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}$ , (●)  $\text{TiO}_2/\text{U}_4/\text{Zr}_{2.8}$ , (\*)  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}/\text{Zr}_{2.8}$ . (A) anatase et (B) brookite.

Au terme des mesures de diffraction et du traitement de leur spectre, les différentes phases identifiées pour chaque échantillon ont pu être encodées dans le programme Topas afin d'identifier leur répartition relative dans chacun des échantillons étudiés. Basé sur la méthode de Rietveld, ce programme effectue une simulation qui tente, sur base des phases cristallines identifiées par l'utilisateur, de rapprocher le spectre simulé de celui mesuré. Le Tableau V.9 reprend la composition de l'ensemble des échantillons synthétisés. Les résultats obtenus confirment bien les premières constatations effectuées à partir des diffractogrammes décrites précédemment. Les synthèses des échantillons purs et dopés à l'urée et à la triéthylamine ont débouché sur la formation d'anatase, la formation de brookite ainsi que la phase amorphe.



**Tableau V.9. Analyse quantitative par DRX et de la cristallinité et de la teneur en dopant des échantillons par l'ICP**

Échantillon	Anatase (%) ± 5	Brookite (%) ± 5	Amorphe (%) ± 5	Rutile (%) ± 5	Zr (ICP) Théorique (mol. %)	Zr(ICP) Expérimental (mol. %)
P25	80	-	-	20	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
TiO <sub>2</sub> Pur	30	25	45	-	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
TiO <sub>2</sub> /Zr0.7	30	20	50	-	0.70	0.70
TiO <sub>2</sub> /Zr1.4	30	20	50	-	1.40	1.53
TiO <sub>2</sub> /Zr2	25	20	55	-	2.00	1.64
TiO <sub>2</sub> /Zr2.8	25	15	60	-	2.80	2.68
TiO <sub>2</sub> /U4	35	10	55	-	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
TiO <sub>2</sub> /U4/Zr0.7	40	30	30	-	0.70	0.89
TiO <sub>2</sub> /U4/Zr1.4	35	30	35	-	1.40	1.50
TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2	40	25	35	-	2.00	2.32
TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8	40	25	35	-	2.80	2.97
TiO <sub>2</sub> /N42	35	20	45	-	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr0.7	40	30	30	-	0.70	1.36
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr1.4	35	20	45	-	1.40	1.69
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2	35	20	45	-	2.00	2.09
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8	35	20	45	-	2.80	3.38

<sup>-1</sup> pas mesuré

Afin de compléter cette analyse à propos des phases cristallines, une estimation de la proportion de TiO<sub>2</sub> amorphe est réalisée. Ce calcul repose sur l'utilisation d'un étalon interne totalement cristallin, à savoir le CaF<sub>2</sub> dans le cas de ce travail [227]. Un mélange constitué des poudres de photocatalyseurs synthétisés et de CaF<sub>2</sub> (dans des proportions massiques connues et définies) est ainsi réalisé. Les proportions massiques connues entre les photocatalyseurs de TiO<sub>2</sub> et les cristaux de CaF<sub>2</sub> permettent le calcul de la répartition cristalline théorique initiale de chacun des deux constituants dans le mélange. Après broyage, la poudre uniforme obtenue est caractérisée par diffraction des rayons X et les spectres obtenus sont analysés par le programme Topas en vue d'établir la répartition réelle de chaque phase cristalline dans les échantillons [104,155]. Si l'échantillon étudié ne contient pas de TiO<sub>2</sub> amorphe, la répartition réelle des phases cristallines mesurée par la méthode de Rietveld devrait rejoindre la répartition théorique initiale calculée à partir des proportions massiques du TiO<sub>2</sub> et du CaF<sub>2</sub>.

En revanche, des répartitions réelle et théorique différentes indiquent la présence de  $\text{TiO}_2$  amorphe dans l'échantillon.

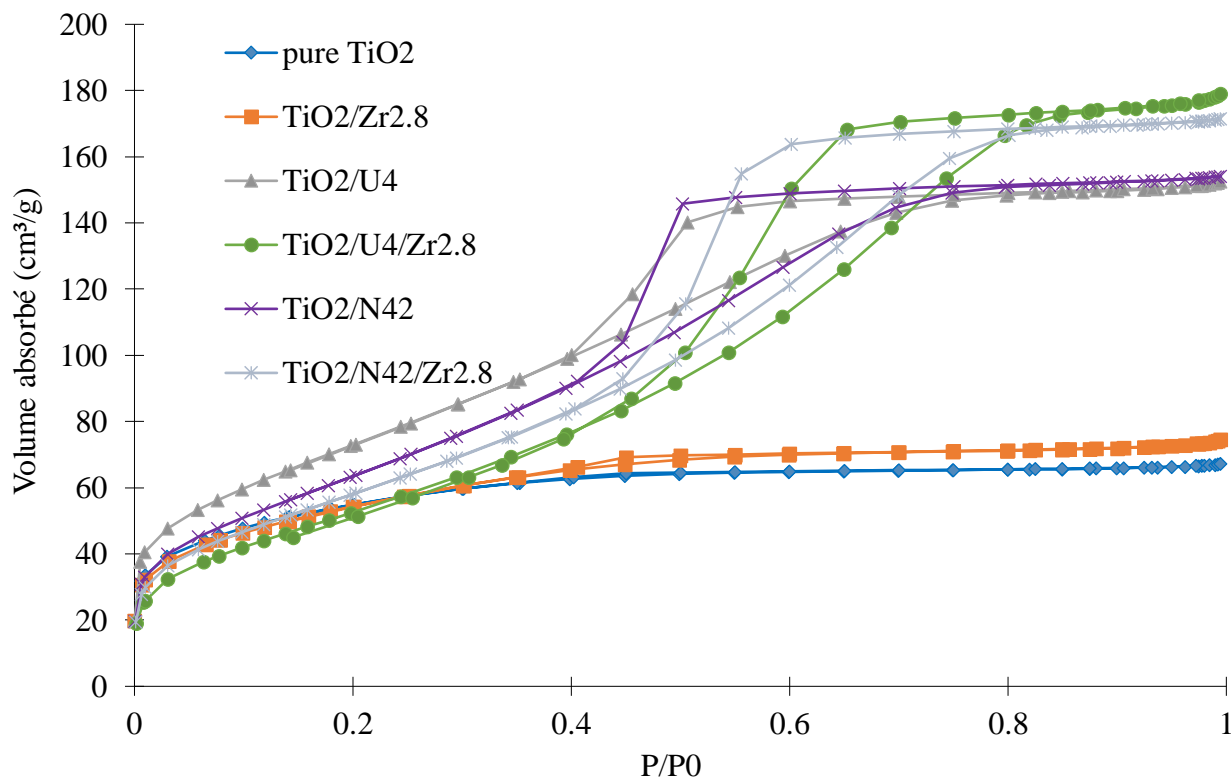
L'estimation de la taille des cristallites des échantillons est réalisée sur un pic caractéristique de l'anatase. Sur la base de ces paramètres, il est alors possible d'appliquer la Loi de Scherrer et d'établir une estimation de la taille des cristallites synthétisées.

Le Tableau V.9 reprend les résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons. Ces échantillons étant composés de plusieurs phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , il convient tout de même de garder en mémoire que ces tailles de cristallites restent une estimation de leurs tailles réelles.

La teneur la plus élevée de la phase anatase (environ 40 %, Tableau V.9) est observée pour Les échantillons de  $\text{TiO}_2$  co-dopés avec de l'urée et du butoxyde tertiaire de zirconium ( $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr}0.7$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr}2$  et  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr}2.8$ ) et pour l'échantillon de  $\text{TiO}_2$  co-dopés avec de triéthylamine et du butoxyde tertiaire de zirconium ( $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr}0,7$ ) de l'échantillon. La phase brookite est plus présente (environ 30 %, Tableau V.9) dans les échantillons codopés d'urée/Zr des poudres par rapport à d'autres échantillons. La fraction amorphe du  $\text{TiO}_2$  se situe entre 30 % et et 60 %. Le dopage au zirconium semble augmenter la fraction amorphe du  $\text{TiO}_2$ , tant dans les échantillons dopés Zr/ $\text{TiO}_2$  et dans les échantillons co-dopés de N/Zr/ $\text{TiO}_2$ . Ainsi, la cristallisation de  $\text{TiO}_2$  amorphe dans les structures d'anatase et de brookite est moins favorisé avec une charge de zirconium plus élevée, comme le rapportent d'autres auteurs [138]. Il est également observé dans le Tableau ci-dessus que la taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$ ,  $d_{\text{XRD}}$ , augmente lentement de 4 à 6 nm avec l'augmentation de la teneur en zirconium, comme déjà observé par Mahy *et al* [114].

### V.2.3. Texture poreuse

La Figure V.18 montre les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les poudres de  $\text{TiO}_2$  dopées et codopées et avec le  $\text{TiO}_2$  pur comme référence.



**Figure V.18. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons des poudres de TiO<sub>2</sub> dopées et co dopées.**

Pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub> pur et tous les échantillons uniquement dopés au Zr (TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>0,7</sub>, TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>1,4</sub>, TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2,8</sub>), les isothermes d'adsorption-désorption d'azote présentent une forme similaire : une forte augmentation à basse pression, suivie d'un plateau qui correspond à un solide microporeux de la classification BDDT (isotherme de type I) [114,154]. La surface spécifique correspondante,  $S_{\text{BET}}$ , et le volume microporeux estimé grâce au modèle de Dubinin Raduskevich,  $V_{\text{DR}}$ , sont très proches sinon identiques pour tous les échantillons, entre 195 et 210 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> pour  $S_{\text{BET}}$  et égal à 0,11 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> pour  $V_{\text{DR}}$  Tableau V.9. De plus, les valeurs  $V_{\text{DR}}$  et  $V_p$  (volume liquide spécifique adsorbé à la pression de saturation de l'azote) sont similaires, une caractéristique spécifique des matériaux microporeux [154]. Ces propriétés de texture sont généralement remarquées pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> dopés au zirconium et préparés avec la méthode de peptisation-précipitation [114]. En effet, il a été démontré que ces matériaux sont constitués de nanoparticules de forme sphérique avec de petits vides (c'est-à-dire < 2 nm, micropores) entre les particules. Il est possible de voir sur les micrographies MET (voir la partie « microscopie électronique en transmission ») ces petites nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

Lorsque l'azote est incorporé dans le TiO<sub>2</sub> (échantillons TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2.8</sub>, TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>, TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>2.8</sub>), les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote évoluent vers les Type I à Type IV [154] : (i) à faible pression relative, une forte augmentation du volume adsorbé est suivie d'un plateau qui correspond à l'isotherme de type I, caractéristique des adsorbants microporeux ; (ii) pour une pression relative  $p/p_0$  comprise entre 0,4 et 0,8, une hystérésis triangulaire apparaît, suivie d'un plateau, caractéristique des adsorbants mésoporeux. De plus, ce type d'hystérésis est caractéristique des échantillons constitués d'agglomérats (quelques dizaines de nm), ces agglomérats étant eux-mêmes composés de particules sphériques élémentaires de TiO<sub>2</sub>. Enfin, pour les échantillons dopés à l'azote et co-dopés à l'azote et au zirconium, les valeurs  $V_p$  sont supérieures aux valeurs VDR (Tableau V.10), ce qui signifie que ces échantillons possèdent des volume microporeux et mésoporeux. Sur les figures V.19(A), (B) et (D) (micrographies TEM, voir la partie « microscopie électronique en transmission ), il est possible de voir que des agrégats plus élevés de TiO<sub>2</sub>, inexistants sur la Figure V.19(C).

À partir de la surface spécifique,  $S_{BET}$ , il est possible d'estimer la taille des particules de TiO<sub>2</sub> élémentaires,  $d_{BET}$ , (voir section isothermes du chapitre II) en supposant des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> élémentaires sphériques et non poreuses. L'ordre de grandeur du  $d_{BET}$  est proche des valeurs  $d_{XRD}$  et  $d_{TEM}$  (Tableau V.10).

**Tableau V.10. Propriétés texturales et optiques des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>**

Echantillon	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{DR}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$d_{BET}$ (nm)	$d_{XRD}$ (nm)	$d_{TEM}$ (nm)	$E_{g,direct}$ (eV)	$E_{g,indirect}$ (eV)
	± 5	± 0.01	± 0.01	± 1	± 1	± 1	± 0.01	± 0.01
<b>P25</b>	50	- <sup>1</sup>	0.03	31	18 <sup>2</sup> -8 <sup>3</sup>	- <sup>1</sup>	3.45	3.05
<b>TiO<sub>2</sub> pure</b>	195	0.10	0.1	8	5	5	3.35	2.98
<b>TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>0.7</sub></b>	205	0.11	0.11	8	4	6	3.36	3.03
<b>TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>1.4</sub></b>	205	0.11	0.11	8	6	6	3.29	2.98
<b>TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub></b>	210	0.12	0.11	7	6	5	3.26	2.90
<b>TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2.8</sub></b>	195	0.12	0.11	8	6	6	3.32	2.97
<b>TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub></b>	270	0.24	0.16	6	6	6	3.34	3.05
<b>TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>0.7</sub></b>	260	0.28	0.15	6	7	6	3.35	3.07
<b>TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>1.4</sub></b>	280	0.27	0.17	5	4	5	3.26	2.98
<b>TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2</sub></b>	280	0.34	0.17	5	6	6	3.32	3.04
<b>TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2.8</sub></b>	200	0.28	0.12	8	6	7	3.32	3.07
<b>TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub></b>	240	0.24	0.15	6	6	6	3.25	3.00
<b>TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>0.7</sub></b>	185	0.23	0.12	8	6	6	3.26	2.97

<b>TiO<sub>2</sub>/N42/Zr1.4</b>	230	0.26	0.14	7	6	6	3.27	2.99
<b>TiO<sub>2</sub>/N42/Zr2</b>	200	0.26	0.12	8	6	5	3.31	3.03
<b>TiO<sub>2</sub>/N42/Zr2.8</b>	220	0.26	0.13	7	6	6	3.31	2.99

-1 Non mesuré ; 2 mesuré à partir du pic d'anatase ; 3 mesuré à partir du pic de rutil ;  $S_{BET}$  : surface spécifique estimée par la théorie BET ;  $V_p$  : volume liquide spécifique adsorbé à la pression de saturation de l'azote ;  $V_{DR}$  : volume microporeux estimé par la théorie de Dubinin-Raduskevitch ;  $d_{BET}$  : diamètre moyen des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> calculé à partir des valeurs  $S_{BET}$  ;  $d_{XRD}$  : diamètre moyen des cristallites de TiO<sub>2</sub> calculé à l'aide de l'équation de Scherrer ;  $d_{TEM}$  : diamètre des particules élémentaires de TiO<sub>2</sub> mesuré par TEM ;  $E_{g,direct}$  : valeur de la bande interdite optique directe estimée à l'aide de la fonction Kubelka-Munk transformée ;  $E_{g,indirect}$  : valeurs de la bande interdite optique indirecte estimées à l'aide de la fonction Kubelka-Munk transformée.

#### V.2.4. Microscopie électronique en transmission

Afin de confirmer les hypothèses formulées quant à la forme sphérique des nanoparticules ainsi qu'à leur taille, certains échantillons sont visualisés par microscopie électronique en transmission.

La morphologie des échantillons de TiO<sub>2</sub> dopés N/Zr et co-dopés observée au microscope électronique à transmission est illustrée pour quatre échantillons sur la Figure V.19. L'échantillon TiO<sub>2</sub>/Zr2.8 (Figure V.19.(C)) présente une forme sphérique et une distribution uniforme des nanoparticules élémentaires de TiO<sub>2</sub>. Pour les autres échantillons (figures V.19.(A),(B) et (C)), on observe des agrégats de tailles supérieures (quelques dizaines de nm) de particules de TiO<sub>2</sub>, ces agglomérats étant eux-mêmes composés de particules sphériques élémentaires de TiO<sub>2</sub>.

L'observation des cinq échantillons par MET a également permis d'établir une estimation du diamètre moyen des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Les diamètres moyens obtenus grâce au traitement des images MET sont quasiment équivalents. Ils se situent entre 5 nm et 8 nm et sont obtenus à partir d'images bidimensionnelles. Bien que basés sur des concepts et des méthodes de calcul différents, les résultats obtenus par les trois techniques de caractérisation semblent relativement cohérents. Les diamètres moyens des particules de TiO<sub>2</sub> sont compris aussi entre 5 nm et 8 nm. Les échantillons sont donc constitués d'agglomérats de très petites particules sphéroïdales [25,76], ce qui confirme bien les résultats et l'interprétation faite à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

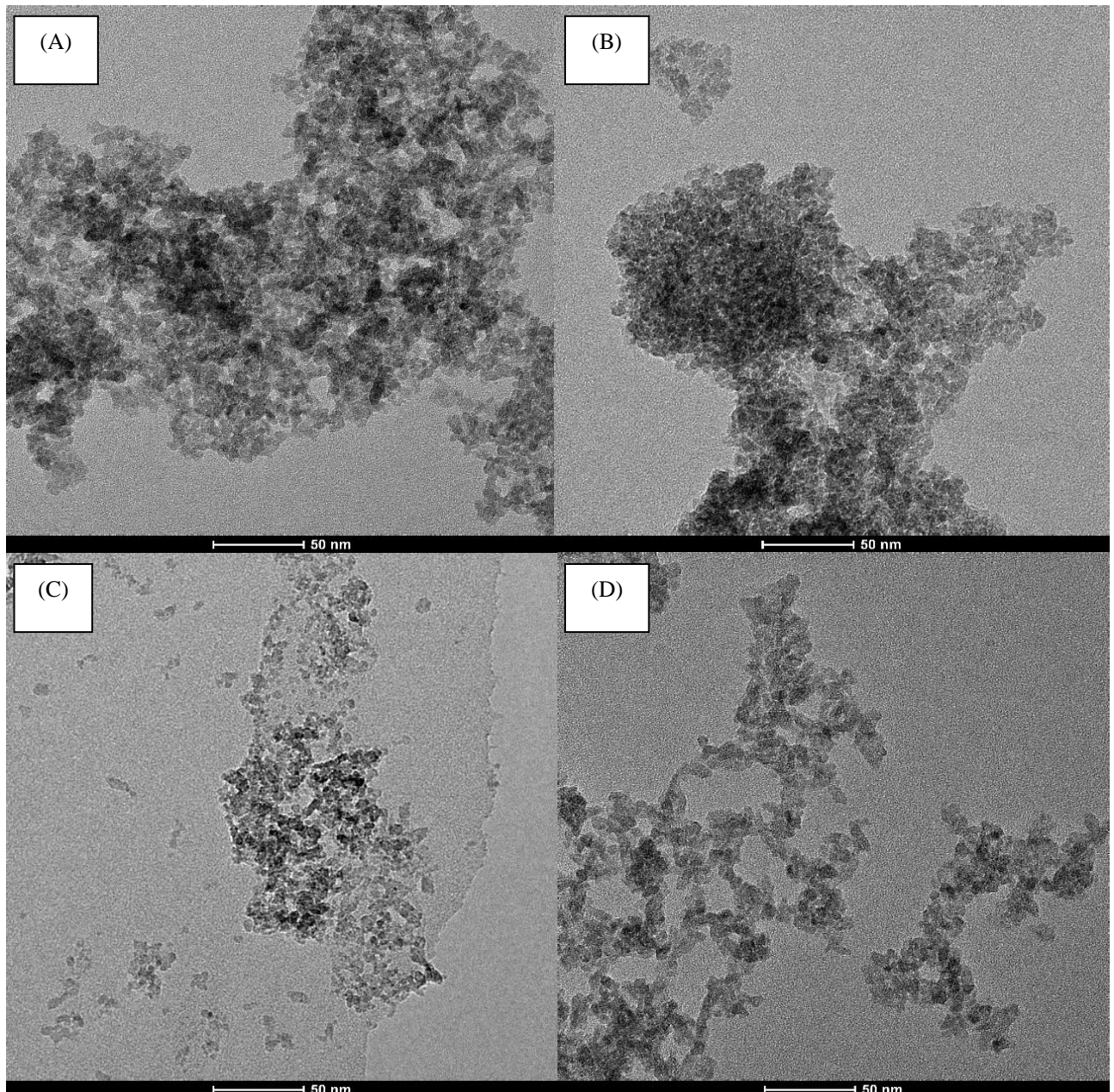


Figure V.19. Images de microscope électronique en transmission des échantillons : (A) :  $\text{TiO}_2/\text{N}42$ , (B) :  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2.8$ , (C) :  $\text{TiO}_2/\text{Zr}2.8$ , (D) :  $\text{TiO}_2/\text{U}4/\text{Zr}2.8$

### V.2.5. Propriétés optiques

La fonction de Kubelka-Munk normalisée est illustrée sur la Figure 39 pour les échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2/\text{Zr}2.8$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}4/\text{Zr}2.8$  et  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2.8$ .

Le spectre du  $\text{TiO}_2$  pur présente une absorption autour de 365 nm. L'échantillon de  $\text{TiO}_2/\text{N}42$  présente un décalage vers la région visible par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur, ce décalage peut être dû à l'insertion de N comme cela est déjà observé par Mahy *et al* en utilisant cette méthode de synthèse [127].

Les autres échantillons présentent des spectres d'absorption proches du  $\text{TiO}_2$  pur. Néanmoins, les spectres obtenus ont tous été très légèrement décalés vers le domaine visible (Figure V.20) et montrent des valeurs de bande interdite légèrement inférieures à celles du  $\text{TiO}_2$  pur (Tableau V.10), surtout si on le compare au photocatalyseur commercial Evonik P25. En effet, le dopage à l'azote N s'est produit avec la synthèse sol-gel aqueuse utilisant  $\text{HNO}_3$  comme agent peptisant [114,127] même pour le  $\text{TiO}_2$  pur, avec comme conséquence un effet positif sur l'activation de la lumière visible.

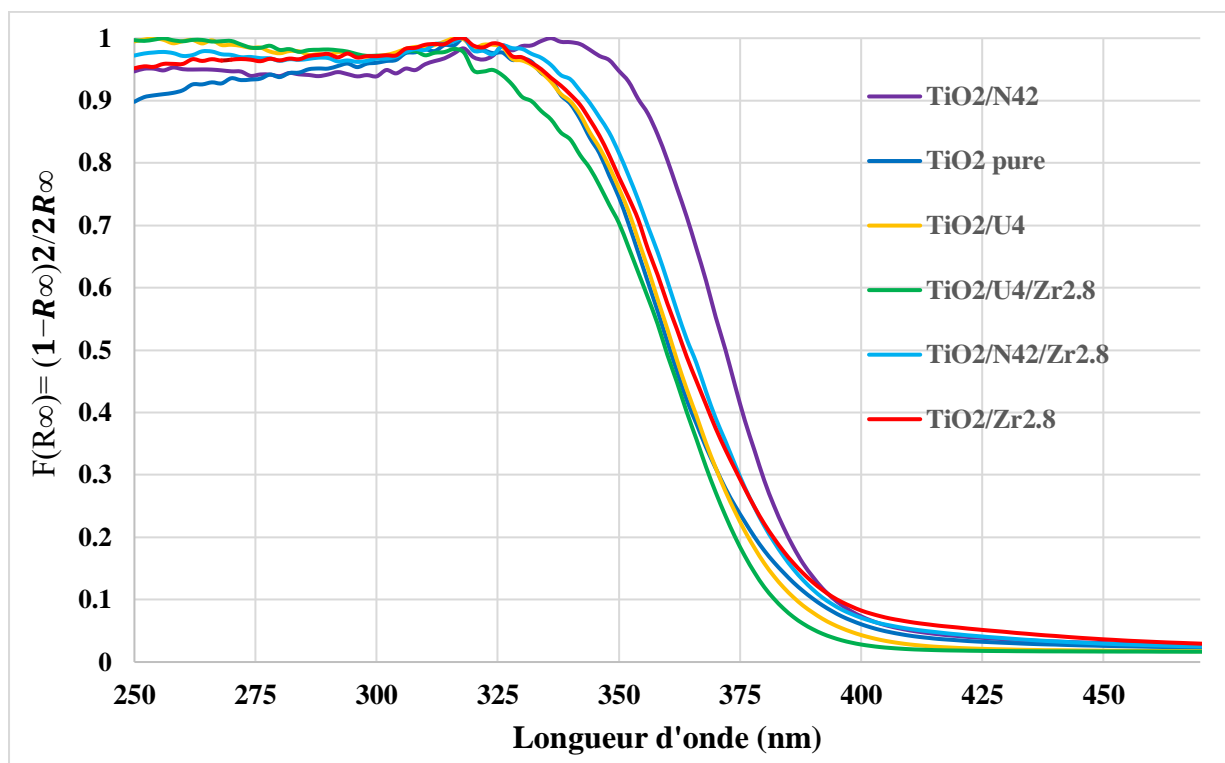


Figure V.20. Spectres de réflectance diffuse UV/Visible des échantillons : pure  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Zr}_{2.8}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}_4/\text{Zr}_{2.8}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}/\text{Zr}_{2.8}$  (légende sur la figure)

## V.2.6. Composition et liaisons chimiques

### a- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges de la transformée de Fourier (FTIR) de l'échantillon P25,  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2/\text{U}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}_4/\text{Zr}_{2.8}$  et  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}/\text{Zr}_{2.8}$  sont représentés sur la Figure V.21. En général, les spectres des échantillons aqueux sont similaires entre eux, et quelques pics sont également similaires à ceux de la poudre commerciale P25. Le pic large à  $3200\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic faible à  $1631\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations des groupes  $-\text{OH}$  provenant de l'eau adsorbée dans les échantillons, ainsi que les groupes  $\text{Ti}-\text{OH}$  et  $\text{Zr}-\text{OH}$  dans les échantillons dopés au Zr.

Aucun pic supplémentaire n'est observé pour les échantillons dopés au Zr, favorisant ainsi une dispersion efficace du zirconium [114,228].

Les intensités maximales des pics des poudres  $\text{TiO}_2/\text{U4}/\text{Zr2.8}$  et  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr2.8}$  par rapport au groupement -OH sont plus élevées que celles du  $\text{TiO}_2$  pur, ce qui indique que le dopage à l'azote et au zirconium augmente la teneur en groupes hydroxyles de surface, ce qui renforce l'activité photocatalytique.

Les spectres révèlent sans aucun doute la présence de résidus synthétiques en plus du  $\text{TiO}_2$ . Pour les échantillons de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{Zr2.8}$  purs, les pics des doublets situés à  $1553\text{ cm}^{-1}$  et  $1315\text{ cm}^{-1}$  semblent être attribués aux nitrates [229-231], ainsi que le pic situé à  $1049\text{ cm}^{-1}$  qui revient au ions  $-\text{NO}_3$  libre [232,233]. En fait, les échantillons purs et dopés au Zr seul (préparés en présence de  $\text{HNO}_3$  pendant la synthèse) contiennent souvent des résidus de  $-\text{NO}_3$  [232], ce qui s'explique par le fait que ces poudres ne sont pas rincées à la fin de la synthèse, contrairement aux poudres dopées à l'azote.

On observe que l'intensité de ces deux pics à  $1553\text{ cm}^{-1}$  et  $1315\text{ cm}^{-1}$  diminue avec le dopage en azote, cela est expliqué par le lavage des poudres lorsqu'elles sont dopées à l'urée ou à la triéthylamine, comme c'est détaillé dans la partie « matériels et méthodes », ainsi que par la disparition du pic à  $1049\text{ cm}^{-1}$ . Les autres échantillons dopés ont des spectres similaires.



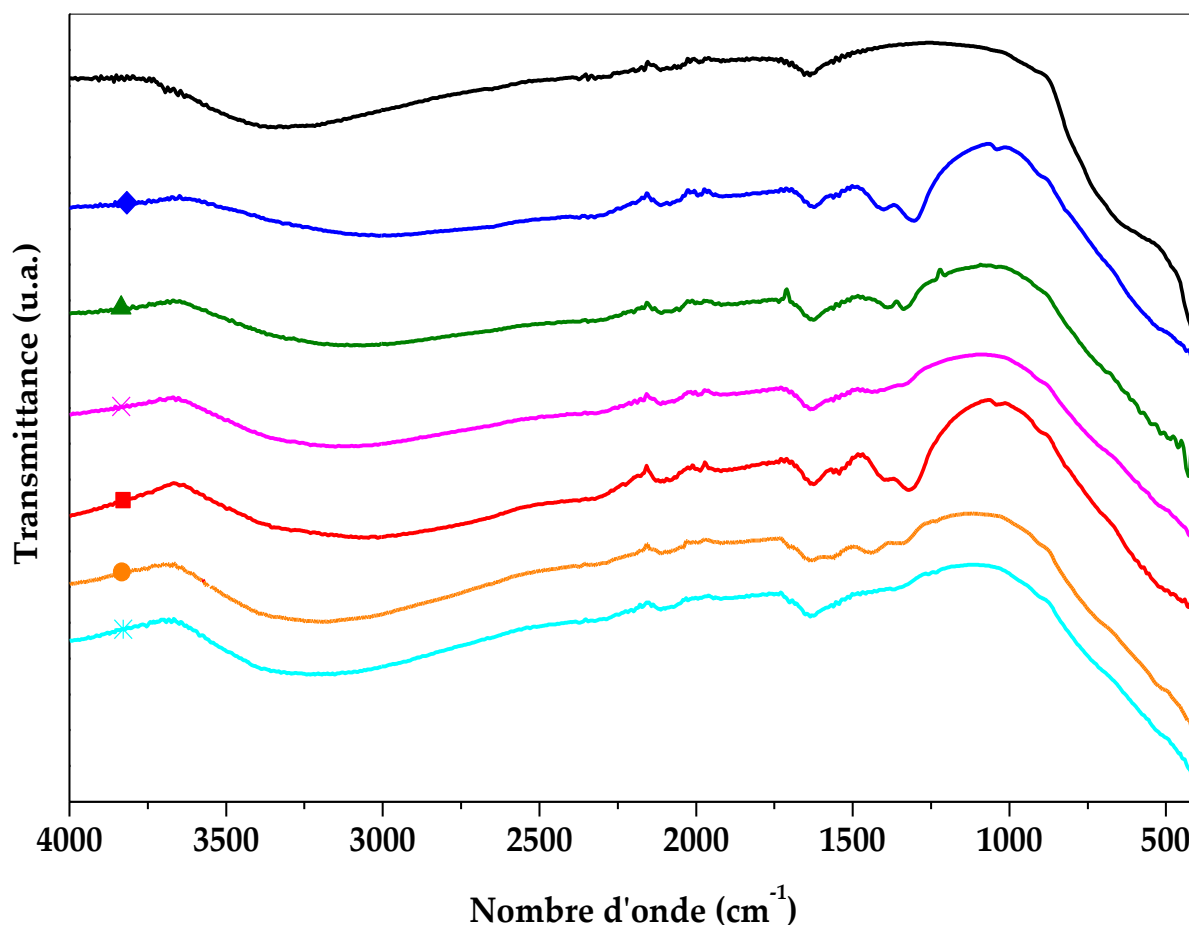
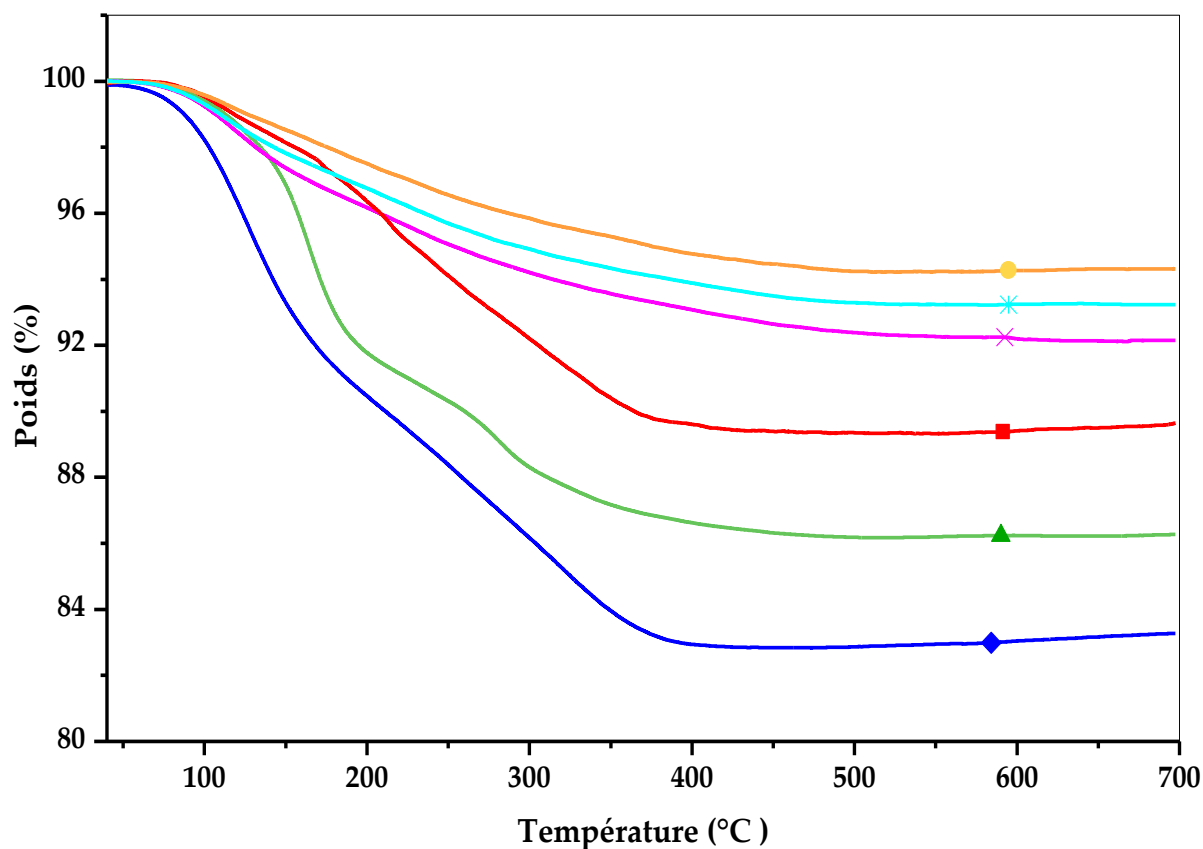


Figure V.21. Spectres FTIR des échantillons : (-) P25; (◆) pure  $\text{TiO}_2$ , (■)  $\text{TiO}_2/\text{Zr}2.8$ , (▲)  $\text{TiO}_2/\text{U}4$ , (●)  $\text{TiO}_2/\text{U}4/\text{Zr}2.8$ , (×)  $\text{TiO}_2/\text{N}42$ , (\*)  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2.8$

#### b- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique des échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2/\text{U}4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{N}42$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}4/\text{Zr}2.8$  et  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2.8$  purs est présentée à la Figure V.22. La perte de poids est comprise entre 4 et 18 % ; la plus forte est atteinte avec l'échantillon de  $\text{TiO}_2$  pur. En effet, cet échantillon n'a pas été lavé après la synthèse. Les pertes se situent entre 100 °C et 400 °C, près 400 °C, aucune perte de poids n'est observée.



**Figure V.22.** Analyse thermogravimétrique de : (◆) TiO<sub>2</sub> pur, (■) TiO<sub>2</sub>/Zr2.8, (▲) TiO<sub>2</sub>/U4, (●) TiO<sub>2</sub>/U4/Zr2.8, (×) TiO<sub>2</sub>/N42, (\*) TiO<sub>2</sub>/N42/Zr2.8.

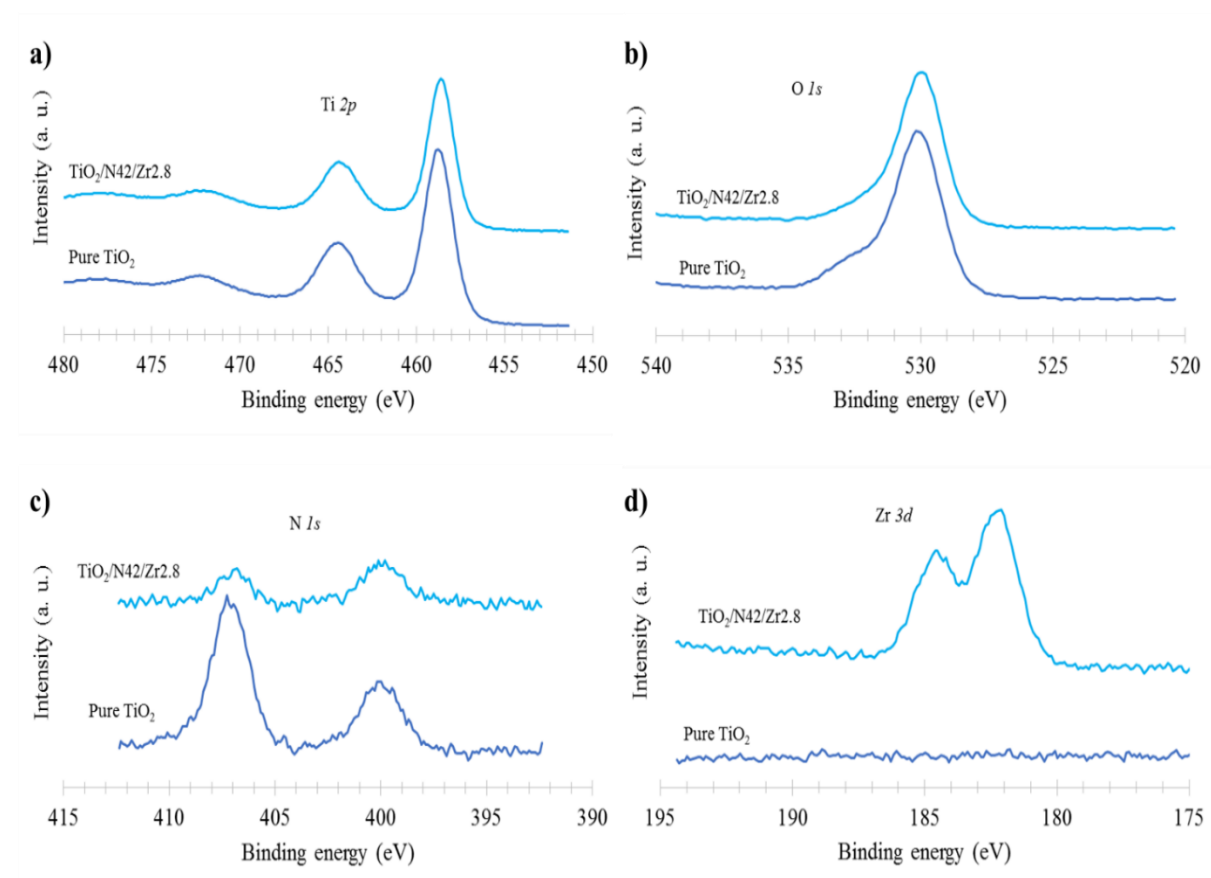
### c- Analyses de spectroscopie photoélectronique X

Afin de compléter ces informations sur la composition et les liaisons chimiques présentes dans les échantillons synthétisés, des mesures de spectroscopie photoélectronique X sont également réalisées sur les échantillons sélectionnés.

Les spectres XPS Ti 2p, O 1s, N 1s et Zr 3d sont présentés sur la Figure V.23 pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> pur et TiO<sub>2</sub>/N42/Zr2.8 donnés à titre d'exemple. En effet, tous les échantillons présentent des spectres XPS similaires. Sur les spectres Ti 2p, pour les deux échantillons, les pics Ti 2p<sub>1/2</sub> et Ti 2p<sub>3/2</sub> sont observés à 464,2 eV et 458,5 eV respectivement. Ils sont attribués aux espèces Ti<sup>4+</sup> [127,234,235] et donc au TiO<sub>2</sub> comme déjà attendu [114]. Pour les spectres O 1s, les deux échantillons présentent un pic à 530,1 eV correspondant aux liaisons Ti-O dans le TiO<sub>2</sub> [114,236]. L'épaule à une énergie de liaison plus élevée dans le pic de O 1s est difficilement exploitable en raison de la présence d'une quantité non

négligeable d'oxygène impliqué dans la contamination carbonée commune [114]. Pour les spectres N 1s, deux pics sont observés pour les deux échantillons, l'un centré sur 400 eV, et l'autre autour de 406,8 eV. Selon la littérature, un pic N 1s autour de 400,1 eV peut correspondre à des liaisons interstitielles Ti-O-N [237,238] conduisant à une absorption visible [114]. Ceci est cohérent avec les mesures de réflectance diffuse (Figure 39) où les spectres des échantillons sont décalés vers le visible par rapport au Evonik P25. Le second pic à 406,8 eV est attribué aux nitrates en raison de l'acide nitrique résiduel de la synthèse [114,127].

Pour le spectre Zr 3d de l'échantillon  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr2.8}$ , deux pics sont observés à 182.0 eV et 184.6 eV qui correspondent aux états électroniques Zr  $3d_{3/2}$  et Zr  $3d_{5/2}$  [114,239-240]. Ces pics correspondent à la présence de  $\text{ZrO}_2$  et pourraient indiquer la production de nanoparticules hybrides  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , comme indiqué dans [114,236,239,242]. En effet, les images TEM ne mettent pas en évidence de morphologies différentes entre les échantillons de  $\text{TiO}_2$  pur et ceux co-dopés au Zr, ce qui indique qu'une structure mixte  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  est très probable.



**Figure V.23.** Spectres XPS d'échantillons de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{N42}/\text{Zr2.8}$  purs : (a) région Ti 2p, (b) région O 1s, (c) région N 1s et (d) région Zr 3d

Les rapports atomiques N/Ti et Zr/Ti estimés à partir des mesures XPS, pour certains échantillons, sont présentés dans le Tableau V.11. Le rapport N/Ti est assez similaire pour chaque échantillon, ce qui signifie que le dopage en azote N est assez identique au moins à la surface. Il est en accord avec le spectre d'absorption des échantillons, qui est assez similaire pour tous les échantillons. Néanmoins, la photoactivité des échantillons dopés à l'azote sous lumière visible (voir partie activité photocatalytique, Figure V.24) augmente avec le dopage, ce qui montre que les échantillons sont différents. Il est possible que la répartition de l'azote ne soit pas homogène le long des échantillons comme observé précédemment [243,244], que certains signaux d'azote ne soient pas détectés par XPS car il s'agit d'une analyse de surface.

En ce qui concerne le rapport Zr/Ti, il augmente logiquement avec la teneur en Zr. Le rapport Zr/Ti est également calculé à partir de mesures ICP-AES (Tableau V.11). Les valeurs sont inférieures aux ratios mesurés par XPS mais se situent dans la même fourchette. En effet, il semble que le  $ZrO_2$  soit plutôt localisé à la surface des échantillons, comme cela est observé précédemment avec ce type de synthèse [114]. On peut supposer que le titane (IV) le tétraisopropoxyde (TTIP - précurseur de  $TiO_2$ ) est plus réactif que le tert-butoxyde de zirconium (précurseur de  $ZrO_2$ ) dans les conditions de la synthèse, ce qui entraîne des proportions plus élevées de  $ZrO_2$  à la surface.

**Tableau V.11. Rapports molaires des dopants dans les échantillons à base de  $TiO_2$**

Echantillon	N/Ti <sub>XPS</sub>	Zr/Ti <sub>XPS</sub>	Zr/Ti <sub>ICP</sub>
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr1.4	0.043	0.028	0.017
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2	0.034	0.035	0.021
TiO <sub>2</sub> /N42/Zr2.8	0.037	0.051	0.034
TiO <sub>2</sub> /U4/Zr2.8	0.044	0.048	0.029

N/TiXPS : rapport atomique de l'azote sur le titane calculé à partir de mesures XPS ; Zr/TiXPS : rapport atomique du zirconium sur le titane calculé à partir de mesures XPS ; Zr/TiICP : rapport molaire du zirconium sur le titane calculé à partir de mesures ICP.

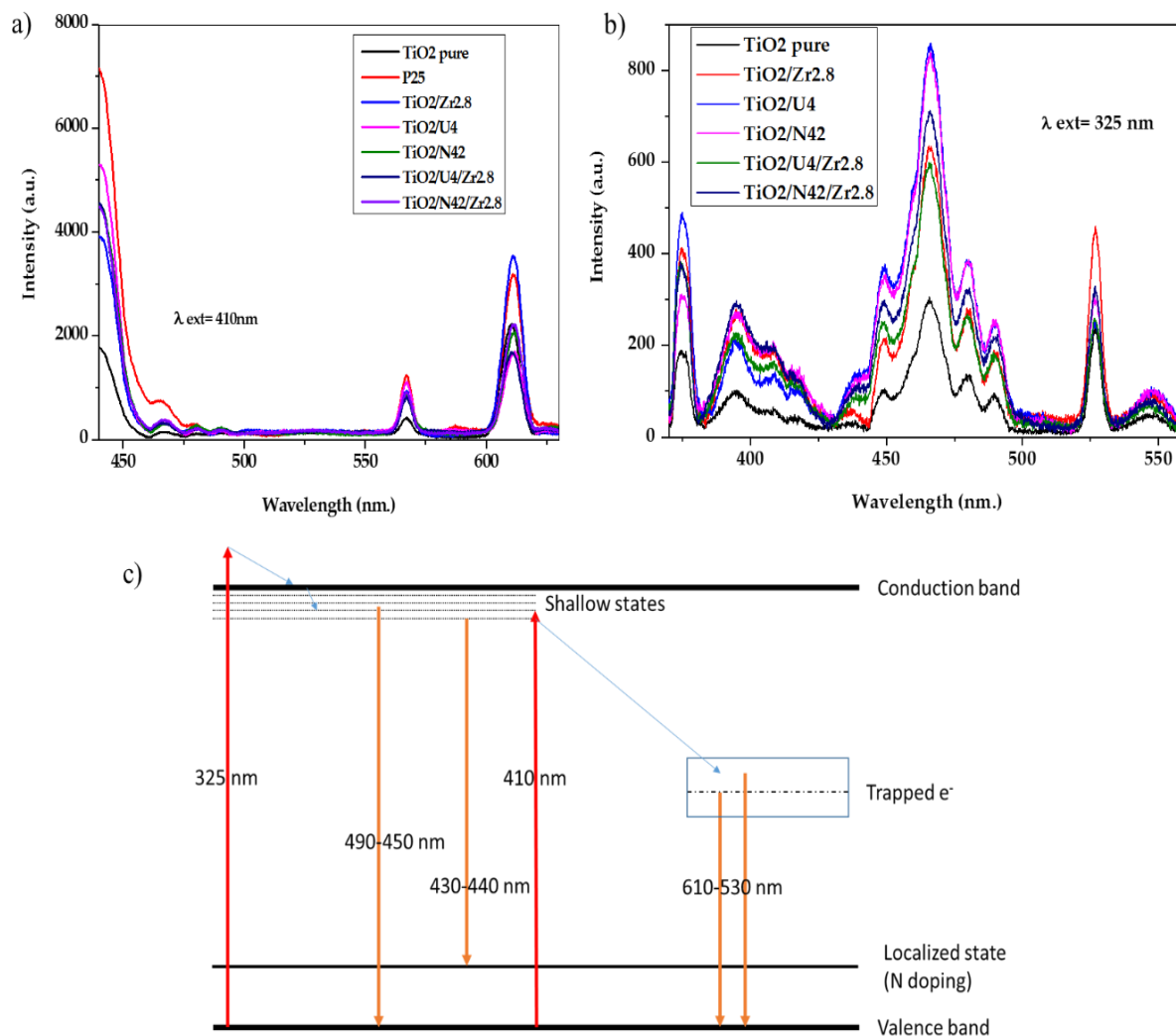
### V.2.7. Analyse de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence (PL) sont illustrés sur la Figure V.24 pour les six échantillons représentatifs de cette étude et pour le Evonik P25 commercial. Les spectres sont obtenus après une excitation à 325 nm et 410 nm.

À 410 nm (Figure V.24.(a)), l'excitation de 3,02 eV est principalement inférieure à la bande interdite du TiO<sub>2</sub>.

Les pics à 610 nm et 570 nm correspondent à une relaxation des électrons piégés dans la bande de valence [245]. Ce processus de piégeage est dû à la vacance de l'oxygène [246]. La comparaison de l'échantillon pur et de l'échantillon dopé au Zr montre qu'une grande partie de ces lacunes sont créées par le dopant. Lorsque l'échantillon est excité à 325 nm (Figure V.24. (b)), l'énergie est suffisante pour éliminer la bande interdite. Les nombreux pics entre 450 et 500 nm devraient correspondre à la relaxation d'électrons dans des états peu profonds [67]. Enfin, l'épaule à environ 440 nm n'est présent que pour les échantillons dopés à l'azote, indiquant qu'il existe un état énergétique localisé différent. L'énergie correspondant à 440 nm, soit 2,82 eV, indique que cet état se situe à quelques dixièmes d' eV au-dessus de la bande de valence.

La Figure V.24 représente aussi les différentes transitions électroniques possibles dans l'échantillon de TiO<sub>2</sub>. Le rôle du Zr dans l'augmentation de l'activité photocatalytique pourrait être de piéger les électrons, augmentant ainsi la durée de vie des trous. Le même phénomène explique pourquoi les pics entre 450 nm et 490 nm diminuent en hauteur lorsqu'ils sont dopés avec du Zr: les pièges des e<sup>-</sup> diminuent le nombre d'électrons disponibles dans les états peu profonds entre la bande de conduction de ces pics. D'autre part, le dopage à l'azote diminue la bande interdite (band gap). Le nombre de postes vacants est réduit par le dopage à l'urée, mais reste inchangé dans TiO<sub>2</sub>/N42 par rapport au TiO<sub>2</sub> pur. Cela pourrait expliquer pourquoi les échantillons de TiO<sub>2</sub>/N42 sont légèrement meilleurs que ceux du TiO<sub>2</sub>/U4. Cependant, la différence est trop faible pour tirer une conclusion définitive sur la différence entre ces mécanismes.



**Figure V.24.** Spectres de photoluminescence (source d'excitation : 410 nm) des échantillons Evonik P25, TiO<sub>2</sub> pur, TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2.8</sub>, TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2.8</sub>, TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>, et TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>2.8</sub>. b) Spectres de photoluminescence (source d'excitation : 325 nm

### V.2.8. Activité photocatalytique

Comme précisé dans la partie « matériels et méthodes », la dégradation de la solution de 4-nitrophénol PNP par les photocatalyseurs de TiO<sub>2</sub> synthétisés est définie par le pourcentage du polluant restant en solution au cours du temps. Pour ce faire, les mesures réalisées par la spectrophotomètre se basent sur la valeur d'absorbance maximale située à la longueur d'onde de 318 nm.

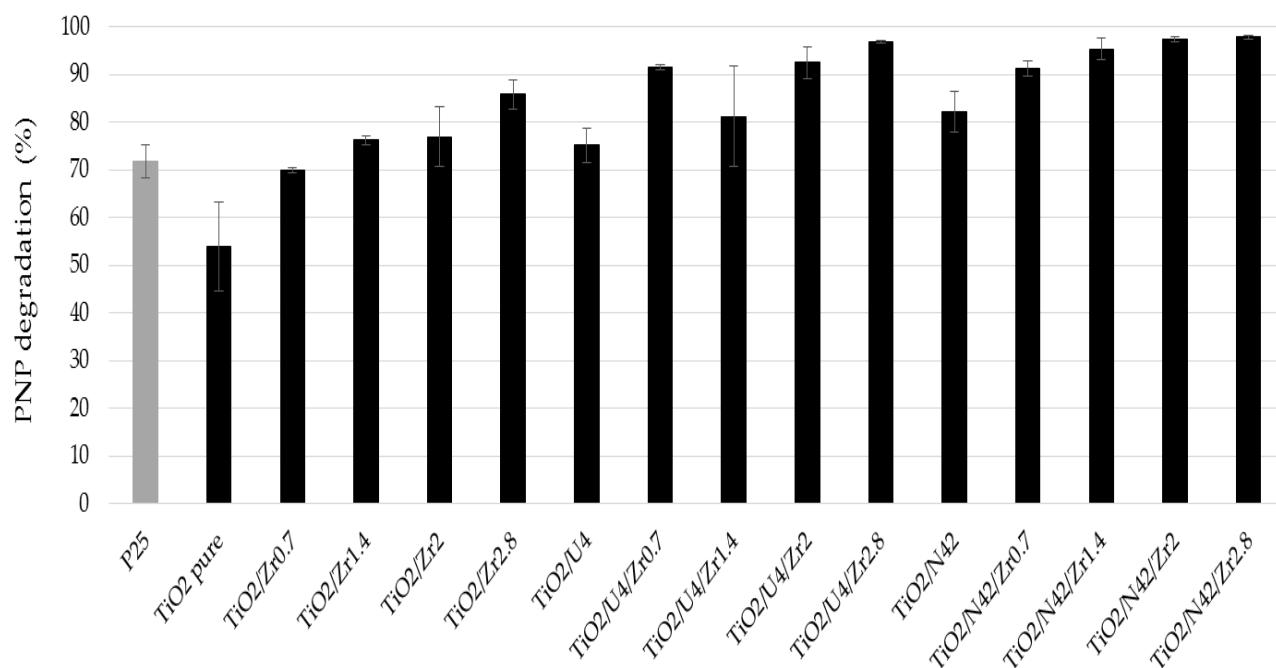
**a- Activité photocatalytique sous lumière UV-visible**

La Figure V.25 montre la dégradation photocatalytique du PNP sous lumière UV/visible après 8 h d'éclairage. Dans l'obscurité, aucune adsorption de PNP sur les échantillons ne s'est produite, comme observé dans les études précédentes [114,127,244]. Tous les échantillons dopés et co-dopés ont démontré une efficacité de dégradation plus élevée que l'échantillon de TiO<sub>2</sub> pur. L'efficacité de dégradation du PNP augmente avec l'augmentation de la teneur en Zr dans l'échantillon, de 68 % pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>0,7</sub> à 84 % pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2,8</sub>. Le pourcentage de dégradation du PNP augmente également avec l'augmentation de la teneur en Zr dans la série TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr, passant de 90 % pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>0,7</sub> à 96 % pour le dopage le plus élevé (échantillon TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2,8</sub>). Pour la série TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr, le rendement augmente également de 90 % pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>0,7</sub> à 96 % pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>2,8</sub>.

L'augmentation de l'activité sous lumière UV-visible avec co-dopage Zr/N peut être expliquée par la modification de la cristallinité entre les échantillons purs, dopés et co-dopés (Tableau V.9) en raison de l'introduction de dopants. En effet, la répartition entre l'anatase, la brookite et la phase amorphe change avec l'introduction du dopant. Cette différence de distribution de phase peut conduire à des compositions où un effet synergique peut améliorer la photoactivité comme pour le catalyseur commercial Evonik P25 [127]. De plus, il a également été démontré que la formation d'un oxyde mixte TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> pouvait augmenter la durée de vie des paires "e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>" [114].

Dans cette étude, les spectres XPS montrent la formation de ZrO<sub>2</sub> à la surface du réseau TiO<sub>2</sub> (Figure V.23). Lorsque les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> dopés au Zr sont éclairés par de la lumière UV/visible, certaines charges photo-générées (paires "e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>") peuvent être délocalisées sur le ZrO<sub>2</sub>, ce qui augmente la durée de vie de la paire [114].

Comme les photocatalyseurs sont éclairés par de la lumière UV, le dopage à l'azote a une légère influence sur l'activité de dégradation du PNP. Cependant, les photocatalyseurs N/Zr TiO<sub>2</sub> codopés présentent des valeurs de dégradation du PNP plus élevées (80 % à 98 %) que le P25 commercial Evonik (70 %).



**Figure V.25. Pourcentage de dégradation du PNP pour tous les échantillons sous lumière UV/visible après 8 h d'éclairage**

#### **b- Activité photocatalytique sous lumière visible**

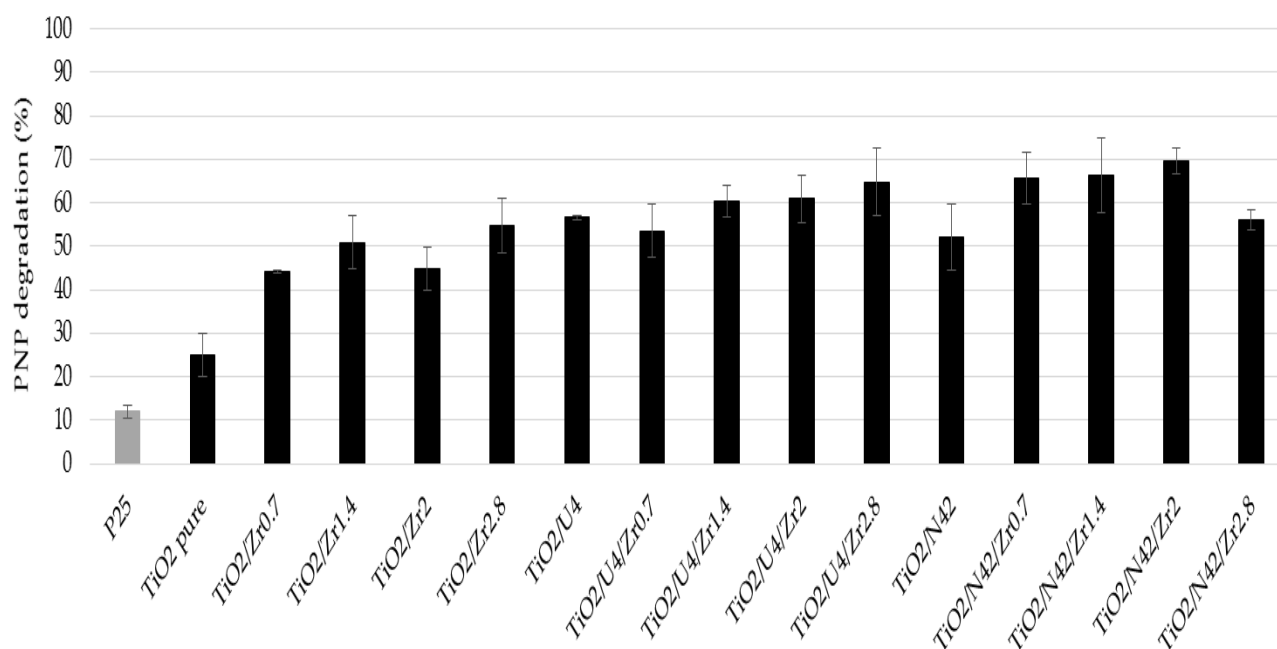
La Figure V.26 montre l'activité photocatalytique des échantillons après 24 h d'éclairage sous lumière visible ( $> 400$  nm). Le photocatalyseur commercial Evonik P25 ne montre que 10 % de dégradation du PNP contre 25 % pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub> pur. Le TiO<sub>2</sub> dopé à l'urée (échantillon TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>) et la triéthylamine (échantillon TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>) présentent une dégradation du PNP de 56 % et 52 % respectivement. Comme tous les échantillons sol-gel aqueux sont dopés à l'azote, ce dopage entraîne une absorption de lumière visible plus importante que celle de l'échantillon Evonik P25 (Figure V.26), et donc une photoactivité plus élevée sous la lumière visible. De même, le rendement de dégradation pour le dopage unique du Zr passe de 44 % pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>0,7</sub> à 54 % pour les échantillons de TiO<sub>2</sub>/Zr<sub>2,8</sub>. En effet, comme pour les expériences UV/visible, le dopage au Zr peut modifier la cristallinité des échantillons pour produire des compositions synergétiques avec des photoactivités plus élevées, et la formation d'oxyde mixte TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> peut améliorer la séparation des charges et donc, la photoactivité.

Les meilleures activités photocatalytiques pour la dégradation du PNP sont obtenues avec les échantillons co-dopés. En effet, l'échantillon de TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>0.7</sub> donne une dégradation du PNP de 52 %, alors qu'elle augmente jusqu'à 64 % pour l'échantillon de TiO<sub>2</sub>/U<sub>4</sub>/Zr<sub>2.8</sub>. De même, l'échantillon TiO<sub>2</sub>/N<sub>42</sub>/Zr<sub>0.7</sub> présente une activité photocatalytique de 64 %, et cette



activité atteint 68 % pour l'échantillon  $\text{TiO}_2/\text{N}_{42}/\text{Zr}_2$ . Ainsi, le dopage de  $\text{TiO}_2$  avec des atomes de Zr et de N pourrait être utilisé pour augmenter l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  dans le domaine visible [138]. En effet, la sensibilité à la lumière visible des poudres  $\text{N}/\text{Zr}/\text{TiO}_2$  est due : (i) au dopage N des précurseurs de l'urée et de la triéthylamine par la formation d'un niveau d'énergie intermédiaire et (ii) au dopage Zr, qui augmente la durée de vie des paires "e-h<sup>+</sup>".

En ce qui concerne le dopage par l'azote, lorsque l'on suppose le modèle de dopage par l'azote interstitiel, les atomes d'azote sont liés à un ou plusieurs atomes d'oxygène et se trouvent donc dans l'un des états d'oxydation correspondant soit à  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}^{2-}$  ou  $\text{NO}^{3-}$ . Les électrons non couplés sont répartis autour des atomes de N et O. En conséquence, l'incorporation de l'azote dans le réseau  $\text{TiO}_2$  conduit à la formation d'un nouvel état énergétique, c'est-à-dire la bande N 2p au-dessus de la bande de valence O 2p, qui déplace l'absorption optique du  $\text{TiO}_2$  vers la région de la lumière visible [140]. De plus, dans ce travail, en plus du dopage N du précurseur de l'urée et de la triéthylamine, l'activité en lumière visible du  $\text{TiO}_2$  pur est probablement due au dopage N avec l'utilisation d'acide nitrique pour la synthèse, comme indiqué par Mahy *et al* [114,127].



**Figure V.26.** Pourcentage de dégradation du PNP pour tous les échantillons sous lumière visible après 24 h d'éclairage

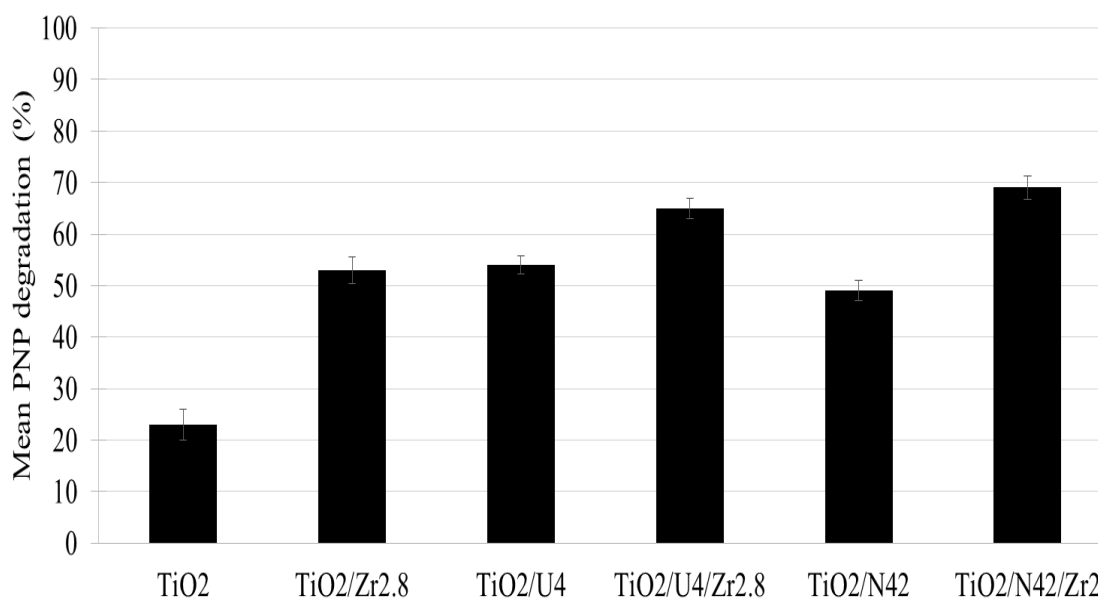
Le dopage au Zr est utile pour améliorer la durée de vie des électrons et des trous produits par la photoactivation [140]. En effet, les sites  $Zr^{4+}$  piègent les électrons plus efficacement que les sites  $Ti^{4+}$  et la présence de sites d'oxygène vacants facilite le transport des porteurs de charge vers les sites de surface réactifs [141]. De plus, la bande de valence du  $TiO_2$  est plus stabilisée avec un dopage au  $Zr^{4+}$  car le  $Zr^{4+}$  est plus électropositif que le  $Ti^{4+}$  [140].

Les trois précurseurs utilisés dans ce travail (urée, triéthylamine et tert-butoxyde de zirconium) montrent que les photocatalyseurs obtenus à basse température, semblent être des photocatalyseurs efficaces sous lumière visible et peuvent offrir des perspectives prometteuses pour la dépollution de l'eau et la dégradation des polluants organiques.

### V.2.9. Recyclabilité en lumière visible

La recyclabilité en lumière visible est évaluée pour six échantillons :  $TiO_2$  pur,  $TiO_2/Zr_{2.8}$ ,  $TiO_2/U_4$ ,  $TiO_2/U_4/Zr_{2.8}$ ,  $TiO_2/N_{42}$ ,  $TiO_2/N_{42}/Zr_2$ .

Les échantillons présentant la meilleure photoactivité de chaque série ont été choisis. L'activité moyenne après 3 cycles de recyclage (96 h d'illumination) est représentée sur la Figure V.27. La stabilité de l'activité est maintenue pour tous les échantillons comme déjà observé précédemment avec le titane fabriqué par le procédé sol-gel aqueux [114].



**Figure V.27. Pourcentages moyens de dégradation du PNP sous lumière visible après 96 h d'éclairage (3 expériences de recyclage)**

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Rappelons que l'objectif de cette thèse était l'étude théorique et expérimentale de procédés de traitement aussi bien biologique que chimique des eaux. Au fur et à mesure du déroulement de cette thèse, et parmi tous les travaux réalisés, nous avons opté de ne présenter que ceux qui avaient aboutis et qui concernent la dégradation de composés phénoliques par voie biologique et à l'aide d'un procédé d'oxydation avancée. La première opération est consacrée à la modélisation et l'optimisation d'un procédé biologique de dégradation du phénol utilisant une souche bactérienne préalablement sélectionnée. La 2ème opération relate la synthèse verte d'un nouveau photocatalyseur à base de TiO<sub>2</sub> co-dopé par l'azote et le zirconium (N/Zr), et son application pour la dégradation photocatalytique du p nitrophenol (PNP).

La 1ère étude a démontré la capacité d'*Escherichia coli* RV412\_A1\_A1\_2010\_06a LBK à éliminer le phénol en solution aqueuse de concentrations allant jusqu'à 1000 mg/L. La modélisation à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse a été appliquée aux données expérimentales obtenues en réacteur batch. Les modèles ainsi construits ont permis d'étudier les effets linéaires, quadratiques et d'interaction du pH, de la concentration initiale des sources d'azote et de la concentration initiale du phénol sur les paramètres de croissance (temps de latence :  $\lambda$  (h), taux de croissance spécifique maximal :  $\mu_{\max}$  (h<sup>-1</sup>) et densité optique maximale DO<sub>max</sub>). Des modèles de second degré ont été développés pour prédire les paramètres de croissance en fonctions des conditions opératoires initiales. Grâce à l'Analyse de la Variance, il a été démontré qu'environ 98,8 %, 99,61 % et 94,49 % des variations des trois réponses :  $\mu_{\max}$ ,  $\lambda$  et DO<sub>max</sub> peuvent être expliquées par les équations de régression de ces modèles respectivement. Les valeurs optimales de ces paramètres ( $\lambda_{\min} = 21,08$  h,  $\mu_{\max} = 8,68$  h<sup>-1</sup> et DO<sub>max</sub> = 0,39) peuvent être assurées pour un pH initial de 6,33 et des teneurs initiales en phénol et en [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] respectivement de 200 mg/L de 1,33 g/L. Grâce à ces travaux, cette souche pourra prétendre à être acclimatée à de plus grandes quantités de polluants phénoliques ou encore pour dégrader des composés pharmaceutiques.

En deuxième partie de cette thèse, un procédé sol-gel aqueux a été appliqué avec succès pour la préparation de photo catalyseurs de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopés ou codopés avec du Zirconium (Zr) et de l'azote (N) à basse température et sans aucune étape de calcination. Le rapport molaire N/Ti a été fixé à 4 pour l'urée et à 42 pour la triéthylamine. Différents rapports molaires ont été testés pour le Zr (0,7 ; 1,4 ; 2 et 2,8 mol%). Du TiO<sub>2</sub> pur a également été synthétisé par le même procédé sol-gel aqueux à titre de comparaison. Le photocatalyseur, Evonik P25 a également été utilisé comme matériel commercial de référence.

Les caractérisations physico-chimiques ont confirmé que dans toutes les poudres synthétisées des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , l'anatase et la brookite étaient présentes. Les diamètres des particules de  $\text{TiO}_2$  estimés par trois techniques différentes (XRD, BET et TEM) étaient cohérents et dans la même gamme (~4-6 nm). D'après les micrographies TEM, tous les échantillons à base de  $\text{TiO}_2$  sont composés de particules sphéroïdales des nanoparticules disposées en agglomérats. En outre, tous les échantillons synthétisés par la peptisation sont micro-méso poreux, avec des valeurs de surface spécifique atteignant  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Les résultats des analyses XPS et ICP ont montré que le  $\text{TiO}_2$  est dopé avec succès avec de l'azote et de la zirconie. En effet, l'incorporation de l'azote dans les matériaux de  $\text{TiO}_2$  est à l'origine de la présence de liaisons Ti-O-N, qui permettent l'absorption de la lumière dans le visible et l'amélioration de la photoactivité dans cette gamme de longueurs d'onde.

L'activité du photocatalyseur du  $\text{TiO}_2$  est également améliorée par le dopage au Zr grâce à la formation de matériaux d'oxyde mixte  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , qui rallongent la durée de vie des charges photogénérées. De cette manière, tous les échantillons ainsi synthétisés ont démontré une plus grande efficacité photocatalytique pour la dégradation du p-nitrophénol par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur et au P25 commercial Evonik.

Les pourcentages de dégradation du PNP les plus élevés sont obtenus avec des échantillons co-dopés. Ainsi, avec l'échantillon de  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2.8$ , un rendement de dégradation de 96% est atteint après 8 h d'irradiation sous la lumière UV/visible, alors que ce rendement ne dépasse pas 68 % avec l'échantillon  $\text{TiO}_2/\text{N}42/\text{Zr}2$  même après 24 h d'éclairage. Ces résultats confirment l'apport positif des dopants N et Zr sur le déplacement de la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  vers la région visible. Enfin, il convient de noter que ces échantillons  $\text{TiO}_2$  N/Zr dopés et co-dopés sont préparés grâce à une synthèse respectueuse de l'environnement. En effet, le solvant utilisé est de l'eau et la synthèse des photocatalyseurs est réalisée à température et pression ambiantes : en outre, aucune étape de calcination n'est nécessaire pour obtenir la cristallisation du  $\text{TiO}_2$ . Cette étude propose des photocatalyseurs très efficaces opérant sous la lumière visible offrant des perspectives prometteuses pour le traitement de la pollution de l'eau et la dégradation des polluants organiques.

**Références bibliographiques**

- [1]: M.A. Khan, A.M. Ghouri, 2011. Environmental pollution: Its effects on life and its remedies, *J. Arts, Sci. Commer.* 2, 276–285.
- [2]: Algérie, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites de rejet des effluents liquides industriels. *Journal Officiel de la République Algérienne N°26* .
- [3]: Algérie, Décret exécutif n° 09-209 du 17 Joumada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans un réseau d'assainissement de station. *Journal Officiel de la République Algérienne N°36*.
- [4]: J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, 2007. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (n.d.) 1– 84.
- [5]: M.S. Kuyukina, I.B. Ivshina, 2010. in: H. Alvarez (Ed.), *Application of Rhodococcus in Bioremediation of Contaminated Environments*, *Biol. Rhodococcus*, Springer, pp. 231–262.
- [6]: M. Pourakbar, G. Moussavi, K. Yaghmaeian, 2018. Enhanced biodegradation of phenol in a novel cyclic activated sludge integrated with a rotating bed bioreactor in anoxic and peroxidase-mediated conditions, *RSC Adv*, 8, 6293–6305.
- [7]: Z. Zhai, H. Wang, S. Yan, J. Yao, 2012. Biodegradation of phenol at high concentration by a novel bacterium: *Gulosibacter* sp. YZ4. *J Chem Technol Biotechnol*, 87, 105–111. <https://doi.org/10.1002/jctb.2689>.
- [8]: N.V. Pradeep, S. Anupama, K. Navya, 2015. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review, *Appl Water Sci*, 5, 105-112.
- [9]: Q. Ke, Y. Zhang, X. Wu, X. Su, Y. Wang, H Lin, R. Mei, Y. Zhang, M.Z. Hashmi, C. Chen, J. Chen, 2018, Sustainable biodegradation of phenol by immobilized *Bacillus* sp. SAS19 with porous carbonaceous gels as carriers, *J Env Manage*, 222, 185189.
- [10]: K.M. Basha, A. Rajendran, V. Thangavelu, 2010. Recent advances in the Biodegradation of Phenol: A review. *Asian J Exp Biol Sci* 1, 219-234.
- [11]: P. Singh, R. Kumar, 2019. Critical Review of Microbial Degradation of Aromatic Compounds and Exploring Potential Aspects of Furfuryl Alcohol Degradation. *J Polym Environ* 27, 901–916. [12]: J.G. Mahy, S. Hermans, , S.D, Lambert, 2020. Influence of

nucleating agent addition on the textural and photo-Fenton properties of Fe(III)/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Phys. Chem. Solids*, 144, 109502.

[13] : M.A. Oturan, J.J. Aaron, 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications, a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 44, 2577–2641.

[14] : A. Belet, C. Wolfs, J.G. Mahy, D. Poelman, C. Vreuls, 2019. Sol-gel Syntheses of Photocatalysts for the Removal of Pharmaceutical Products in Water. *Nanomaterials*, 9, 1:126.

[15] : A. Zaleska, 2008. Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents Eng* , 2, 157–164.

[16] : A. D. Paola, E. García-López, G. Marcì, L. Palmisano, J. Hazard, 2012. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *Mater*, 3–29.

[17] : M.A. Rauf, S.S. Ashraf, 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151, 10–18.

[18] : J.C. Spain, D.T. Gibson, 1991. Pathway for biodegradation of para-Nitrophenol in a *Moraxella* sp, *Appl Environ Microbiol*, 57, 812–819.

[19] : G.J. Zylstra, S.W. Bang, L.M. Newman, L.L. Perry, 2000. Microbial degradation of mononitrophenols and mononitrobenzoates. In: LM. Newman, GJ . Zylstra, SW.Bang, LL. Perry, *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives*, Lewis Publishers, pp, 145–160.

[20] : D.M. Munnecke, D.P.H. Hsieh, 1974. Microbial decontamination of parathion and p-nitrophenol in aqueous-media. *Appl Microbiol*, 28, 212–217.

[21] : M. Sharmila, K. Ramanand, N. Sethunathan, 1989. Effect of yeast extract on the degradation of organophosphorus insecticides by soil enrichment and bacterial cultures, *Canadian J Microbiol*, 35, 1105–1110.

[22]: U.S.EPA, 4-Nitrophenol, Health and Environmental Effects Profile No. 135, U.S. Government Printing Office, District of Columbia, 1980.

[23]: T. Al-Khalid, M.H. El-Naas, 2012. Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review, *Crit Rev Env Sci Technol*, 42, 1631–1690.

- [24]: A. Balaska, Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON, thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar (2015) Algérie .
- [25] : N. Hamaidi, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur batch par les plans d'expériences , thèse de doctorat, université Abderrahmane Mira, (2012) Algérie.
- [26]: M.B. Prieto, A. Hidalgo, F.C. Rodriguez, J.L Serra, M.J Llama, 2002. Biodegradation of phenol in synthetic and industrial wastewater by *Rhodococcus erythropolis*. UPV-1 immobilized in air-stirred reactor with clarifier, *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 58, 583-859.
- [27]: S.M. Borghei, S.H. Hosseini, 2004. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor, *Proc. Biochem*, 39, 1177-1181.
- [28]: P. Mohd, The performance of phenol biodegradation by *Candida tropicalis* ret1-cr1 using batch and fed-batch fermentation techniques, Thèse de doctorat, université Teknologi ( 2006) Malaysia.
- [29]: S. Atsushi, I. Yasushi, K. Arata, 2006. Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils, *Sci. total Environ*, 367, 979-987.
- [30]: R. Shawabkeh, K M. Khleifat, I. Al-Majali, K.Tarawneh , 2007. Rate of biodegradation of phenol by *Klebsiella oxytoca* in minimal medium and nutrient broth conditions, *Bioremediation J*, 11, 13-19.
- [31]: K.M. Khleifat, 2007. Biodegradation of phenol by *Actinobacillus* sp. Mathematical Interpretation and Effect of some growth conditions, *Bioremediation J*. 11, 103-112.
- [32]: G. Annadurai, MS. Balan, T. Murugesan, 2000a. Design of experiments in the biodegradation of phenol using immobilized *Pseudomonas pictorium* (NICM – 2077) on activated carbon, *Bioproc. Eng*, 22, 101-107.
- [33]: G. Annadurai, SB. Rajesh, KPO. Mahesh, T. Murugesan, 2000b. Absorption and biodegradation of phenol by Chitosan immobilized *Pseudomonas putida* (Mcm.2174), *Bioproc. Eng*, 22, 493-501.
- [34]: I.C. Nair, K. Jayachandran, S. Shankar, 2007). Treatment of paper factory effluent using a phenol degrading *Alcaligenes* sp. Under free and immobilized condition, *Bioresour. Technol*, 98, 714-716.



- [35]: G. Gurujeyalekshmi, P. Oreil, 1989. Isolation of phenol-degrading *Bacillus stearothermophilus* and partial characterization of the phenol hydroxylase, *Applied and environmental microbiology*, 55(2), 500-502.
- [36]: C. I. Nair, K. Jayachandran, , S. Shashidhar, 2008. Biodegradation of phenol, *African journal of biotechnology*, 7(25).
- [37] : S.E. Agarry , A.O. Durojaiye, B.O. Solomon, 2008. Microbial degradation of phenols: A review, *Int. J. Environ. Pollut*, 32, 12–28.
- [38] : A.A. Monteiro, R.A. Boaventura, A. E. Rodrigues,. (2000). Phenol biodegradation by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a batch reactor. *Biochem. Eng. J.* 6, 45–49.
- [39] : S.E. Agarry, A.O. Durojaiye, R.O. Yusuf, M.O. Aremu, B.O. Solomon, O. Mojeed, 2008. Biodegradation of phenol in refinery wastewater by pure cultures of *Pseudomonas aeruginosa* NCIB 950 and *Pseudomonas fluorescence* NCIB 3756, *Int. J. Environ. Pollut*, 32, 3–11.
- [40] : M.H. El-Naas, S. Al-Muhtaseb, S. Makhlof, 2009. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel, *J. Hazard. Mater*, 164, 720–725.
- [41] : S.Y. Tsai, R.S. Juang, 2006. Biodegradation of phenol and sodium salicylate mixtures by suspended *Pseudomonas putida* CCRC 14365, *J. Hazard. Mater.* B138, 125–132.
- [42] : R.C. Whiting, R.E. Buchanan, 1993. Letter to the editor: a classification of models in predictive microbiology, A reply to K.R. Davey, *Food Microbiol*, 10, 175-177.
- [43] : A.P. Luning, F. Devlieghere, R. Verhé,. Safety in the agri-food chain. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Academic, Pays- Bas, 2007.
- [44] : T. Ross, P. Dalgaard, A Modelling microbial responses in food: secondary models. New York, USA: CRC Press, 2003.
- [45] : S. Brul, S.V. Gerwen, M.H. Zwietering, 2007. Introduction of predictive microbiology, *Modeling Microorganisms in Food*, 9.
- [46] : L. Delhalle, G. Daube, Y. Adolphe, S. Crevecoeur, A. Clinquart, 2012. Les modèles de croissance en microbiologie prévisionnelle pour la maîtrise de la sécurité des aliments (synthèse bibliographique), *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 16(3), 369-381.

- [47] : J.C. Augustin, V. Carlier, 2000. Mathematical modelling of the growth rate and lag time for *Listeria monocytogenes*, *Int. J. Food Microbiol*, 56(1), 29-51.
- [48] : L. Guillier, J.C. Augustin, 2005. Influence of stress on individual lag time distributions of *Listeria monocytogenes*, *Appl. Environ. Microbiol*, 71(6), 2940-2948.
- [49] : R.E. Buchanan, 1918. Life phases in a bacterial culture, *J. Infect. Dis*, 23, 109-125.
- [50] : R.L. Buchanan, R.C. Whiting, W.C. Damert, 1997. When is simple good enough: a comparison of the Gompertz, Baranyi, and three-phase linear models for fitting bacterial growth curves, *Food Microbiol*, 14(4), 313-326.
- [51] : J. Baranyi, T. Ross, T.A. McMeekin, T.A. Roberts, 1996. Effects of parameterization on the performance of empirical models used in 'predictive microbiology', *Food Microbiol*, 13(1), 83-91.
- [52] : N. Imadalou-Idres, A. Boudrioua, S. Bacha-Bourouina, S. Benallaoua, 2018. Optimization of physico-chemical conditions for growth and anti-archaeal production by *haloarcula sp. swo25*, *J Microbiol Biotech Food Sci*, 7 (6), 547-554-548.
- [53] : S. López, M. Prieto, J. Dijkstra, M.S. Dhanoa, J. France, 2004. Statistical evaluation of mathematical models for microbial growth, *International journal of food microbiology*, 96(3), 289-300.
- [54] : L. Rosso, J.R. Lobry, S. Bajard, J.P. Flandrois, 1995. Convenient model to describe the combined effects of temperature and pH on microbial growth, *Appl. Environ. Microbiol*, 61(2), 610-616.
- [55] : J.C. Augustin. Modelisation de la dynamique De croissance des populations de *listeria monocytogenes* dans les aliments. thèse de doctorat. Université clude bernard - lyon I, France (1999) .
- [56]: R. Saravanan, M.M. Khan, V.K. Gupta, E. Mosquera, F. Gracia, V. Narayanan, A. Stephen, 2015. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents, *J. Colloid Interface Sci*, 452, 126–133.
- [57]: P. Mandade, 2021. Introduction, basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis, In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, pp, 137-154.

- [58] : J.C. Garcia, Catalysis and Photocatalysis Over TiO<sub>2</sub> Surfaces Detailed From First Principles, these de doctorat, Worcester Polytechnic Institute (2014).
- [59] : S. Zhu, D. Wang, 2017. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities, *Adv. Energy Mater*, 7, 1–24.
- [60]: A. Fujishima, K. Honda, 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238, 37–38.
- [61] : P.V. Kamat, 2017. A Conversation with Akira Fujishima, *CS Energy Lett*, 2, 7, 1586–1587.
- [62] : A.O. Ibhaden, P. Fitzpatrick, 2013. Review: heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts* 3, 189–218.
- [63] : S. Weon, F. He, W. Choi, 2019. Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: visible light utilization and catalyst deactivation, *Environ. Sci. Nano*, 6, 3185–3214.
- [64] : L.M. Peter, 2016. Photo electrochemistry: from basic principles to photocatalysis, in: *Fundamental Aspects of Photocatalysis*, Royal Society of Chemistry, Publishing, pp, 1–28 (Chapter 1).
- [65] : D.I. Kondarides, 2010. Photocatalysis, in: *Encyclopedia of Life Support System (EOLSS)* Website: <Http://www.eolss.net/Sample-Chapters/c06/e6-190-16-00.pdf>, *Encyclopedia of Life Support Systems*, pp. 1–11.
- [66] : M.M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn, 2017. Nanocomposites pour la photocatalyse induite par la lumière visible, Vol. 101. Edition internationale Springer.
- [67]: S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, 2009. Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active, *J. Hazard. Mater*, 170 (2–3), 560–569.
- [68]: M.E. Ali, M.M. Rahman, S.M. Sarkar, S.B.A. Hamid, 2014. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions, *J. Nanomater*, 1–23.
- [69] : S. Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B).thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2012) France.

- [70] : M.M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn, 2017. Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis, Vol. 101, Springer International Publishing.
- [71] : J. Hagen, 2006. Industrial Catalysis: A Practical Approach/Jens Hagen, second ed., Wiley, Weinheim.
- [72] : K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, J. Photochem. Photobiol, C 9 (4), 171–192.
- [73] : X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water Res, 47,3931–3946.
- [74] : M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, 2015. Metal oxides as photocatalysts, J. Saudi Chem. Soc, 19 (5), 462–464.
- [75] : V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, 2012. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis, J. Photochem. Photobiol, C: Photochem. Rev. 13, 224–245.
- [76] : F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des Sci. L'eau, 22, 535–564.
- [77] : F. Huang, A. Yan, H. Zhao, 2016. Influences of doping on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Semiconductor photocatalysis-materials, mechanisms and applications, 31-80.
- [78] : S. Chergui-Bouafia, R. Alloune, 2007. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications, Rev. Des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen, 163–170.
- [79] : B. Ohtani, 2017. Great challenges in catalysis and photocatalysis, Front. Chem, 5 (79), 1–3.
- [80] : S. Lacombe, N. Keller, 2012. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011, Environ. Sci. Pollut. Res, 19, 3651–3654.
- [81]: J. Theron, J.A. Walker, T.E. Cloete, 2008. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities, Crit. Rev. Microbiol, 34 (1), 43–69.

[82] : Z. Cai, Y. Sun, W. Liu, F. Pan, P. Sun, J. Fu, 2017. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res*, 24, 15882–15904.

[83] : C. Santhosh, V. V. elmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review, *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137.

[84] : R. Kaplan, B. Erjavec, G. Drazic, J. Grdadolnik, A. Pintara, 2016. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ*, 181, 465–474.

[85] : L.V. Bora, R.K. Mewada, 2017. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renew. Sust. Energ. Rev*, 76,1393–1421.

[86] : A.S. Adeleye, J.R. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su, A.A. Keller, 2016. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: costs, benefits, and applicability, *Chem. Eng. J.*, 286, 640–662.

[87] : L. Zhang, M. Fang, 2010. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement, *Nano Today* 5,128–142.

[88] : P.S. Basavarajappa, S.B. Patil, N. Ganganagappa, , K. Raghava, A.V. Raghu, C. Venkata, 2020. Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 7764–7778.

[89] : M. Gohin, E. Allain, N. Chemin, I. Maurin, T. Gacoin, Boilot, 2010. nanoparticulate mesoporous films with enhanced self-cleaning properties, *J. Sol–Gel. J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 216, 142–148.

[90] : A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe,1999. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Bkc: Tokyo, Japan.

[91] : N. T. Nolan, , M.K. Seery, S. C. Pillai, 2009. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol– gel-synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 16151-16157.

- [92] : J.G. Mahy, S.D. Lambert, G.L.M. Léonard, A. Zubiaur, P.Y. Olu, A. Mahmoud, F. Boschini, B. Heinrichs, 2016. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO<sub>2</sub>: Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 329, 189–202.
- [93] : X. Yao, X. Wang, L. Su, H. Yan, M. Yao, 2011. Band structure and photocatalytic properties of N/Zr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles study, *J. Mol. Catal. A Chem*, 351, 11–16.
- [94] : O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- [95] : T. Huang, W. Huang, C. Zhou, Y. Situ, H. Huang, 2012. Superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films: synergistic effect of SiO<sub>2</sub> and phase-separation-induced porous structure. *Surface and Coatings Technology*, 213, 126-132.
- [96] : K. Guan, 2005. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films. *Surface and Coatings Technology*, 191(2-3), 155-160.
- [97] : C.M. Malengreaux, G.M.L. Léonard, S.L. Pirard, I. Cimieri, S.D. Lambert, J.R. Bartlett, B. Heinrichs, 2014. How to modify the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis. *Chemical engineering journal*, 243, 537-548.
- [98] : B. Braconnier, C. a. Páez, S. Lambert, C. Alié, C. Henrist, D. Poelman, J.P. Pirard, R. Cloots, B. Heinrichs, 2009. Ag- and SiO<sub>2</sub>-doped porous TiO<sub>2</sub> with enhanced thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 247-254.
- [99] : L. Tasseroul, S.L. Pirard, S.D. Lambert, C.A. Páez, D. Poelman, J.P. Pirard, B. Heinrichs, 2012. Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO<sub>2</sub> xerogels. *Chemical engineering journal*, 191, 441-450.
- [100] : D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 34, 2014–2017.
- [101] : C. Anderson, A.J. Bard, 1995. An improved photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel synthesis. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(24), 9882-9885
- [102] : M. Gratzel, 2001. Sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films for photovoltaic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22(1), 7-13.

- [103] : G.W. Brinker, C. Jeffrey, Scherer, 2013. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.
- [104] : J.G. Mahy. Heterogeneous photocatalysis for water and air depollution. Thèse de doctorat, Université de Liège (2018).
- [105] : C.M. Malengreaux, A. Timmermans, S.L. Pirard, S.D. Lambert, J.-P. Pirard, D. Poelman, B. Heinrichs, 2012. Optimized deposition of TiO<sub>2</sub> thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. Chemical Engineering Journal, 195, 347-358.
- [106] : C.M. Malengreaux, S. Douven, D. Poelman, B. Heinrichs, J.R. Bartlett, An ambient temperature aqueous sol-gel processing of efficient nanocrystalline doped TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for the degradation of organic pollutants, J. Sol-Gel Sci. Technol. 71 (2014) 557–570. doi:10.1007/s10971-014-3405-6.
- [107] : U. Schubert, 2005. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. Journal of Materials Chemistry, 15(35-36), 3701-3715.
- [108] : K.M.S. Khalil, R.M. El-Khatib, T.T. Ali, H.A. Mahmoud, A.A. Elsamahy, 2013. Titania nanoparticles by acidic peptization of xerogel formed by hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide under atmospheric humidity conditions. Powder technology, 245, 156-162.
- [109] : C. Leyva-Porras, A. Toxqui-Teran, O. Vega-Becerra, M. Miki-Yoshida, M. Rojas-Villalobos, M. García-Guaderrama, J.A. Aguilar-Martínez, 2015. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid assisted sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 647, 627-636.
- [110] : S. Mahshid, M. Askari, M.S. Ghamsari, 2007. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. Journal of Materials Processing Technology, 189(1-3), 296-300.
- [111] : S. Hore, E. Palomares, H. Smit, N.J. Bakker, P. Comte, P. Liska, K.R. Thampi, J.M. Kroon, A. Hirsch, J.R. Durrant, 2005. Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: functional studies in dye sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry, 15(3), 412-418.
- [112] : C.J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Gratzel, 1997. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. Journal of the American Ceramic Society, 80(12), 3157-3171.

- [113] : G. Luciani, C. Imparato, G. Vitiello, 2020. Photosensitive hybrid nanostructured materials: The big challenges for sunlight capture. *Catalysts*, 10(1), 103.
- [114] : J.G. Mahy, S.D. Lambert, R.G. Tilkin, D. Poelman, C. Wolfs, F. Devred, E.M. Gaigneaux, S. Douven, 2019. Ambient temperature ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> crystalline photocatalysts: Highly efficient powders and films for water depollution. *Mater. Today Energy* 2019, 13, 312–322.
- [115] : A. Garzon-Roman, C. Zuñiga-islas, E. Quiroga-gonzález, 2020. Immobilization of doped TiO<sub>2</sub> nanostructures with Cu or In inside of macroporous silicon using the solvothermal method: Morphological, structural, optical and functional properties. *Ceram. Int*, 46, 1137–1147.
- [116] : A. Siddiqa, D. Masih, D. Anjum, M. Siddiq, 2015. Cobalt and sulfur co-doped nano-size TiO<sub>2</sub> for photodegradation of various dyes and phenol. *J. Environ. Sci*, 37, 100–109.
- [117] : B. Surendra, B.M. Raju, K. Noel, S. Onesimus, G.L. Choudhary, P.F. Paul, M. Vangalapati, 2020. Synthesis and characterization of Ni doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application for the degradation of malathion. *Mater. Today Proc*, 26, 1091–1095.
- [118] : I.B. Jemaa, F. Chaabouni, A. Ranguis, 2020. Cr doping effect on the structural, optoelectrical and photocatalytic properties of RF sputtered TiO<sub>2</sub> thin films from a powder target. *J. Alloys Compd*, 825, 153988.
- [119] : B. Bharati, N.C. Mishra, A.S.K. Sinha, C. Rath, 2020. Unusual structural transformation and photocatalytic activity of Mn doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight. *Mater. Res. Bull*, 123, 110710.
- [120] : P. Manojkumar, E. Lokeshkumar, A. Saikiran, B. Govardhanan, M. Ashok, 2020. Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO<sub>2</sub> coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. *J. Alloys Compd*, 825, 154092.
- [121] : K. Saito, E. Yi, R.M. Laine, Y. Sugahara, 2020. Preparation of Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanopowder by liquid-feed spray pyrolysis followed by ammonia annealing for tunable visible-light absorption and inhibition of photocatalytic activity, *Ceram. Int*, 46, 1314–1322.
- [122] : W. Zhou, Q. Liu, Z. Zhu, J. Zhang, 2010. Preparation and properties of vanadium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(3), 035301.



- [123] : I. Thakur, B. Örmeci, 2020. Inactivation of *E. coli* in water employing Fe-TiO<sub>2</sub> composite incorporating in-situ dual process of photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. *J. Water Process Eng*, 33, 101085.
- [124] : G. Jiang, K. Geng, Y. Wu, Y. Han, X. Shen, 2018. High photocatalytic performance of ruthenium complexes sensitizing g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid in visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ*, 227, 366–375.
- [125] : Y. Li, S. Cao, A. Zhang, C. Zhang, T. Qu, Y. Zhao, A. Chen, 2018. Carbon and nitrogen co-doped bowl-like Au/TiO<sub>2</sub> nanostructures with tunable size for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Appl. Surf. Sci*, 445, 350–358.
- [126] : S.P. Onkani, P.N. Diagboya, F.M. Mtunzi, M.J. Klink, B.I. Olu-owolabi, V. Pakade, 2020. Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnS photocatalysts. *J. Environ. Manag*, 260, 110145.
- [127] : J.G. Mahy, V. Cerfontaine, D. Poelman, F. Devred, E.M. Gaigneaux, B. Heinrichs, S.D. Lambert, 2018. Highly efficient low temperature N-doped TiO<sub>2</sub> catalysts for visible light photocatalytic applications. *Materials*, 11, 584.
- [128] : T. Ohno, A.T. Mitsui, M. Matsumura, 2003. Photocatalytic Activity of S-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light. *Chem. Lett*, 32, 364–365.
- [129] : J. Payormhorm, R. Idem, 2020. Synthesis of C-doped TiO<sub>2</sub> by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. *Appl. Catal. A Gen*, 590, 117362.
- [130] : V. Yadav, P. Verma, H. Sharma, S. Tripathy, V.K. Saini, 2020. Photodegradation of 4-nitrophenol over B-doped TiO<sub>2</sub> nanostructure: Effect of dopant concentration, kinetics, and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 27, 10966–10980.
- [131] : C.J. Bodson, B. Heinrichs, L. Tasseroul, C. Bied, J.G. Mahy, M.W.C. Man, S.D. Lambert, 2016. Efficient P- and Ag-doped titania for the photocatalytic degradation of waste water organic pollutants. *J. Alloys Compd*, 682, 144–153.
- [132] : L. Tian, L. Xing, X. Shen, Q. Li, S. Ge, B. Liu, L. Jie, 2020. Visible light enhanced Fe-I-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of gaseous benzene. *Atmos. Pollut. Res*, 11, 179–185.

- [133] : E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, L.E. Pustovaya, M.G. Volkova, V.V. Butova, A.A. Guda, 2020. Zn-F co-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* 2020, 822, 153662.
- [134] : Y. Qin, H. Li, J. Lu, F. Meng, C. Ma, Y. Yan, 2020. Nitrogen-doped hydrogenated TiO<sub>2</sub> modified with CdS nanorods with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Eng. J.*, 384, 123275.
- [135] : J.G. Mahy, C.A. Paez, C. Carcel, C. Bied, A.S. Tatton, C. Damblon, B. Heinrichs, M.W.C. Man, S.D. Lambert, 2019. Porphyrin-based hybrid silica-titania as a visible-light photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 373, 66–76.
- [136] : S. Sato, 1986. Photocatalytic Activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the Visible Light Region. *Chem. Phys. Lett*, 123, 126–128.
- [137] : R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269–271.
- [138] : H.R. Pouretedal, 2018. Visible photocatalytic activity of co-doped TiO<sub>2</sub>/Zr, N nanoparticles in wastewater treatment of nitrotoluene samples. *J. Alloys Compd.*, 735, 2507–2511.
- [139] : J.Y. Park, K.H. Lee, B.S. Kim, C.S. Kim, S.E. Lee, K. Okuyama, H.D. Jang, T.O. Kim, 2014. Enhancement of dye-sensitized solar cells using Zr/N-doped TiO<sub>2</sub> composites as photoelectrodes. *RSC Adv*, 4, 9946–9952.
- [140] : H. Liu, G. Liu, X. Shi, 2010. N/Zr-codoped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, characterization, and enhanced photocatalytic activity. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 363, 35–40.
- [141] : J. Cha, S. An, H. Jang, C. Kim, D. Song, T. Kim, 2012. Synthesis and photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> visible-light photocatalysts. *Adv. Powder Technol*, 23, 717–723.
- [142] : C. Aronica, E. Jeanneau, 2009. Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines, Culture Sciences Physique. <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [143] : V. Sotrez, Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique de catalyseurs TiO<sub>2</sub> activés sous UV et dopés avec des nanoparticules métalliques, Université de Liège (2013).

- [144] : J. Mahy, Assainissement des sols pollués par l'action couplée de micro-organismes et de nanoparticules métalliques, Université de Liège (2013).
- [145] : G.A. Martin, 1981. Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène. *Revue de Physique Appliquée*, 16(5), 181-191.
- [146] : N. Doebelin, R. Kleeberg, 2015. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J. Appl. Crystallogr.* 48, 1573–1580.
- [147] : N. Döbelin, R. Kleeberg, 2016. Profex. <http://profex.doebelin.org/>.
- [148] : Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, G. Li, 2015. New insights into fluorinated TiO<sub>2</sub> (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts, *RSC Adv.* 5 , 34302-34313.
- [149] : B.Y.R.W. Cheary, A. Coelho, 1992. A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. *J. Appl. Crystallogr.* 25, 109–121.
- [150] : C. Henrist, *Caractérisations microstructurales des matériaux*, Liège (2015).
- [151] : IUT Annecy, *Structure des Matériaux - Mesures Physiques - Partie III*, (n.d.) 61–86. <https://www.yumpu.com/fr/document/view/39427685/h-iut-annecy/22>.
- [152] : B.V. Pan, 2017. HighScore. <http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/HighScore.htm>.
- [153] : T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, 2014. The HighScore suite, Vol. 29. S13–S18. <http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/HighScore.htm>.
- [154] : A. Lecloux, 1971. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux, *Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège 6ème Série (Fasc. 4)*. 169–209.
- [155] : C. Vincent. Sensibilisation du TiO<sub>2</sub> à la lumière visible par dopage de composés azotés. Université de Liège (2017).
- [156] : M. Arabi, *Etude comparative entre les différents procédés de traitement des eaux usées au niveau du Maroc Oriental*, Université Mohammed Premier (2011).
- [157] : K. Kaur, C.V. Singh, 2012. Amorphous TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst for hydrogen production: A DFT study of structural and electronic properties, in: *Energy Procedia*, pp. 291–299.

- [158] : C. Uboldi, P. Urbán, D. Gilliland, E. Bajak, E. Valsami-Jones, J. Ponti, F. Rossi, 2016. Role of the crystalline form of titanium dioxide nanoparticles: Rutile, and not anatase, induces toxic effects in Balb/3T3 mouse fibroblasts, *Toxicol. Vitr.* 31, 137–145.
- [159] : B. Prasai, B. Cai, M.K. Underwood, J.P. Lewis, D.A. Drabold, 2012. Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles, *J. Mater. Sci.* 47, 7515–7521.
- [160] : A.F. Liu, 2005. Mechanical Behavior of Nonmetallic Materials, in: *Mech. Mech. Fract. An Introd.*, ASM International, pp. 297–318.
- [161] : S. Lambert, B. Heinrichs, *Ingénierie des nanomatériaux et des matériaux divisés*, Liège (2015).
- [162] : MSSMat, 2017. Le microscope électronique à balayage, (n.d.). [http://www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage).
- [163] : Dictionnaire Cordial, Réflectance, Universalis. (2017). <http://www.universalis.fr/dictionnaire/reflectance/>.
- [164] : N. Ledín, The effects of processing conditions on crystallization of rr-P3HT for use in organic electronic devices, Umeå University (2013).
- [165] : H.G. Hecht, 1976. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra, *J. Res. NBS A Phys. Ch.* 80, 567–583.
- [166] : Shimadzu Corporation, Applications News : Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra, (n.d.). <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=5450e19acf57d7d61e8b45f4&assetKey=AS%3A272468059590658%401441972855613>.
- [167] : S. Sallard, *Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels*, Ecole normale supérieure de Cachan - ENS Cachan (2004). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133730>.
- [168] : Y. Zhang, L. Deng, G. Zhang, H. Gan, 2011. Facile synthesis and photocatalytic property of bicrystalline TiO<sub>2</sub>/rectorite composites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 384, 137–144.

- [169] : J.M. Watts, 1994. X-ray photoelectron spectroscopy, in: J.M. Walls, R. Smith (Eds.), Surf. Sci. Tech., Pergamon Press/Elsevier Science Ltd, Oxford, pp. 5–24.
- [170] : Thermo Fisher Scientific Inc., What is X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)?, (170). <http://xpssimplified.com/whatisxps.php> (2017).
- [171] : Fisitech Groups, Material Surface Analysis with X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), (2011). <http://subato.blogspot.be/2011/05/material-surface-analysis-with-x-ray.html>.
- [172] : Biophy Research, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, 2012. <http://www.biophyresearch.com/technique-analyse/la-spectroscopie-infrarouge-a-transformee-de-fourier/>.
- [173] : Thermo Fisher Scientific Inc., Principes fondamentaux de la FTIR, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>.
- [174] : Newport Corporation, Introduction to FTIR Spectroscopy, <https://www.newport.com/n/introduction-to-ftir-spectroscopy>. 13, 312–322.
- [175] : I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse de doctorat. Université de Bejaia (2013).
- [176] : W. Tinsson, 2010. Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques (Vol. 67). Springer Science & Business Media, xx. Springer, pp.532.
- [177] : R. A. Fisher, 1935. The design of experiments. Edinburgh: Olivier and Boyd (later editions: 1937, 1942, 1947, 1949, 1951, 1960 and 1966).
- [178] : D.A. Preece 1990, R.A. Fisher and experimental design: a review. Biometrics, 46, 925-935.
- [179] : J. Goupy, L. Creighton « Introduction aux plans d'expériences » 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2006.
- [180] : J. Faucher. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse (2006).

- [181] : A.I. Khuri, J. A. Cornell, 1996, Response Surfaces : designs and analyses. Statistics: textbooks and monographs, Volume 152, Marcel Dekker.
- [182] : G. Sado, M.C Sado, Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité, Afnor, 2000.
- [183] : N. Boudjeniba-Bouzaouit. Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques. Memoire de Magister. Université de Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [184] : W. Hachicha, F. Masmoudi, M. Haddar, 2009. Plans d'expérience et analyse des corrélations pour la résolution du problème de formation de cellules avec gammes alternatives. Mechanics & Industry, 10(5), 337-350.
- [185] : J. Goupy, Pratiquer les plans d'expériences. Editions DUNOD, 2005.
- [186] : H. Angellier, Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites. Thèse doctorat. Université Grenoble 1 (2005).
- [187] : R.A. Fisher, 1992. The arrangement of field experiments. In Breakthroughs in statistics (pp. 82-91). Springer, New York, NY.
- [188] : J. Goupy, 1990. Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue statistiques appliquées, tome 38, N°4, 5-44.
- [189] : Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5), 2006. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>.
- [190]: P. Ozil, , 1997. Plans d'expériences: méthode de TAGUCHI. Grenoble, France, Fascicule I.
- [191] : J. Goupy. Plans d'expériences pour surfaces de réponse » Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [192] : J. Goupy, 2005. What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?. Analytica Chimica Acta, 544, 184–190.
- [193] : W. Djoudi. Modélisation et Optimisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique. Mémoire de Magister université de Bejaia (2006).
- [194] : J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôles. R 275, 1-23.

- [195] : J. Goupy, 2006. Les plan d'expérience, revue MODULAD, 34.
- [196] : J.J. Driesbeke, J. Fine, , G. Saporta, (Eds.), 1997. Plans d'expériences: applications à l'entreprise. Editions technip.
- [197] : S. Chattoraj, N. K., Das, B. Mondal, P. Roy, B. Sadhukhan, 2014. Biosorption of carbaryl from aqueous solution onto Pistia stratiotes biomass, Appl. Water Sci., 4:79-88.
- [198] : S. Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis. Modélisation et simulation. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie, Lille I (2002).
- [199] : K. Thuy, K. Lim, 2011. Response Surface Methodological Approach to Optimize the Coagulation-Flocculation Process in Drinking Water Treatment, Chem. Eng. Res. Des, 89(7): 1126-1135.
- [200] : M. Farrokhi, K. Dindarloo, H.A. Jamali, 2015. Optimization of Coagulation Flocculation Process for Mature Landfill Leachate Treatment Using Response Surface Methodology (RSM), Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci., 6(6): 128-138.
- [201] : S. Ghafari, H.A. Aziz, M. H. Isa, A. Zinatizade, 2009. Application of Response Surface Methodology (RSM) to Optimize Coagulation-Flocculation Treatment of Leachate Using Poly-Aluminum Chloride (PAC) and Alum. J. Hazard. Mater., 163: 650–656.
- [202] : Y. Long, X. Jing, S. Dongsheng, D. Yao, 2017. Huajun feng effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation, Chemosphere, 167, 512-519.
- [203] : V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed. MIR Moscou (1974).
- [204] : S.S.A. Amr , H.A. Aziz, M.J. Bashir, 2014. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. Applied Water Science, 4(3), 231-239.
- [205] : Y. Smaoui, M. Chaabouni, S. Sayadi, J. Bouzid, 2016. Coagulation Flocculation Process for Leachate Pretreatment and Optimization with Response Surface Methodology. Desalin. Water Treat, 57 (31):14488-14495.
- [206] : J. Goupy, 2001. Introduction aux plans d'expériences. 2ème Ed. Dunod, Paris.

- [207] : J. Goupy, 1990. Revue de statistique appliquée, tome 38, n°4, Ed. Numdam, 5-44 .
- [208] : R.D. Yang and A.E. Humphrey, 1975. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. *Biotechnol and Bioeng.* 17: 1211–1235.
- [209] : E.J. Emerson, 1943. The condensation of aminoantipyrine: a new color test for phenolic compounds. *J. Org. Chem.* 417-428.
- [210] : J. Rodier, 2009. L'Analyse de l'eau (Water analysis), 9e edition , Dunod, Paris.
- [211] : L. Tebbouche, D. Hank, S. Zeboudj, A. Namane, A. Hellal, 2016. Evaluation of the phenol biodegradation by *Aspergillus niger*: application of full factorial design methodology. *Desalination and Water Treatment* 57 6124–6130.
- [212] : A. Hamitouche, A. Amrane, Z. Bendjama, F. Kaouah, 2010. Effect of the Ammonium Chloride Concentration on the Mineral Medium Composition – Biodegradation of Phenol by a Microbial Consortium. *Int. J. Environ. Res.* 4(4) : 849-854.
- [213] : H.N. Shah, E.G. Saheer, 2017. *Maldi-tof and Tandem MS for Clinical Microbiology*, Ed. John Wiley & Sons Ltd.
- [214]: H. Fujikawa, A. Kai, S. Morozumi, 2004. A new logistic model for *Escherichia coli* growth at constant and dynamic temperatures. *Food Microbiology*, 21, 501–509.
- [215] : P. N. Skandamis, G. J. E. Nychas, 2000. Development and evaluation of a model predicting the survival of *Escherichia coli* O157: H7 NCTC 12900 in homemade eggplant salad at various temperatures, pHs, and oregano essential oil concentrations. *Applied and environmental microbiology*, 66(4), 1646-1653.
- [216] : A. Baranyi, P.J. McClure, J.P. Sutherland, T.A. Roberts, 1993. Modeling bacterial growth responses. *Journal of Industrial Microbiology*, 12, 190-194.
- [217] : R.L. Buchanan, L.A. Klawitter, 1992. The effect of incubation temperature, initial pH, and sodium chloride on the growth kinetics of *Escherichia coli* O157:H7. *Food Microbiology*, 9, 185-196.
- [218] : A. Hamitouche, , Z. Bendjama , 2012. Relevance of the Luong model to describe the biodegradation of phenol by mixed culture in a batch reactor. *Ann. Microbiol.* 62, 581–586.
- [219] : V.H. Edwards, 1970. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics, *Biotechnol. Bioeng.* 12, 679–712.



- [220] : A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, 2005. Biodegradation kinetics of phenol and catechol using *Pseudomonas putida* MTCC 1194. *Biochem. Eng. J.* 22,151–159.
- [221] : H. Uçun, E. Yildiz, A. Nuhoglu, 2010. Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB): Kinetics study and pH variation. *Bioresour. Technol.*101, 2965–2971.
- [222]: Y.J. Liu, M. Nikolausz, X.C. Wang, 2009. Biodegradation and detoxication of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 44, 130–136.
- [223] : I. Stoilova, A. Krastanov, V. Stanchev, D. Daniel, M. Gerginova, Z. Alexieva, 2006., Biodegradation of high amounts of phenol, catechol, 2,4-dichlorophenol and 2,6-dimethoxyphenol by *Aspergillus awamori* cells. *Enzyme and Microbial Technology* 39, 1036–1041.
- [224] : Y. Wang, F. Meng, H. Li, S. Zhao, Q. Liu, Y. Lin, G. Wang, J. Wu, 2018. Biodegradation of phenol by *Isochrysis galbana* screened from eight species of marine microalgae: growth kinetic models, enzyme analysis and biodegradation pathway. *ournal of Applied Phycology*, 31(1), 445-455.
- [225] : M.A. Fayidh, S. Kalleary, S. Kasirajan, S. Muthusamy, 2015. Isolation of a unique Phenol degrading bacterial strain *Escherichia coli* moh 1 from effluent of an edible oil industry in Chennai, India. *Res. J. Biotechnol*, 10, 36.
- [226] : B.L. Bischoff, M.A. Anderson, 1995. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO<sub>2</sub>), *Chem. Mater.* 7,1772–1778.
- [227] : I.C. Madsen, R.J. Finney, R.C.A. Flann, M.T. Frost, B.W. Wilson, 1991. Quantitative Analysis of High-Alumina Refractories Using X-ray Powder Diffraction Data and the Rietveld Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 619–624.
- [228] : K.V. Bineesh, D.K. Kim, D.W. Park, 2010. Synthesis and characterization of zirconium-doped mesoporous nano-crystalline TiO<sub>2</sub>, *Nanoscale*, 2, 1222–1228.
- [229] : G. Rubasinghege, V.H. Grassian, 2013. Role(s) of adsorbed water in the surface chemistry of environmental interfaces. *Chem. Commun*, 49, 3071–3094.
- [230] : S.X. Luo, F.M. Wang, Z.S. Shi, F. Xin, 2009. Preparation and photocatalytic activity of Zr doped TiO<sub>2</sub>. *Mater. Res. Innov*, 13, 64–69.

- [231] : N. Nishino, B.J. Finlayson-pitts, 2012. Thermal and photochemical reactions of NO<sub>2</sub> on chromium (III) oxide surfaces at atmospheric pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 14, 15840–15848.
- [232] : R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, 2002. A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B Environ*, 39, 283–303.
- [233] : F. Bollino, E. Tranquillo, 2017. Zirconia/Hydroxyapatite Composites Synthesized Via Sol-Gel: Influence of Hydroxyapatite Content and. *Materials*, 10, 757.
- [234] : A.J. Lecloux, 1981. Texture of catalysts. *Catal. Sci. Technol*, 2, 171.
- [235] : K. Maver, U. L. Štangar, U. Černigoj, S. Gross, R.C. Korošec, 2009. Low-temperature synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> photocatalytically active thin films. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8(5), 657-662.
- [236] : M. Li, X. Li, G. Jiang, G. He, 2015. Hierarchically macro-Mesoporous ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity. *Ceram. Int*, 41, 5749–5757.
- [237] : R. Azouani, S. Tieng, K. Chhor, J.F. Bocquet, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, K. Klementiev, A.V. Kanaev, 2010. TiO<sub>2</sub> doping by hydroxyurea at the nucleation stage: Towards a new photocatalyst in the visible spectral range. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 12, 1–10.
- [238] : C. Bittencourt, M. Rutar, P. Umek, A. Mrzel, K. Vozel, D. Arcon, K. Henzler, P. Krüger, P. Guttman, 2015. Molecular nitrogen in N-doped TiO<sub>2</sub> nanoribbons. *RSC Adv*, 5, 23350–23356.
- [239] : T.V.L. Thejaswini, D. Prabhakaran, M.A. Maheswari, 2017. Synthesis of mesoporous worm-like ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> monoliths and their photocatalytic applications towards organic dye degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 344, 212–222.
- [240] : A. Mbiri, D.H. Ta, E. Gatebe, M. Wark, 2019. Zirconium doped mesoporous TiO<sub>2</sub> multilayer thin films: Influence of the zirconium content on the photodegradation of organic pollutants. *Catal. Today*, 238, 71–78.
- [241] : J. Qian, Q. Hu, X. Hou, F. Qian, L. Dong, B. Li, 2018. Study of Different Ti/Zr Ratios on the Physicochemical Properties and Catalytic Activities for CuO/Ti-Zr-O Composites. *Ind. Eng. Chem. Res*, 57, 12792–12800.

[242] : J. Tian, Q. Shao, J. Zhao, D. Pan, M. Dong, C. Jia, T. Ding, 2019. Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine, *B.J. Colloid Interface Sci*, 541, 18–29.

[243] : S. Livraghi, M.R. Chierotti, E. Giamello, G. Magnacca, M.C. Paganini, G. Cappelletti, C.L. Bianchi, 2008. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Active in Photocatalytic Reactions with Visible Light: A Multi-Technique Characterization of Differently Prepared Materials. *J. Phys. Chem. C*, 112, 17244–17252.

[244] : S. Douven, J.G. Mahy, C. Wolfs, C. Reysenhove, D. Poelman, F. Devred, E.M. Gaigneaux, S.D. Lambert, 2020. Efficient N, Fe Co-Doped TiO<sub>2</sub> Active under Cost-Effective Visible LED Light: From Powders to Films. *Catalysts*, 10, 547.

[245] : D.K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F.D. Fonzo, S. Lettieri, 2017. Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, 121, 9011–9021.

[246] : D. Komaraiah, E. Radha, N. Kalarikkal, J. Sivakumar, M.V.R. Reddy, R. Sayanna, 2019. Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Ceram. Int*, 45, 25060–25068.

# *Annexes*

Annexes

Table de Student [182,203]

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

**Table de Fischer [182,203]**

Valeurs des 95<sup>èmes</sup> centiles (niveaux 0,05)  $F_{0,95}$  pour la distribution F

$V_1$  degrés de liberté au numérateur

$V_2$  degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

## Résumé :

Dans ce travail nous avons utilisé les procédés de traitement bactérien et photocatalytique pour la dégradation de deux molécules phénoliques : le phénol et le p nitrophenol, connues pour leurs persistances dans l'environnement. Les principaux objectifs visés par ce travail de thèse sont : (i) l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la croissance bactérienne ainsi que le rendement de biodégradation de la molécule cible durant le traitement biologique, (ii) la modélisation des paramètres de croissance bactérienne ainsi que le rendement de dégradation du phénol par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant le plan composite centré et l'optimisation des paramètres opératoires et (iii) la synthèse d'un nouveau photocatalyseur à base de  $TiO_2$  et l'amélioration de son activité photocatalytique en le sensibilisant à la lumière visible par un co-dopage à l'azote et au zirconium. L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité des deux précédés pour la dégradation des composés phénoliques.

**Mots Clés :** Phénol, p nitrophenol, Traitement biologique, photocatalyse,  $TiO_2$ , Méthodologie des plans d'expériences.

## Abstract:

In this work we used the bacterial and photocatalytic treatment process for the degradation of organic molecules known for their persistence in the environment, namely, phenol and p nitrophenol. The main objectives of this thesis work are : (i) the study of the influence of the operating parameters on the bacterial growth as well as the biodegradation yield of the target molecule during the biological treatment, (ii) modeling of bacterial growth parameters as well as phenol degradation yield by the design of experiments using the composite centered design and optimization of operating parameters and (iii) synthesis of a novel photocatalyst based on  $TiO_2$  and improvement of its photocatalytic activity by sensitizing it to visible light by nitrogen and zirconium co-doping. All the results obtained confirm the efficiency of the two precedents for the degradation of phenolic compounds.

**Keywords:** Phenol, p nitrophenol, Biological treatment, photocatalysis,  $TiO_2$ , Experimental design methodology.

## ملخص

في هذا العمل ، استخدمنا عملية المعالجة البكتيرية والتحفيزية الضوئية لتحلل جزيئات عضوية معروفة بثباتها في البيئة ، وهي الفينول والنيتروفينول. الأهداف الرئيسية لهذا العمل هي: (1) دراسة تأثير معاملات التشغيل على النمو البكتيري وكذلك نسبة التحلل البيولوجي للجزيء المستهدف أثناء العلاج البيولوجي ، (2) نمذجة معاملات النمو البكتيري أيضًا كعائد لتحلل الفينول من خلال تصميم التجارب باستخدام التصميم المركب وتحسين معاملات التشغيل و (3) دراسات عن طريق توعية الضوء المرئي عن طريق التحفيز بالنيتروجين والزركونيوم.  $TiO_2$  وتحسين نشاط التحفيز الضوئي لـ جميع النتائج التي تم الحصول عليها تؤكد كفاءة السابقتين في تحلل المركبات الفينولية

**الكلمات الرئيسية :** الفينول، النيتروفينول ، ، المعالجة البيولوجية ، التحفيز الضوئي ، منهجية التصميم التجريبي ، تصميم المركب المركزي ،  $TiO_2$