

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité Génie de l'Environnement**

Intitulé du mémoire

**ELIMINATION PHOTO-CATALYTIQUE DES POLLUANTS  
EMERGENTS A PARTIR DES SOLUTIONS CONTAMINEES**

Présenté par :  
Namoune Selma

Khelfaoui Sara

Encadré par  
Pr. N. Bensacia

Année universitaire 2021/2022



## Dédicaces

*Je dédie ce mémoire à celle qui a sacrifié et veillé  
des*

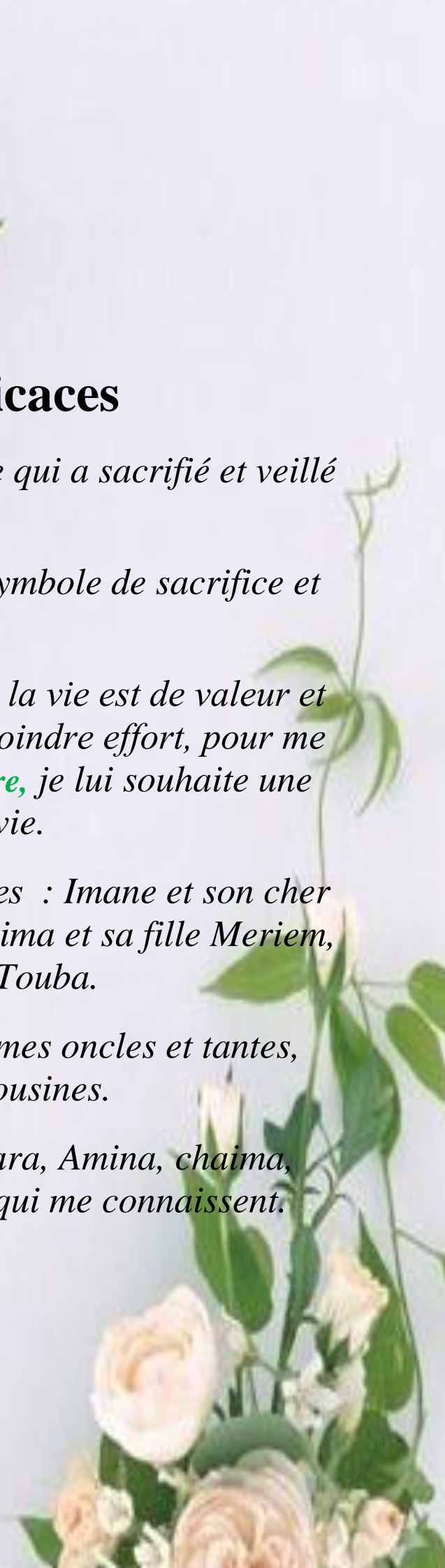
*Nuits pour que je vive, au symbole de sacrifice et  
la tendresse, **ma mère.***

*A celui qui m'a appris que la vie est de valeur et  
qu'il n'a pas épargné le moindre effort, pour me  
pousser à réussir, **mon père,** je lui souhaite une  
longue vie.*

*A mes chères sœurs et frères : Imane et son cher  
fils Mohammed Jawad, Fatima et sa fille Meriem,  
Maroua et Touba.*

*A ma très chère famille, mes oncles et tantes,  
cousins et cousines.*

*A mes meilleurs amis, Sara, Amina, chaima,  
Maroua, et à tous ceux qui me connaissent.*





*Dédicace*


*Je dédie ce mémoire à celle qui a sacrifié et veillé des Nuits pour que je vive, au symbole de sacrifice et la tendresse, ma mère.*

*A celui qui m'a appris que la vie est de valeur et qu'il n'a pas épargné le moindre effort, pour me pousser à réussir, mon père, je lui souhaite une longue vie.*

*A ma soeur chaima et mon frère imad*

*A ma très chère famille, mes oncles et tantes, cousins et cousines.*

*A mes meilleurs amis, Selma, Amina, chaima, Maroua, fadoua, et à tous ceux qui me connaissent..*



# Remerciements

Nous remercions ALLAH, le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Comme il n'est pas toujours facile de trouver les bons mots pour nous remercions toutes les personnes qui ont contribué à la rédaction de notre mémoire, en particulier à Mme BENSACIA NABILA, Professeur à l'université de Blida 1. Un grand merci pour son encadrement et ses conseils.

Nos remerciements les plus chaleureux s'adressent aux membres de jury qui ont accepté de juger notre travail, qu'elles trouvent ici expression de notre reconnaissance.

Un grand merci également à tous les enseignants du département de GENIE DES PROCÉDES, en particulier à Mme DRIDI ASMA et à Monsieur MOURAD et à tous ceux qui ont contribué à cette formation.

Nos remerciements les plus chaleureux s'adressent aussi à nos familles et en particulier à nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

## ملخص

تم إجراء دراسة تحلل المحاليل الملوثة بديكلوفيناك الصوديوم عن طريق التحفيز الضوئي باستخدام محفزات من  $\text{CuO}$  و  $\text{ZnO}$  من خلال عدة متغيرات مختلفة ، وهي: كتلة المحفز ، ودرجة الحموضة للمحلول ، والتركيز الأولي للمادة الملوثة. وجد ، ودرجة الحموضة تساوي 4 وتركيز 2 مجم / لتر أعطت  $\text{ZnO}$  بالنسبة لديكلوفيناك الصوديوم أن الكتلة 0.7 جم من ، ودرجة حموضة متساوية ، وأعطت تركيز 10 ملغ / لتر  $\text{CuO}$  ناتجاً قدره 88% لمدة 210 دقيقة وكتلة 0.6 المحصول لمدة 210 دقيقة

**الكلمات المفتاحية:** محفز - ملوثات صيدلانية ناشئة - تحفيز ضوئي - تحلل - محلول ملوث

## Résumé

L'étude de la dégradation des solutions contaminées par le Diclofénac de sodium a été effectuée par Photocatalyse en utilisant les deux catalyseurs  $\text{ZnO}$  et  $\text{CuO}$  en variant plusieurs paramètres à savoir : la cinétique de la réaction, masse du catalyseur, pH de la solution et la concentration initiale du polluant. Il a été trouvé pour le diclofénac de sodium qu' une masse de 0,7 g de  $\text{ZnO}$  , pH égal à 4 et une concentration de 2mg/L a donné un rendement de 88% pour un temps de 210 min. Une masse de 0,6  $\text{CuO}$  , un pH égal 4, a donné un rendement de 23% pour un temps de 210 min .

**Mots clés :** Catalyseur - Polluants émergents pharmaceutiques – Photocatalyse- Dégradation- Diclofénac de sodium.

## Abstract

The study of the decomposition of contaminated solutions of Diclofenac sodium by photocatalysis using  $\text{ZnO}$  and  $\text{CuO}$  catalysts was carried out with several different variables, namely: the mass of the catalyst, the pH of the solution and the initial concentration of the pollutant. . It was found for diclofénac sodium that a mass of 0,7 g of  $\text{ZnO}$ , pH equal to 4 and a concentration of 2 mg/L gave a yield of 88% for 210 min, a mass of 0,6  $\text{CuO}$ , equal pH, and a concentration of 10 mg/L gave yield for 210 min.

**Keywords:** catalysât - émergions pharmaceutiques polluants - Photocatalyse - décomposition - pollutions solution.

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Différences classes des polluants émergents .....	4
Tableau 2: Réactifs chimiques.....	17
Tableau 3: Caractéristiques des catalyseurs . .....	18
Tableau 4: Caractéristiques générales du diclofenac .....	18
Tableau 5: Absorbances pour la courbe d'étalonnage.....	19
Tableau 6: Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour diclofénac en utilisant le ZnO.....	34
Tableau 7: Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour le diclofénac en utilisant le CuO.....	35
Tableau 8: Influence de la masse du ZnO sur la photo dégradation.....	45
Tableau 9: Influence de la concentration du diclofénac sur la photo dégradation .....	45
Tableau 10: Influence de pH de la solution sur la photo dégradation .....	46
Tableau 11: Influence de la masse du CuO sur la photo dégradation .....	46
Tableau 12: Influence de pH du CuO sur la photo dégradation .....	47

## Liste Des Figures

Figure 1: Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques .....	10
Figure 2: Mécanisme de dégradation photo catalytique .....	14
Figure 3: Oxyde de zinc.....	16
Figure 4: Oxyde de cuivre .....	16
Figure 5: Dispositif expérimental.....	20
Figure 6: Spectre Uv de diclofenac sodium.....	23
Figure 7: Spectre FTIR de ZnO .....	24
Figure 8: Spectre FTIR de CuO.....	24
Figure 9: Détermination du pHPzc de l'oxyde de cuivre.....	25
Figure 10: pHPzc du l'oxyde de zinc.....	26
Figure 11: Spectre FTIR de diclofinac de sodium.....	26
Figure 12: Photolyse du diclofénac, .....	27
Figure 13: Evolution du rendement de photodégradation de diclofinac pour différents....	29
Figure 14: Evolution du rendement de photodégradation diclofinac pour différents masse de CuO, [dic]=10mg/L. ....	30
Figure 15: Evolution du rendement de photodégradation de diclofénac à différentes valeurs de pH en fonction de temps ([dic]=10mg/L ;m(ZnO)=0,7g) .....	31
Figure 16: Evolution du rendement de photodégradation de diclofénac à différentes valeurs de pH en fonction de temps ([dic]=10mg/l ; m(Cuo)=0,6g) .....	31
Figure 17: Evolution du rendement de photodégradation de diclofénac pour différentes valeurs de concentration(pH=4; (ZnO) = 0,7g) .....	32
Figure 18: Variation de Ln (C/C0) en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour le diclofénac .....	33
Figure 19: Variation de Ln (C/C0) en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour diclofenac .....	34
Figure 20: la courbe d'étalonnage .....	44

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Q</b>	Débit
<b>R</b>	Taux de dégradation
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancés
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Potentiel d'hydrogène du point zéro charge
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de gap
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou positif
<b>O<sub>2</sub><sup>•-</sup></b>	Anion superoxide
<b>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></b>	Radical hydroperoxyde
<b>R<sup>•</sup></b>	Radical de polluant
<b>V<sub>B</sub></b>	Bande de valence
<b>C<sub>v</sub></b>	Bande de conduction
<b>SC</b>	Semi-conducteur
<b>MES</b>	Matières en suspension
<b>Dic</b>	Diclofénac de sodium



## SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Liste des tableaux

Liste des Figures

Liste des Abréviations

INTRODUCTIO N GENERALE

1.1	Polluants émergents.....	4
1.2	Classification des micropolluants .....	4
1.2.1	Caractéristiques des polluants émergents .....	6
1.2.2	Types des polluants émergents .....	7
1.3	.Impact des polluants émegets sur les êtres vivants et l'environnement.....	7
1.4	Des effets toxiques sur les êtres vivants .....	7
1.5	Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux.....	8
1.6	Toxicité de diclofénac.....	11
1.7	Généralités sur les procédés d'oxydation avancée.....	11
1.8	Différents procédés d'oxydation.....	12
1.9	.Photocatalyse hétérogène.....	13
1.10	Principe de la photocatalyse hétérogène .....	13
1.11	.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	14
1.11.1	Influence de la concentration du catalyseur : .....	15
1.11.2	Concentration initiale du polluant : .....	15
1.11.3	L'influence de pH :.....	15
1.11.4	Influence du flux lumineux : .....	15
1.12	Oxyde de zinc .....	15
1.13	Oxyde de cuivre .....	16

2	CHAPITRE 2.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
2.1	Réactifs .....	17
2.2	Catalyseur .....	17
2.3	.Polluant émergeant utilisé.....	18
2.4	.Préparation des solutions contaminées .....	19
2.5	.Quantification de diclofinac de sodium dans les solutions préparées.....	19
2.6	.Dispositif utilisé pour la photocatalyse.....	19
2.7	Caractérisation des catalyseurs étudiés .....	20
2.7.1	Détermination du pH isoélectrique (pHpzc).....	20
2.7.2	. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	21
2.8	Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photocatalytique de diclofinac	21
3	CHAPITRE 3 :.....	17
3.1	.Spectrophotométrie UV-Visible .....	23
3.2	Caractérisation des catalyseurs .....	23
3.2.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	23
3.3	Détermination du pHpzc .....	25
3.3.1	.Pour l'oxyde de cuivre CuO .....	25
3.4	.Caractérisation de diclofenac de sodium pa FTIR .....	26
3.4.1	Photolyse .....	27
3.5	Etude de la photodégradation de diclofinac de sodium .....	28
3.5.1	. Effet de masse de ZnO et CuO sur la photodégradation du polluant .....	28
3.5.2	. Effet de pH de la solution sur la photo dégradation .....	30
3.5.3	Effet de la concentration du polluant.....	32
3.5.4	.Cinétique de la photodégradation : .....	33

## INTRODUCTION GENERALE

La croissance évidente des problèmes environnementaux est due à une combinaison de plusieurs facteurs puisque l'impact environnemental des activités humaines a augmenté considérablement en raison de la croissance de la population mondiale et des activités industrielles [1].

L'industrie pharmaceutique est une industrie de base qui répond aux besoins fondamentaux de la population et fait partie intégrante de la vie humaine. La présence des rejets pharmaceutiques dans les cours d'eau aquatiques est néfaste pour l'environnement et affecte gravement la faune et la flore. En effet, les produits pharmaceutiques sont généralement considérés comme des polluants émergents, compte tenu des concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques et également dans les eaux usées, qui ont causé une menace potentielle pour l'homme et l'environnement. La détection de divers polluants et micropolluants pharmaceutiques à l'entrée et à la sortie des stations de traitement des eaux usées confirme l'inefficacité des traitements conventionnels pour l'élimination de nombreuses substances pharmaceutiques [2].

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et persistance dans les milieux écologiques. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physico-chimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique d'adsorption [3-5].

Depuis la dernière décennie, il y a une avancée mondiale significative des applications et des technologies pour mettre en place et promouvoir des procédés d'épuration. La photocatalyse hétérogène à base de semi-conducteurs est une technologie qui a récemment suscité un grand intérêt pour l'élimination de ces nouveaux polluants pharmaceutiques émergents [6].

Dans le présent mémoire, nous nous sommes intéressés par les procédés d'oxydation avancée en choisissant le procédé photocatalyse pour suivre la dégradation d'un polluant émergent à partir d'une solution contaminée. Le Diclofinac de sodium est utilisé en médecine pour sa propriété anti-inflammatoire [7], ce dernier a été choisi comme

molécule modèle pour notre étude.

Ce mémoire est structuré de trois chapitres comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où les polluants émergents en générale ont été présentés en citant les polluants émergents de classe pharmaceutiques et de leurs impacts environnemental et toxicologiques, ensuite une étude sur les procédés d'oxydation avancée et en particulier sur la photo catalyse hétérogène a été étudiée,
- Le deuxième chapitre est dédié à l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les différents protocoles expérimentaux ayant permis la réalisation pratique de cette étude,
- Le troisième chapitre est destinés aux différents résultats trouvés et à leurs interprétations en passant par la caractérisation des catalyseurs utilisés, la photo dégradation de Diclofinac de sodium.

Enfin, on termine par une conclusion où elle regroupe l'essentielle des résultats envisagés au cours de ce travail ainsi des perspectives et recommandation.

**1. CHAPITRE1**  
**PARTIE THEORIQUE**

## **1.1 Polluants émergent**

Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce terme regroupe les polluants d'origine chimique ou biologique, généralement sans statut réglementaire. Il s'agit bien souvent de substances pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchées et pour lesquelles les données sont rares. En effet, grâce aux avancés technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis. Toutefois, la liste de polluants qualifiés d'émergent ne cesse d'évoluer [8] .

## **1.2 Classification des micropolluants**

Il existe de multiples catégories de micropolluants, classées selon deux grandes familles [9]:

- Micropolluants minéraux tels que :les métaux, métalloïdes et éléments radioactifs : plomb, cadmium, mercure, arsenic, antimoine, radon, uranium, etc.
- Micropolluants organiques : pesticides, hydrocarbures, solvants, détergents, cosmétiques, substances médicamenteuses, etc.

Le tableau ci-dessous représente les classes des polluants avec quelques exemples [10].

Tableau 1: Différences classes des polluants émergents [10]

Classes	Exemples
<b>Produits pharmaceutiques</b>	
<p>Antibiotiques</p> <p>Analgésiques, anti-inflammatoires</p> <p>Médicaments psychotiques</p> <p>Régulateurs de lipide</p> <p>β-bloquants</p>	<p>Triméthoprim, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole</p> <p>Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène</p> <p>Diazépam</p> <p>Bézafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique</p> <p>Métoprolol, propranol, timolol</p>
<b>Produits à usage ménager</b>	
<p>Parfums</p> <p>Produits solaires</p> <p>Insecticides</p> <p>Antiseptiques</p>	<p>Polycyclique, macrocyclique</p> <p>Benzophénone, méthylbenzylidène</p> <p>N,N-diéthyltoluamide</p> <p>Triclosan, chlorophène</p>
<b>Les tensioactifs et leurs métabolites</b>	<p>Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol</p>
<b>Produits à retard de flamme</b>	<p>Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A</p>
<b>Additifs industriels</b>	<p>Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique</p>
<b>Additifs d'essence</b>	<p>Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)</p>

### 1.2.1 Caractéristiques des polluants émergents

Les polluants sont caractérisés selon leurs propriétés physico-chimiques et on peut citer quelques-unes [11]:

- Solubilité :

Elle est influencée par : la température, la pression et la fraction molaire. Les composés très solubles sont facilement transportés par l'eau car ils suivent son écoulement.

- Tension de vapeur :

Ce paramètre sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère gazeuse à partir de la phase aqueuse du sol. Plus un produit sera volatil, moins grande sera son affinité pour le sol. Il sera éliminé dans l'atmosphère avant d'être bio dégradé.

- Adsorption :

L'adsorption dépend de la charge électrique des polluants, les polluants peuvent être adsorbés par des interactions ioniques, polaires, hydrophobes ou hydrophiles,

Les polluants sous forme de précipités et les liquides non miscibles à l'eau peuvent entraîner des occlusions des pores du sol, leur accessibilité aux microorganismes s'en trouve d'autant plus limitée.

- Biodégradabilité :

La biodégradation des composés organiques se produit en condition aérobie ou anaérobie selon la structure moléculaire et les conditions environnementales. Le potentiel de biodégradation permet de classer les composés en trois catégories :

- Composés dégradables ;
- Composés persistants : ne changent pas d'état spontanément ;
- Composés recalcitrants.

L'étude du potentiel de dégradation d'une molécule permet de définir sa dégradabilité. Certains polluants émergents peuvent être dégradés en des molécules encore plus toxiques que la molécule de base.



Le phénomène de dégradation est peut être classé comme suit :

- La biodégradation : est une dégradation biotique qui se réalise par des bactéries ou des enzymes. Certaines molécules pharmaceutiques tels que l'aténolol, la carbamazépine ou encore l'ibuprofène semblent facilement biodégradables,
- La photo dégradation : est une dégradation abiotique, où on distingue deux processus de photo dégradation : la photolyse directe, initiée par la lumière du soleil et la photolyse indirecte qui nécessite la présence de radicaux libres ou d'oxygène singlet permettant l'oxydation des contaminants [12-13].

### **1.2.2 Types des polluants émergents**

Ces substances sont de nature chimique ou biologique et peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, comme elles peuvent être le résultat de traitements de dépollution ; parmi ces polluants chimiques, on trouve :

- 1) Substances pharmaceutiques ;
- 2) Produits cosmétiques ;
- 3) Pesticides ;
- 4) Pastifiants ;
- 5) Certains polluants biologiques comme par exemple le prion, l'ADN des bactéries résistantes aux antibiotiques, les virus, les toxines font partie de cette catégorie [14].

### **1.3 .Impact des polluants émergents sur les êtres vivants et l'environnement**

Une fois que ces polluants se retrouvent dans l'environnement, ils peuvent contaminer les organismes vivant potentiellement les s'affectent sur tous ils sont bioaccumulables (peuvent accumuler au cours du temps dans l'organisme) Les médicament étant de plus, des substances créées et prescrites au patient en raison de leurs effets dans l'organisme, on peut supposer qu'elles peuvent également induire des effets chez les autres êtres vivants [15].

### **1.4 Des effets toxiques sur les êtres vivants**

À partir d'une certaine dose, les substances polluantes ont un effet toxique sur les êtres vivants. Cela signifie que, lorsqu'elles pénètrent dans l'organisme (essentiellement par ingestion) elles sont néfastes à la santé. Une distinction est faite entre la toxicité aiguë et la toxicité chronique.

La toxicité aiguë est la réaction soudaine de l'organisme à une quantité importante d'une substance toxique. Elle peut entraîner la mortalité partielle ou totale des différents êtres vivants dans le milieu pollué. Parfois, elle ne provoque pas de mortalité mais réduit fortement la capacité des organismes à survivre à une autre perturbation.

La toxicité chronique est la réaction d'un organisme exposé sur une longue période à de petites quantités de substances polluantes. Elle fait suite à la présence régulière (voire permanente) de ces substances en faible concentration dans l'eau. Elle peut provoquer des maladies, des déficiences physiologiques (le dysfonctionnement d'un organe par exemple), mais peut aussi affecter la reproduction.

En outre, certains polluants ne sont pas biodégradables et s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire. Pour ces substances, même si elles se trouvent en petites quantités dans le milieu, sans conséquences sur les organismes, des effets toxiques peuvent s'observer chez les espèces prédatrices situées en haut de la chaîne alimentaire [16].

### **1.5 Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux**

Les polluants émergents pharmaceutiques désignent un risque local ou global, immédiat ou différé dans l'espace ou dans le temps, plus ou moins probable, auquel la santé publique ou celle d'espèces animale d'intérêt commercial est exposée. Les risques liés à l'eau semblent le plus important car des eaux de ruissellement aux apports en mer, l'eau peut transporter sur de longues distances certains résidus [17]. Des résidus de médicament vétérinaire peuvent aussi être trouvés dans la viande, ou le poisson et passer dans le tube digestif humain puis être en partie ensuite retrouvés dans l'environnement. La mobilité et le transfère des polluants pharmaceutiques dans les principales sources de pollution des eaux pharmaceutiques, peuvent être distinguées en deux types [18] :

► **Sources diffuses** : ce sont des rejets via les urines et les matières fécales humaines ainsi que les animaux de compagnie et d'élevage (Lixiviation et lessivage après épandage des lisiers et purins). Ce sont aussi tous les médicaments non utilisés (MNU) qui sont jetés dans les éviers, à la poubelle ou dans les toilettes ... etc

► **Sources ponctuelles** : les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine , de l'industrie pharmaceutique , des établissements de soins , des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités , de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux , des anesthésiques , des antibiotiques , des produits de

diagnostic , de contraste ou des produits radioactifs [19]. La figure ci-dessous représente les différentes sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.

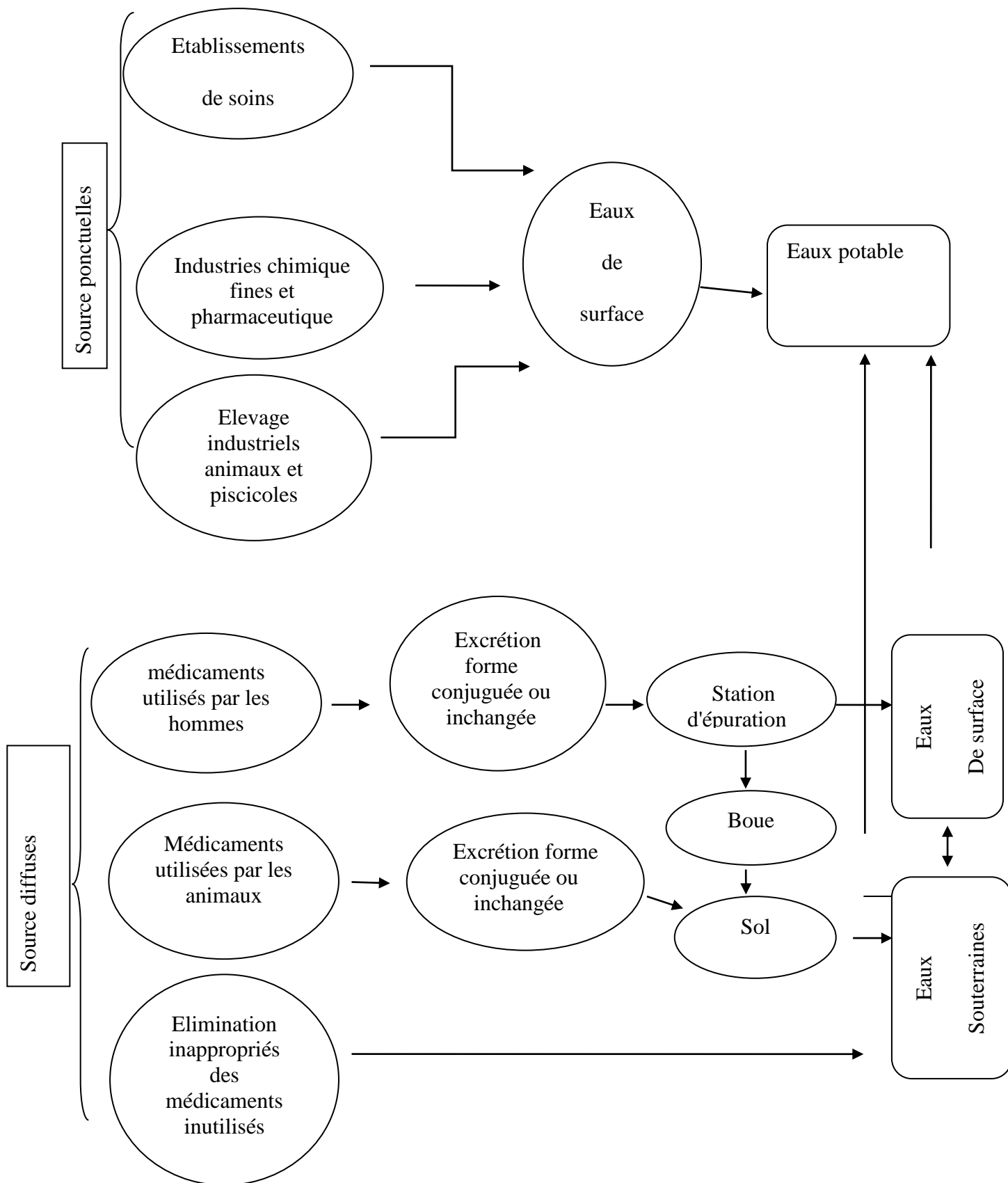


Figure 1: Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [20].

## 1.6 Toxicités de Diclofénac

D'une façon générale, la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer les organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables. Des études [21] ont montré que le Diclofénac cause des atteintes rénales chez les poissons comparables à celles observées chez l'homme et les mammifères. Pour des concentrations de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$ , le Diclofénac peut causer aussi une toxicité chronique chez les invertébrés, un retard d'éclosion chez les embryons des poissons zèbre et il est responsable aussi du déclin de populations de vautours au Pakistan, Inde, Bangladesh et au Népal en provoquant une insuffisance rénale car, selon les auteurs, il est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire.

## 1.7 Généralités sur les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) les plus efficaces sont ceux qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles OH. Lesquels ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels [18]. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces méthodes sont basées sur l'irradiation U.V. de l'eau à traiter, en présence d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ ), d'ozone ( $\text{O}_3/\text{U.V.}$ ) ou d'une combinaison des deux ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$ ) [22]. Les radicaux hydroxyles peuvent aussi être générés en présence d'un semi-conducteur par photo catalyse.

Le développement des POAs pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer d'avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des OH. Les radicaux libres  $\text{HO}_2^\cdot$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2$  sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faible que les radicaux hydroxyles [23]. Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants contenus dans l'eau, soit en sous-produits biodégradables, soit à la minéralisation. Ces radicaux présentent l'avantage de [24-28]:

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique ;
- Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- Être le plus rentable possible ;
- Être relativement simple à manipuler.

Parmi les techniques d'oxydations avancées, la photo catalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et émergents.

## 1.8 Different procédés d'oxydation

Selon la phase de la réaction (homogène ou hétérogène) et de la méthode employée pour la production des radicaux OH, les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- **Procédés d'oxydation homogène**

Les radicaux sont générés par une réaction chimique, fenton, ozone à pH élevé ou  $O_3/H_2O_2$ .

- **Photolyse homogène UV**

Ces procédés emploient la photolyse UV de  $H_2O_2$  et/ou  $O_3$  en solution homogène pour générer les radicaux OH ■

- **Photocatalyse hétérogène**

Une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur à large bande interdite tel que  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ , etc.

- **Radiolyse**

Des espèces OH, H, sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- $\gamma$ ) des solutions à traiter.

- **Procédés électrochimiques d'oxydation**

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

- **Procédés électriques et sono chimiques**

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

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

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

ce procédé.

### 1.9 Photocatalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène [29] implique la photo excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d'une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide.

Le processus de la photo catalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,

2 - Adsorption d'au moins d'un réactif,

3- Réactions en phase adsorbée ;

4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;

5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide [30,31].

### 1.10 Principe de la photocatalyse hétérogène

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Une fois le semi-conducteur excité, un électron (e-) passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant ainsi une lacune dans la bande de valence nommée trou positif (h+). Ces porteurs de charges peuvent soit se recombiner, soient se séparer pour réagir avec d'autres espèces présentes à la surface du photocatalyseur. Pour que ces réactions aient lieu, il faut que les photons incidents émettent principalement en UV (ou visible dans certain cas) une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur. Les trous positifs peuvent réagir avec les donneurs d'électron tels que l'eau et les anions OH<sup>-</sup> pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



Les électrons générés dans la bande de conduction sont susceptibles de réagir avec l'oxygène dissous pour produire les radicaux superoxydes O<sub>2</sub>.

●-. Ces radicaux peuvent ensuite évoluer pour donner des radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes revoir les points des oxydes:



Ce processus permet la production en continue des radicaux hydroxyles et super oxydes qui réagissent avec le polluant et entraînent sa dégradation. Sur la figure ci-dessous sont présentés les phénomènes pouvant se produire lors de la réaction photocatalytique [31].

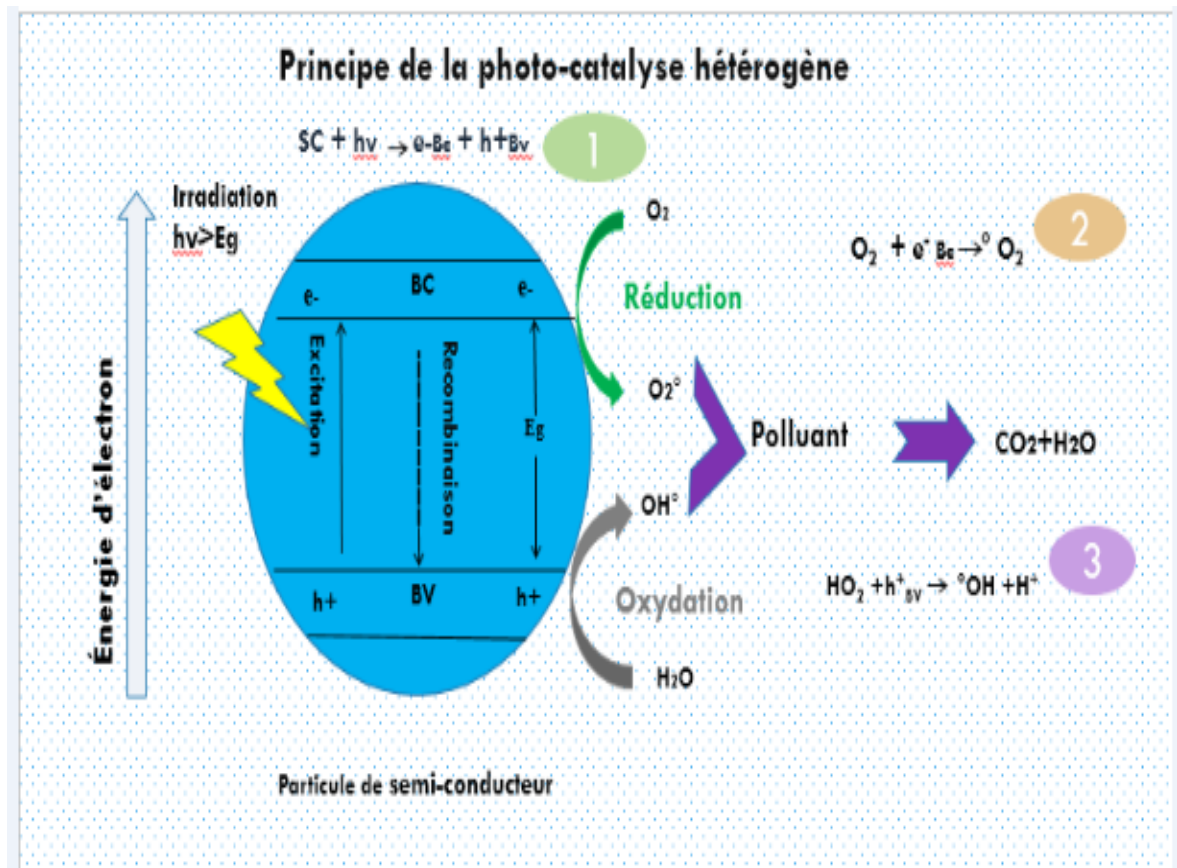


Figure 2: Mécanisme de dégradation photo catalytique [31]

Dans ces travaux [31], un nouveau type de semi-conducteurs a été utilisé pour la dégradation des produits pharmaceutiques présents dans le milieu aquatique en phase hétérogène : les oxychlorures de bismuth.

### 1.11 Factures influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la Photocatalyse hétérogène sont [32]



### **1.11.1 Influence de la concentration du catalyseur :**

La concentration optimale du catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo réacteur, pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photo catalytique de la réaction [32]

### **1.11.2 Concentration initiale du polluant :**

Le rendement de la réaction photo catalytique diminue avec augmentation de la concentration initiale. Une forte concentration entraîne un nombre croissant de molécules du polluant adsorbé à la surface diminuant ainsi la pénétration des photons ; ce qui décroît le rendement de la photo dégradation [33].

### **1.11.3 L'influence de pH :**

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée (positivement, négativement ou neutre). En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle point de charge zéro ou nulle ( $pH_{PZC}$ ) ou point isoélectrique (PIE) [34].

### **1.11.4 Influence du flux lumineux :**

La dégradation photo catalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. [35]

## **1.12 Oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc est quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». Ce corps blanc pulvérulent se nommait autrefois pour ses aspects floconneux et légers en latin pompholix, nihil album (blanc de rien des alchimistes), Lana philosophica (laine philosophique). Il était alors considéré comme un corps "infusible et fixe".

Au laboratoire, il peut s'obtenir par calcination de carbonate de zinc ou de nitrate de zinc, induisant un dégagement respectivement de dioxyde de carbone et de dioxyde d'azote, le dernier nettement plus explosif [36]. La figure ci-dessous représente sa structure.



Figure 3: Oxyde de zinc.

### 1.13 Oxyde de cuivre

L'oxyde cuivrique est utilisé comme pigment pour produire des lumières bleues en pyrotechnie. Il intervient dans la production de solutions de réactif de Schweitzer  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$ , utilisé notamment dans la fabrication de la viscose. Il trouve des applications comme matériau semi-conducteur de type  $p$  en raison de sa faible largeur de bande interdite (1,2 eV). Il est également utilisé comme abrasif en optique, et dans la fabrication de certaines électrodes. Il est parfois utilisé à la place de l'oxyde de fer dans la thermité pour en faire un explosif de faible puissance plutôt qu'un matériau incendiaire [37]. La figure ci-dessous représente sa structure.



Figure 4: Oxyde de cuivre



**2CHAPITRE 2**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

## **Introduction :**

Notre travail est basé sur élimination de Diclofinac de sodium à partir des solutions contaminées en utilisant le procédé Photocatalyse. Ce dernier est basé sur la dégradation du polluant en usant deux catalyseurs à savoir : ZnO et CuO à l'aide d'une chambre noir équipé par une lampe UV.

### **1.14 Réactifs**

Les réactifs utilisés durant notre étude sont regroupés dans le tableau 2.1.

Tableau 2: Réactifs chimiques

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté
Bromure de potassium	Kbr	SIGMA	99.55%
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	95-98%
Hydroxyde de sodium	NAOH	SPECILAB	99%
Acide chlorhydrique	HCl	Honeywell	37%

### **1.15 Catalyseur**

Dans cette présente étude, deux catalyseurs commerciaux ont été utilisés, relativement peu coûteux et non toxiques à savoir :

- L'oxyde de zinc (ZnO) fourni par Sigma Aldrich,
- L'oxyde de cuivre (CuO) fourni par Sigma Aldrich.

Les caractéristiques de ces deux catalyseurs sont regroupées dans le tableau 2.2 ci-dessous

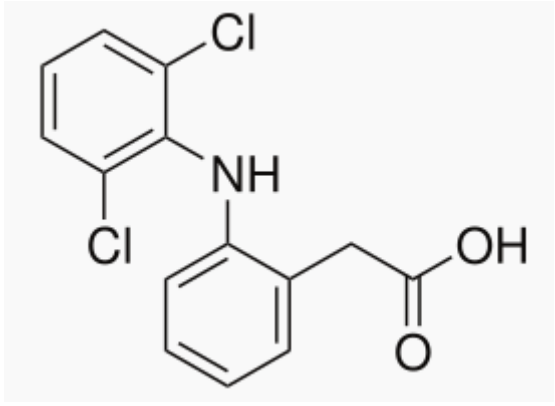
Tableau 3: Caractéristiques des catalyseurs [38].

Catalyseurs	ZnO	CuO
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
La densité g/Cm <sup>3</sup>	5.06	6.31
Masse volumique g/Cm <sup>3</sup>	5.6	6.315
Taille moyenne des particules (nm)	15	
Masse molaire (g/mol)	81,38	79.54
Température de fusion (°C)	1800 °C	1326°C
Bande interdite	3.37ev	1.2ev

### 1.16 .Polluant emergent utilisé

Le Diclofénac est une substance active anti-inflammatoire de la famille des non-stéroïdiens (AINS). Les caractéristiques générales de cette substance et de ses principaux dérivés sont présentées dans le tableau 2.3, ci-dessous (Commission Européenne, 2009 et Chemical Book2). A noter que les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques (pour combattre la fièvre) et anti-inflammatoires [39].

Tableau 4: Caractéristiques générales du Diclofénac [ 40].

Formule chimique de Diclofénac	
Formule brute	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Masse molaire (g /mole)	296,149±0,017g/mole C 56,78 %,

	H 3,74 %, Cl 23,94 %, N 4,73 %, O 10,8 %,
Solubilité dans l'eau à 25 °	2,37 mg·L <sup>-1</sup>
Apparence	Solide

#### 2.4. Préparation des solutions contaminées

Le Diclofénac de sodium est fourni par Sidal où nous avons préparé une solution mère de 1g/L ensuite plusieurs dilutions ont été faites afin d'obtenir des solutions filles de différentes concentrations à savoir 2,4,6 et 8 mg/L. Ces solutions ont été utilisées pour la réalisation de la courbe d'étalonnage en faisant un balayage à l'aide d'un spectrophotomètre UV –visible et ensuite la détermination des conditions optimales pour l'élimination du Diclofénac de sodium à l'aide de la photocatalyse en usant deux de catalyseurs.

#### 2.5. Quantification de Diclofénac de sodium dans les solutions préparées

La concentration résiduelle de polluants a été estimée par un spectrophotomètre UV-visible de la marque SHIMADZU UV-1700 PHARMASPEC. Une cellule en quartz de 10 mm d'épaisseur a été utilisée. Un balayage de longueurs d'ondes a été effectué pour la solution de 10 mg/L de Diclofénac à  $\lambda_{max} = 275$  nm.

Les tableaux ci-dessous représentent la variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour le Diclofénac afin de réaliser la courbe d'étalonnage.

Tableau 5: Absorbances pour la courbe d'étalonnage

C (mg/L)	0	2	4	6	8
A	0	0.103	0.194	0.285	0.338

#### 2.6. Dispositif utilisé pour la Photocatalyse

Nous avons utilisé un réacteur en pyrex fonctionnant en batch, d'une capacité de 200mL sous agitateur magnétique, le rayonnement est assuré par une lampe Ultraviolet fixé de façon horizontale à notre réacteur et d'une distance de 10 cm, la lampe est de marque TMZ U5-Y20 d'une puissance de 20W / 50 hrtz qui fournit une longueur d'onde de 365nm. Les figures ci-dessous représentent les dispositifs expérimental.

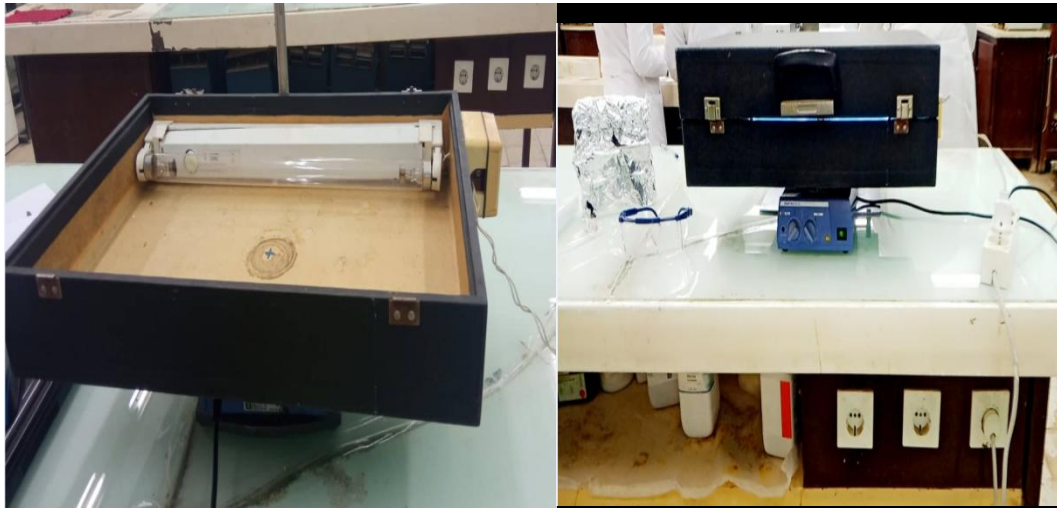


Figure 5: Dispositif expérimental.

## 2.7 Caractérisation des catalyseurs étudiés

### 2.7.1. Détermination du pH isoélectrique (pHpzc)

Le pH de charge nulle (pHpzc) du polluant Diclofénac de sodium a été effectué à l'aide de deux méthodes en commençant par la méthode de Cerovic [42] qui a été utilisée pour la détermination du pH pzc du CuO comme suit :

Des volumes de 20 ml d'une solution de NaOH (0.1 M) sont introduits dans des béchers. Le pH(initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH variant de 2 à 12 par ajout de HCl dilué ou de NaOH dilué pour éviter l'effet du volume. Une masse de 0.1 g du catalyseur (ZnO/CuO) est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixé. Ce dernier est soumis à une agitation magnétique ( $250 \text{ trs.mn}^{-1}$ ) durant 24 heures à  $20^\circ\text{C}$ . L'agitateur utilisé est un agitateur chauffant multiposte de type « Multi Mix-Cloup ». Le pH (final) de chaque solution est mesuré après ce temps d'agitation. Le tracé du graphe pH(final) en fonction du pH(initial) nous permet de déterminer le pHpzc qui correspond au point où la courbe qui donne  $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$  [41].

Pour la détermination du pHpzc pour l'oxyde de zinc une autre méthode a été utilisée comme suit :

#### Mode opératoire

Nous avons prélevé 100 mL d'eau distillée dans un bécher puis ajouter une masse (0.5 g) de l'oxyde de zinc. La solution obtenue est **S1** après on a rempli la burette par la solution HCl (0,01M) pour déterminer le pH initial de la solution **S1**. Ensuite un dosage de la solution **S1** goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HCl (0,01M) et noter la



variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH [42].

### 2.7.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge (FTIR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). L'appareil qui a été utilisé au cours de cette étude est de marque FTIR-8900 SHIMADZU. L'échantillon a été mélangé avec du bromure de potassium (KBr), ensuite presser sous forme de pastille [43].

### 2.8. Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photo catalytique de Diclofénac

La dégradation photo catalytique des composés peut être modélisée par une cinétique de premier ordre. Dans cette étude, l'ordre cinétique de la dégradation photocatalytique de Diclofénac de sodium été étudié en appliquant l'équation ci-dessous :

$$V = -\frac{dc}{t} = k_{app}C$$

Où

V: vitesse de dégradation photo catalytique (mg/l min)

Kapp : constante apparente de dégradation (min<sup>-1</sup>)

C : concentration en solution de polluant (mg/l)

t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C=C0 quand t=0) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = K_{app}t$$



**2 CHAPITRE 3 :**  
**RESULTATS ET DISCUSSIO**

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors de notre étude sur la photocatalyse de polluants pharmaceutiques émergents à savoir le Diclofénac de sodium en présence d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre a été rapportée et cela par le traitement des solutions contaminées. L'influence de plusieurs facteurs a été effectuée à savoir : la cinétique de la photo dégradation, la concentration initiale de polluant, la masse de catalyseur et l'effet de pH de la solution préparée sur le rendement de la photo dégradation.

### 3.1 Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination de la concentration du polluant a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV/Visible, la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du Diclofinac est de 275 nm. Toutes les solutions étudiées sont soumises à des séparations solide/liquide. La figure 3.1 montre le spectre UV de polluant étudié.

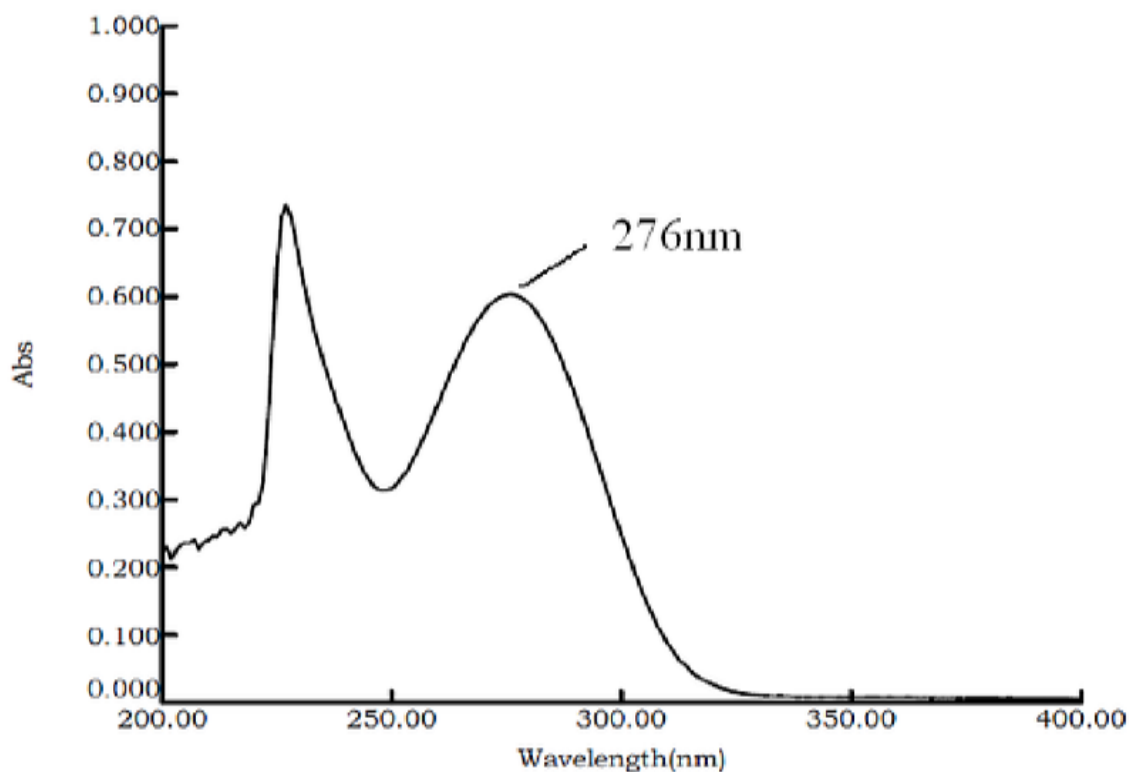


Figure 6: Spectre Uv de Diclofenac sodium.

## 2.1 Caractérisation des catalyseurs

### 2.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La figure ci-dessous représente le spectre FTIR de l'oxyde de zinc.

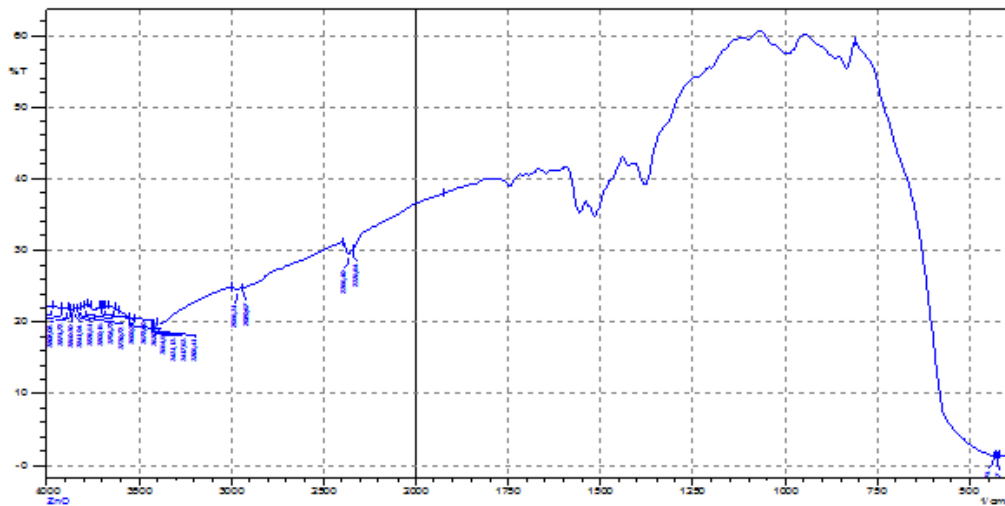


Figure 7: Spectre FTIR de ZnO

A partir de la figure qui représente le spectre FTIR du ZnO, il a été signalé que la bande relativement large à  $3426\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H de  $\text{H}_2\text{O}$  et celles à  $2362$  et à  $2372\text{ cm}^{-1}$  sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-O. La bande à  $460\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la liaison ZnO dans le réseau de ZnO [ 44].

La figure 3.3 ci-dessous représente le spectre FTIR de l'oxyde de cuivre.

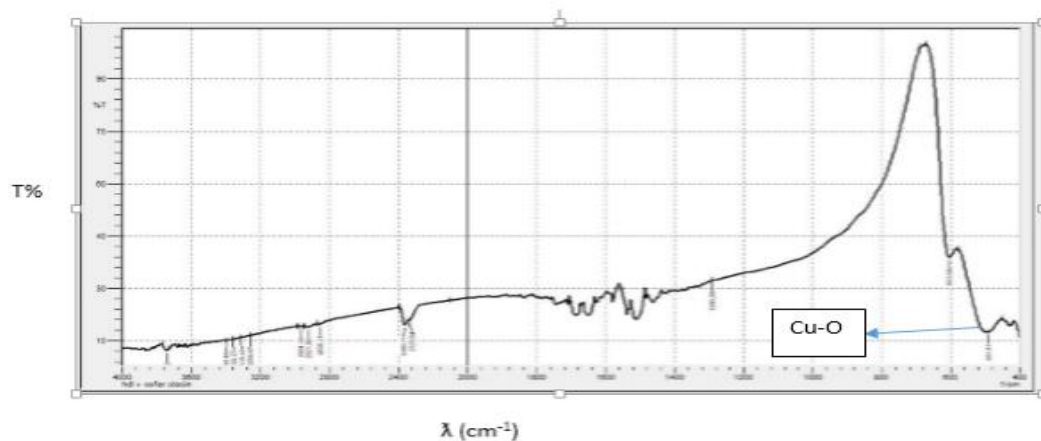


Figure 8: Spectre FTIR de CuO

Le pic localisé à  $550\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode vibrationnel de Cu-O. Ce résultat a été aussi prouvé par les travaux de [45][46].

A la lumière des résultats trouvés par FTIR, nous pouvons dire que le produit utilisé au cours de cette étude est conforme à la structure de l'oxyde de cuivre.

## 2.2 Détermination du pH<sub>pzc</sub>

### 2.2.1 .Pour l'oxyde de cuivre CuO

La figure ci-dessous représente les résultats obtenus afin de déterminer le pH<sub>pzc</sub> pour le catalyseur CuO. Le tableau 3.1 englobe les différentes valeurs de pH trouvés.

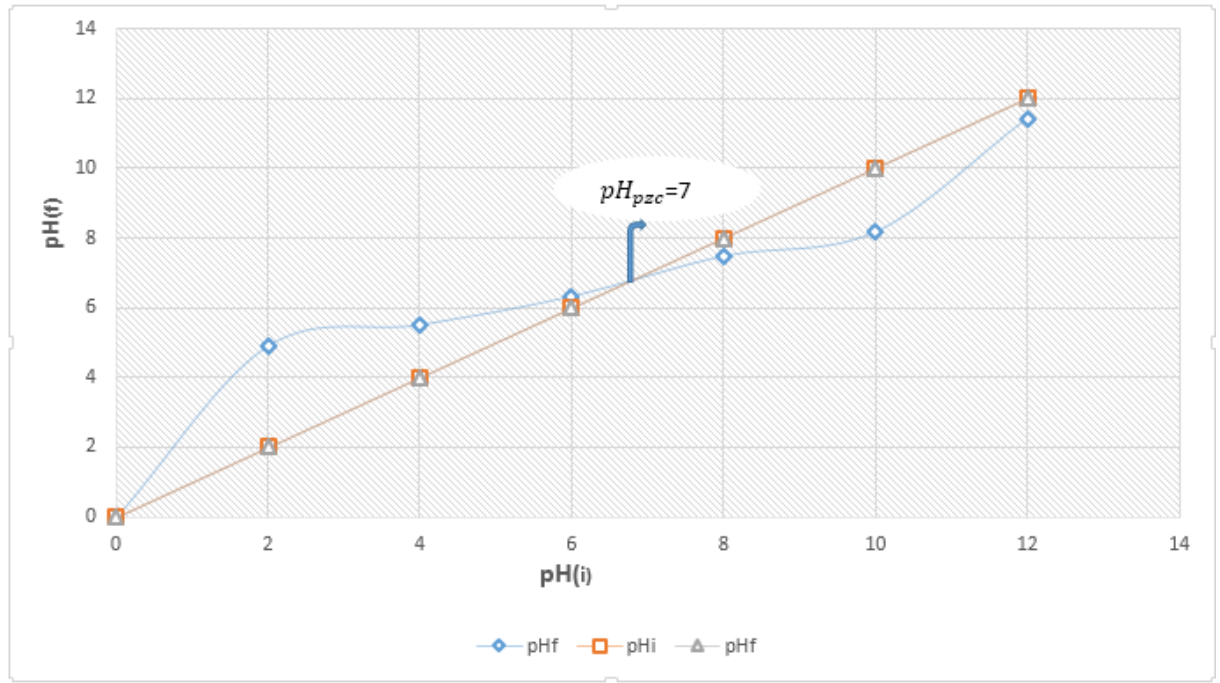


Figure 9: Détermination du pH<sub>pzc</sub> de l'oxyde de cuivre.

Il a été remarqué à partir de la figure ci-dessus que la valeur de pH<sub>pzc</sub> pour le catalyseur CuO est de 6.8 ce qui implique que la surface de ce dernier est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 6,8 est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à cette valeur .

### Détermination du pH<sub>pzc</sub> pour l'oxyde de zinc

La figure suivante représente la variation de la charge Q en fonction de pH où les résultats obtenus indique que l'intersection ente les deux axes traduit l'obtention de la value de pH<sub>pzc</sub>.

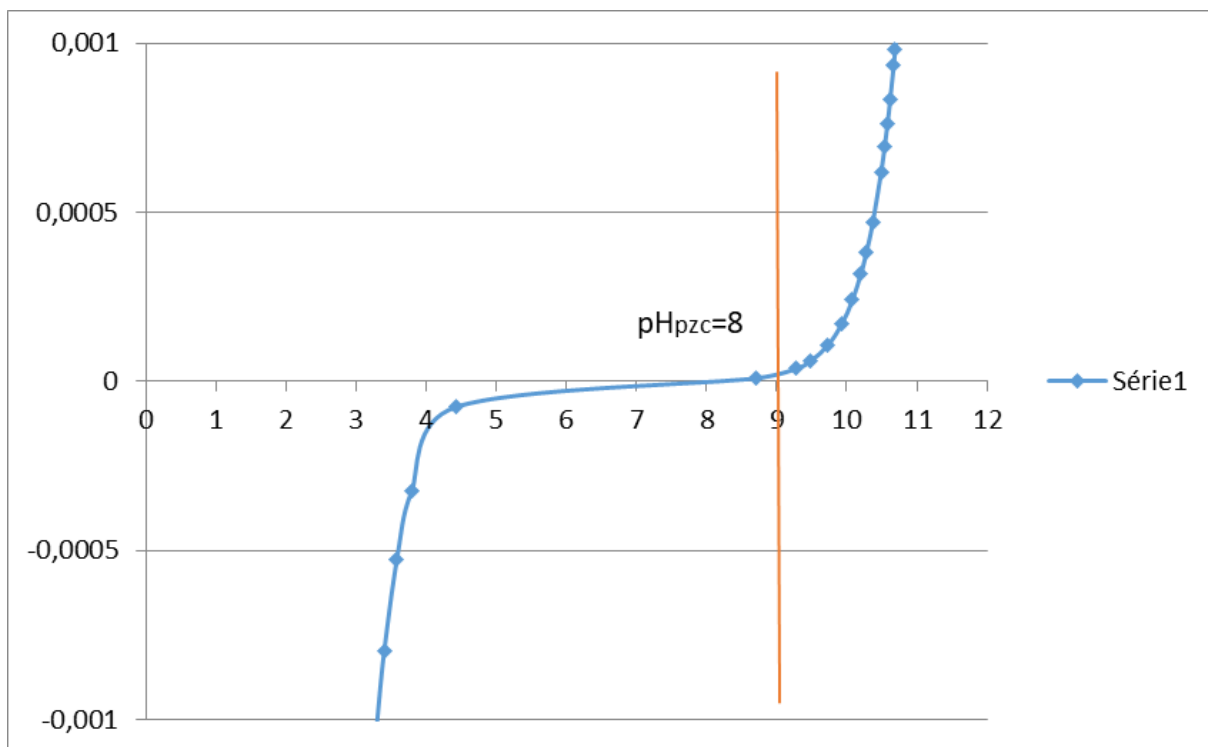


Figure 10: pH<sub>pzc</sub> du l'oxyde de zinc

Nous remarquons sur la figure que la valeur de pH<sub>pzc</sub> est comprise entre [7-8,8]. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 7 est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8.8.

### 2.3 .Caractérisation de Diclofénac de sodium par FTIR

Le Diclofénac utilisé pour la réalisation de cette étudié a été caractérisé par FTIR où la figure ci dessous represent son spectre.

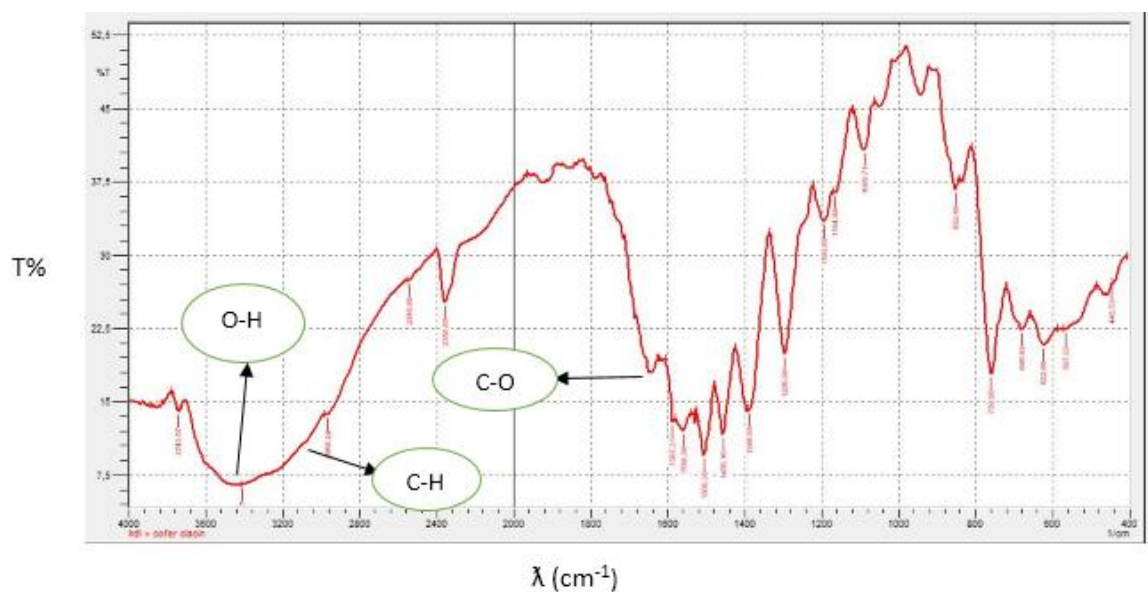


Figure 11: Spectre FTIR de Diclofénac de sodium

Le spectre de Diclof2nac de sodium étudié dans ce travail est présenté sur la figure 3.6. Où les bandes caractéristiques sont comme suit:

3200cm<sup>-1</sup> et 3800cm<sup>-1</sup>: bande caractéristiques des vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement O-H,

3000 cm<sup>-1</sup>: bande caractéristiques de la vibration du groupement C-H,

1620 cm<sup>-1</sup> : bande caractéristique des vibrations du groupement C-O,

A la lumière des résultats trouvés par FTIR, nous pouvons dire que le produit utilisé au cours de cette étude est conforme à la structure de Diclofénac de sodium.

### 2.3.1 Photolyse

Des essais préliminaires ont été effectués pour voir la décomposition de Diclofénac sous lumière UV en l'absence du catalyseur. Afin d'étudier la décomposition des polluants par photolyse directe, une solution de concentration de 10 mg/L de Diclofénac a été soumise au rayons UV dans le réacteur photovoltaïque. La figure ci-dessous représente le rendement de dégradation en fonction de temps. Analysant la figure, il a été remarqué que le rendement de dégradation est faible de l'ode de 30% sans l'utilisation de catalyseur d'où la présence de catalyseur est indispensable.

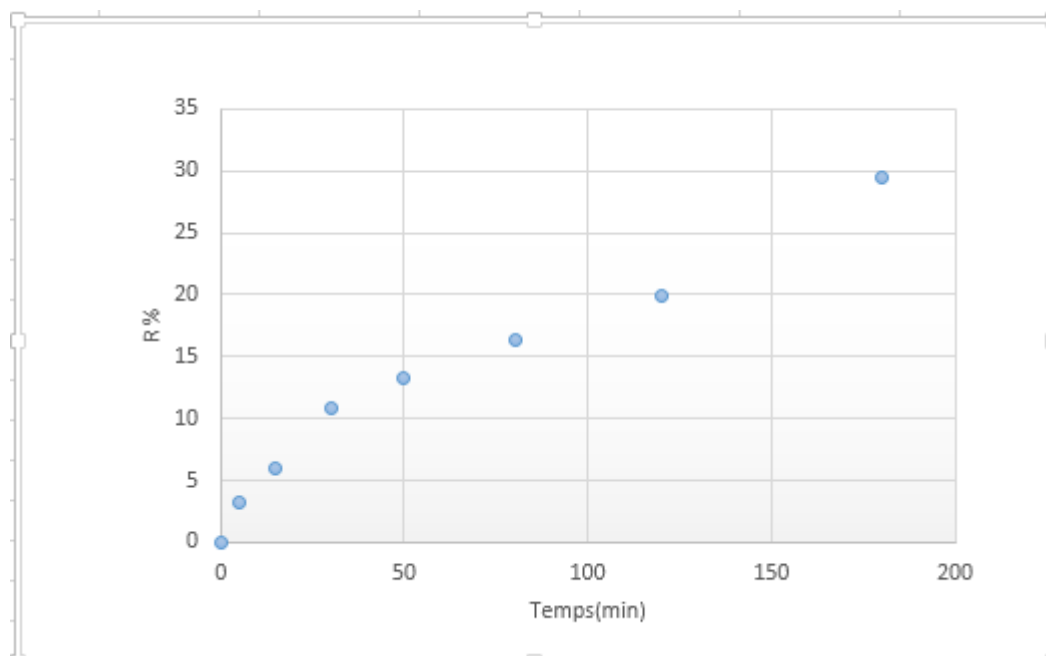


Figure 12: Photolyse du Diclofénac,

[dic] = 10mg.L<sup>-1</sup>, pH =6.85.



## **2.4 Etude de la photo dégradation de Diclofénac de sodium**

Les polluants émergents présents dans différents compartiments environnementaux sont des dangereux produits et sans réglementation à nos jours. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photo catalytique d'un polluant qui se trouve dans les rejets pharmaceutique à savoir le Diclofénac de sodium. Dans cette partie, nous présentons les résultats de la dégradation du Diclofénac de sodium par Photocatalyse hétérogène en présence de l'oxyde de zinc(ZnO) et l'oxyde de cuivre (CuO).Ce traitement photo catalytique est mis en œuvre sous des irradiations de la lumière Ultraviolette provenant d'une lampe de 24W. Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la photo dégradation dans le but de déterminer les conditions optimales. A cet effet, nous nous sommes intéressés à l'effet de quelques paramètres à savoir :

- La cinétique de la photodégradation,
- La masse de catalyseur,
- La concentration,
- Le pH de la solution,
- Détermination de l'ordre de la réaction de photo dégradation.

### **2.4.1 . Effet de masse de ZnO et CuO sur la photo dégradation du polluant**

Effet de la masse de catalyseur (ZnO) sur la photo catalyse du polluant Diclofénac en utilisant des quantités allant de 0,1 g à 1 g de masse de catalyseur est montré sur la figure ci dessous. Les expériences ont été réalisées avec une solution 10 mg/L de de Diclofénac de sodium.

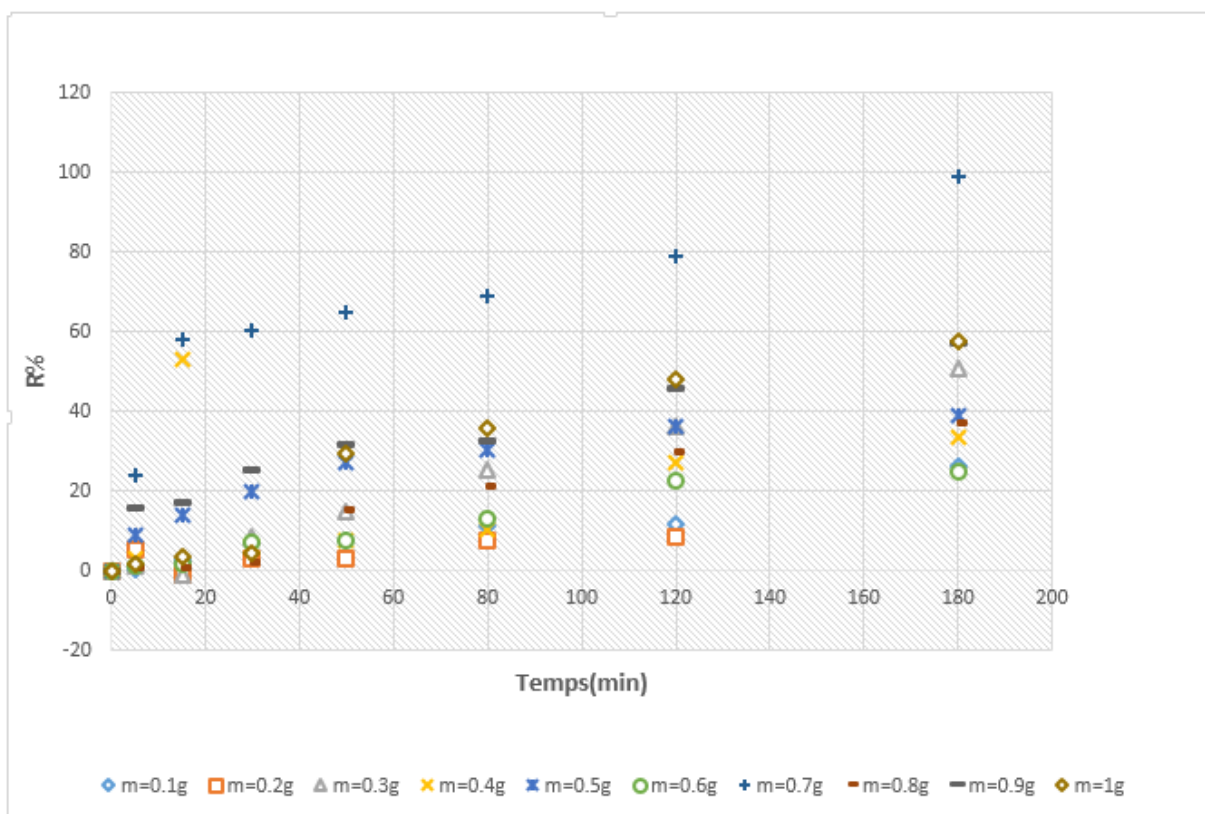


Figure 13: Evolution du rendement de photo dégradation de Diclofénac pour différents

Les résultats représentés sur la figure montre que les taux de dégradation de Diclofénac de sodium par ZnO à des masses différentes sont très importants et peuvent atteindre la valeur de 88% d'élimination à  $t = 210$  min pour une masse de catalyseur (0,7g). Cependant, la figure 3.9 montre que le rendement de photodégradation de Diclofénac en utilisant le CuO atteint un rendement de 33 % à  $t = 210$  min, pour une masse de catalyseur (0,6 g).

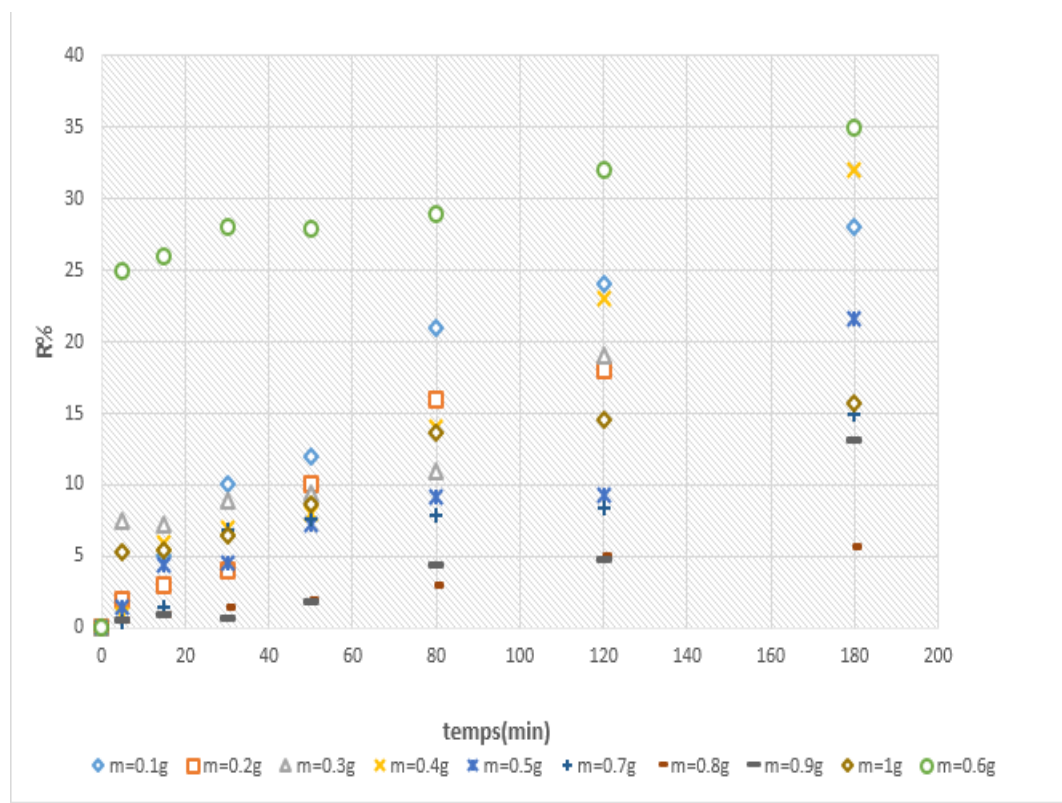


Figure 14: Evolution du rendement de photo dégradation Diclofénac pour différents masse de CuO, [dic]=10mg/L.

Une augmentation de la masse en catalyseur favorise en général l'absorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation du taux de dégradation. Toutefois une grande quantité affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation [47].

#### 2.4.2 . Effet de pH de la solution sur la photo dégradation

Le pH de la solution est un paramètre très important dans le cas des réactions photo catalytiques qui se produisent à la surface des particules semi-conducteur. La dégradation de diclofénac par le ZnO et CuO selon différentes valeurs initiales de pH des solutions qui varie 2 à 10 mg/L est donnée sur les figures suivantes:

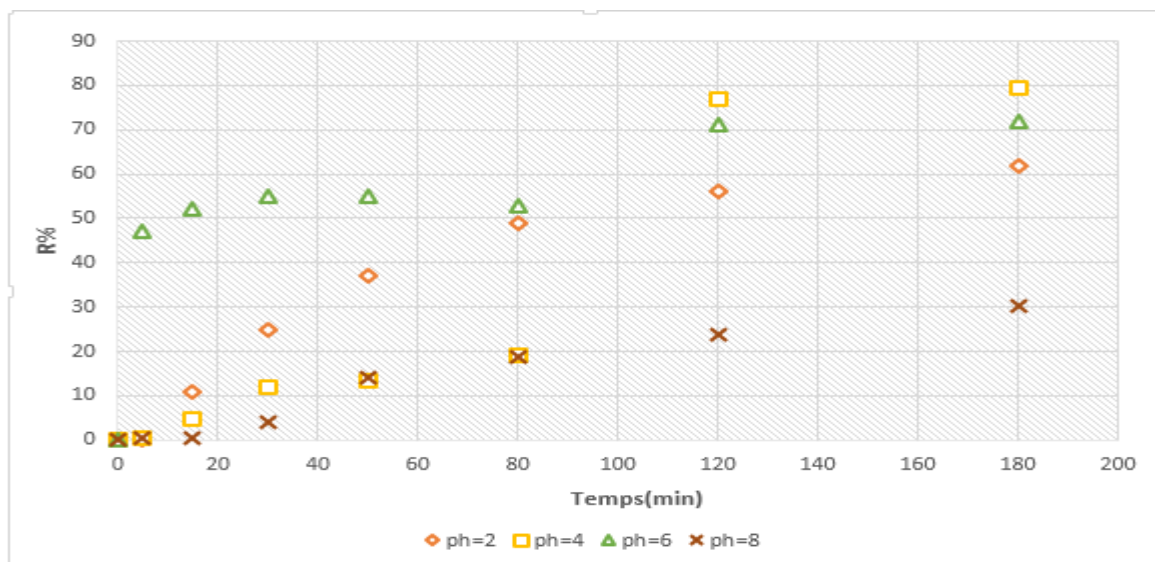


Figure 15: Evolution du rendement de photo dégradation de Diclofénac à différentes valeurs de pH en fonction de temps ([dic]=10mg/L ; m(ZnO)=0,7g)

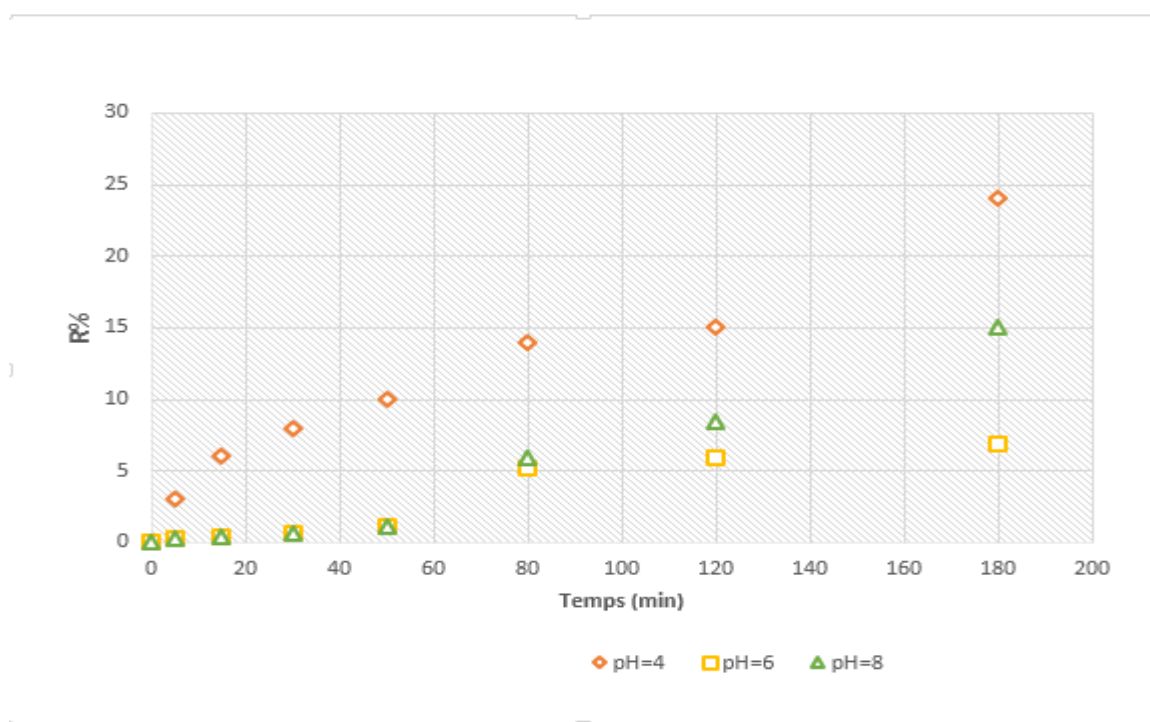


Figure 16: Evolution du rendement de photo dégradation de diclofénac à différentes valeurs de pH en fonction de temps ([dic]=10mg/l ; m(Cuo)=0.6g) .

La dégradation de diclofénac varie en fonction du pH. Il a été remarqué une augmentation du rendement à pH=4 pour le polluant. Le milieu réactionnel est caractérisé par une teneur élevée en ion OH-hydroxyle. Ces ions peuvent se transformer en radicaux OH<sup>•</sup> et participer à la Photocatalyse. Pour un pH neutre, Diclofénac de sodium se trouve

principalement sous sa forme ionique, plus réactive que la forme moléculaire. Les travaux de [48] sur la décomposition photo catalytique de Diclofénac de sodium sur divers catalyseurs sont en accord avec nos résultats.

### 2.4.3 Effet de la concentration du polluant

Les variations de concentration de Diclofénac de 2 à 10 mg/L à un pH égal à 4 et une quantité de catalyseur utilisée est constante de l'ordre de 0,6g de CuO et 0,7g pour le ZnO. Il a été clairement remarqué que la décomposition du polluant Diclofénac est nettement meilleure lorsque la concentration initiale du polluant diminue. Les figures ci-dessous représente l'effet de la concentration initiale du polluant sur sa photo dégradation.

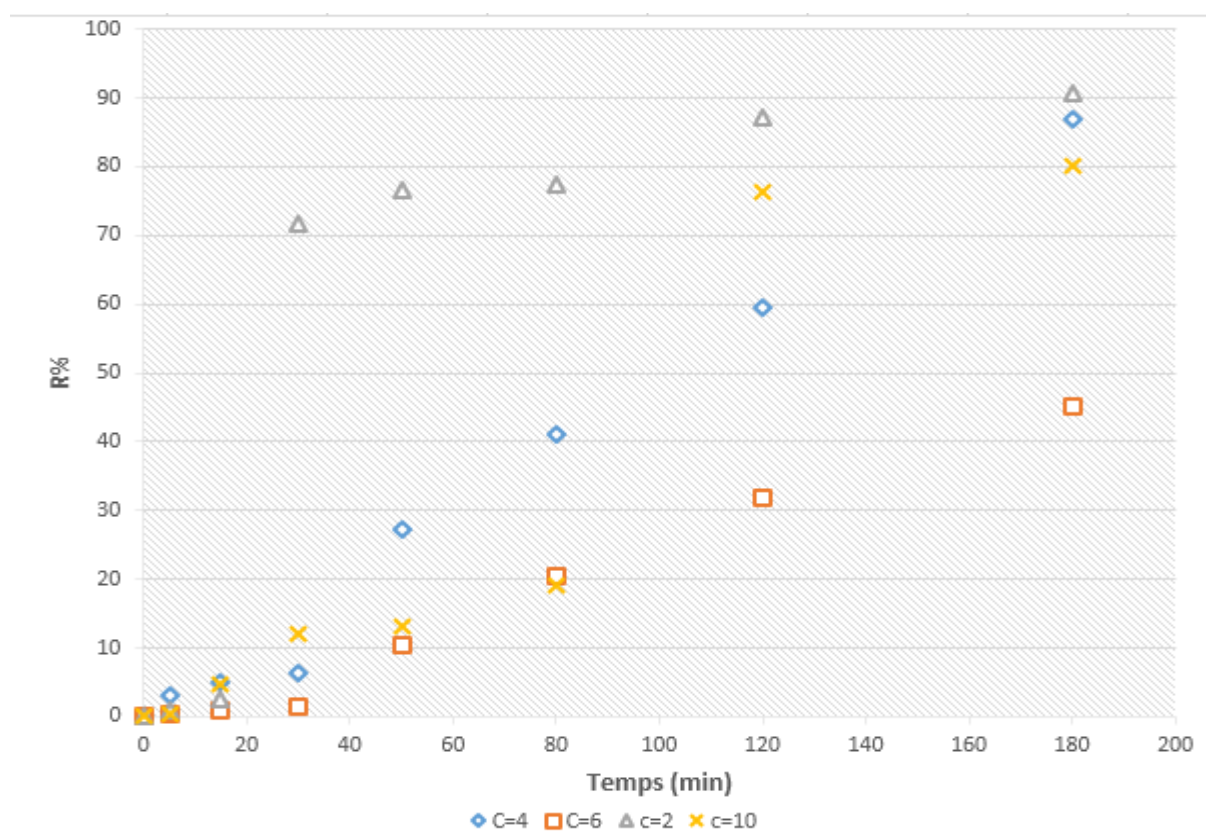


Figure 17: Evolution du rendement de photo dégradation de Diclofénac pour différentes valeurs de concentration (pH=4; (ZnO) = 0.7g)

Ces résultats peuvent être interprétés comme suit : une concentration plus élevée conduit à un nombre plus élevé de particules polluantes adsorbées en surface et occupant ainsi les sites actifs du catalyseur, ce qui ralentit la génération des espèces actives responsables de la photo réaction. De plus, la solution concentrée forme un écran qui nuit à la pénétration de la lumière, contrairement aux concentrations plus faibles [49]. Nos résultats sont en accord

avec ceux rapportés par Sakthivel et al [50].

#### 2.4.4 .Cinétique de la photo dégradation :

Afin d’avoir une idée sur la cinétique de la réaction de photo dégradation de Diclofénac de sodium à partir des solutions contaminées, une étude de détermination de l’ordre de la réaction a été réalisée. Les équations sont bien mentionnées dans le chapitre 2.

##### Pour ZnO:

La figure ci-dessous montre le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour le diclofénac de sodium.

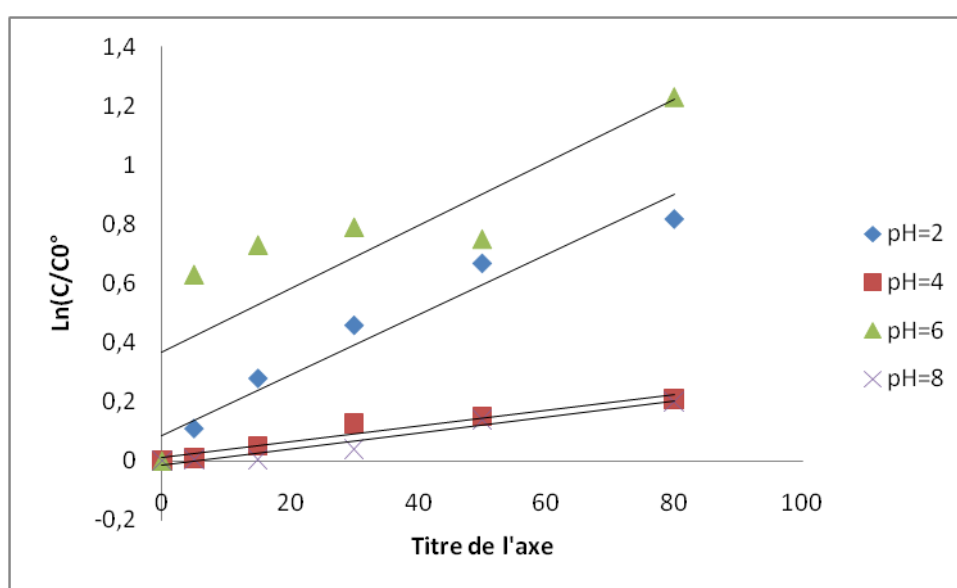


Figure 18: Variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour le Diclofénac .

La variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$  comme la montre la figure ci-dessus. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (2-8) sont les suivantes : 0,010 ; 0,002 ; 0,010 ; 0,002 ( $\text{min}^{-1}$ ). Le tableau ci-dessous englobe les valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction et taux de dégradation pour le Diclofénac en utilisant le catalyseur ZnO.

Tableau 6: Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour Diclofénac en utilisant le ZnO.

pH	2	4	6	8
R(%)	46	77	60	29
K (min <sup>-1</sup> )	0.010	0.002	0.010	0.002
R <sup>2</sup>	0.947	0.947	0.678	0.952

**Pour CuO:**

La figure ci-dessous montre le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour le Diclofénac de sodium en utilisant l'oxyde de cuivre.

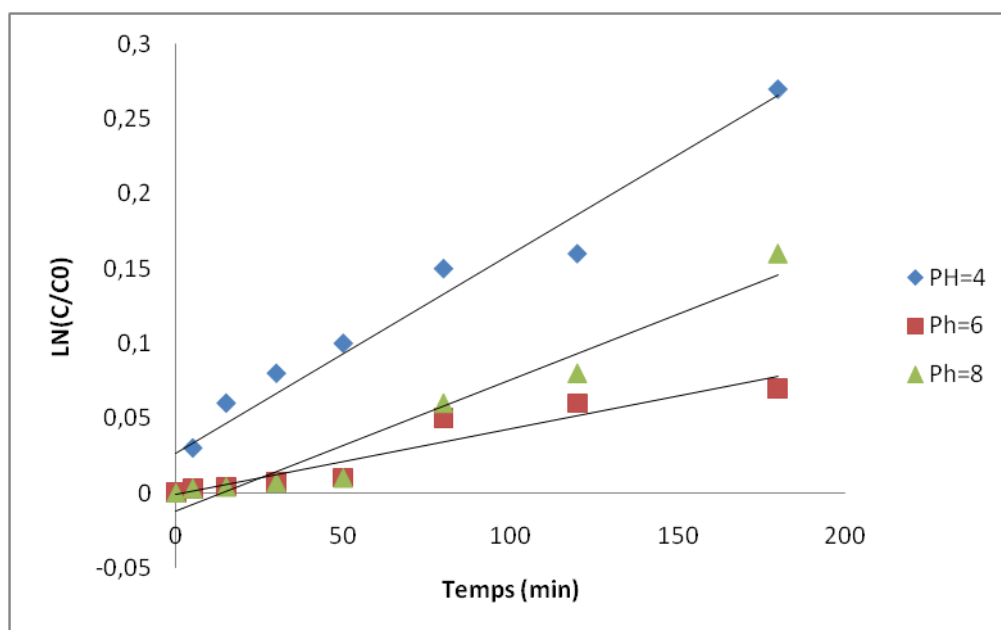


Figure 19: Variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour Diclofénac .

La variation de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . La figure ci-dessus illustre l'évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (4 - 6- 8 ) sont les suivantes : 0,001 ; 0 ; 0, (min<sup>-1</sup>). Le tableau ci dessous renferme les valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour le Diclofénac en utilisant l'oxyde de cuivre.

Tableau 7: Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour le Diclofénac en utilisant le CuO

pH	4	6	8
R(%)	23	6,63	14,08
K (min <sup>-1</sup> )	0,001	0	0
R <sup>2</sup>	0,958	0,949	0,909

Analysant les résultats trouvés, il est remarqué que le coefficient de corrélation de la courbe de tendance linéaire trouvé pour le modèle proposé d'une réaction d'ordre 1 varie pour la réaction de photo dégradation de Diclofénac en utilisant le ZnO de 0,947 pour les deux valeurs de pH 2 et 4. Cependant celui pour cette même réaction en utilisant l'oxyde de cuivre est de 0,958, 0,949 pour les valeurs de pH égal à 2 et 4 respectivement. De ce fait, on peut dire que la réaction de photo dégradation de Diclofénac de sodium est d'ordre 1.



# **CONCLUSION**

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été consacrée à l'élimination des polluants émergents de type pharmaceutiques par photo dégradation. Bien que la quantité de ces substances rejetées dans l'environnement soit faible, leurs accumulations constituent un risque potentiel pour l'homme, la faune et la flore à long terme.

Notre travail est basé sur l'utilisation de la photo dégradation pour l'élimination des polluants émergents, plusieurs essais de réaction photo dégradation ont été réalisés en prenant en compte l'influence de plusieurs paramètres opératoires à savoir : le temps de contact, la concentration initiale du polluant en solution, la masse du catalyseur, le pH initial de la solution et la détermination de l'ordre de la réaction de photo dégradation. Afin de bien mener cette étude deux catalyseurs ont été testés sur la photo dégradation du Diclofénac de sodium en mettant en œuvre l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre. Les résultats obtenus lors de notre présente étude, nous a permis de constater les points suivants :

- Une masse de 0,7 g de ZnO , pH égal à 4 et une concentration de 2mg/L a donné un rendement de 88% pour un temps de 210 min.
- Une masse de 0,6 CuO, un pH égal 4, a donné un rendement de 23% pour un temps de 210 min,
- L'ordre de la réaction de la photo dégradation du Diclofénac de sodium à partir des solutions contaminées a été estimé de l'ordre 1 avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,94 et cela pour les deux catalyseurs à savoir le ZnO et le CuO.

En perspective de cette étude, on peut citer:

- Approfondir la caractérisation des produits utilisés au cours de cette étude à savoir le Diclofénac de sodium par d'autres techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), mesure de la surface spécifique par BET et cela pour confirmer que sa structure est conforme au Diclofénac de sodium,
- Compléter l'étude de photo dégradation en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de température, l'agitation,
- Compléter cette étude par d'autres types de catalyseurs en utilisant des bio catalyseurs,

- Confirmer l'ordre de la réaction de la photodégradation trouvé au cours de ce travail par d'autres études en mettant en évidence d'autres propositions pour l'ordre à savoir : l'ordre 0 et 2.

## Références

- [ 1 ] N.YEDDOU-MEZENNER « élimination d'un polluant émergent par photocatalyse sur un oxyde semi\_conducteur », mémoire de magister université usthb (2016).
- [2 ] M. Mboul. « Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire », Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers, (2012).
- [3] N. Boukhalfa, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac », Mémoire de Magister, Université de Sétif, (2014).
- [4] N. Bensacia « Fonctionnalisation du polyacryl amide/acide polyacrylique par hydroquinone/ tétrahydroxybenzène. Etude pH-métrique et adsorption métallique », Thèse de Doctorat, Université de Blida 1, (2013).
- [5] I. Aroun, N.Bensacia, K. Seffah, S. benyahia, "Kinetic and Equilibrium Studies of Salicylic acid Adsorption from Contaminated Water by (Alginate/ Chitosan/ Cobalt ferrite) Nanocomposites". Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 5 (3) 2019 1055-1061.
- [6] D. Barcelo "Emerging pollutants in water analysis. Trends in Analytical Chemistry , Vol. 22, No. 10, (2003).
- [7] p. Kar, K. Shukla, p. Jain, G. Sathiyam , K. Gupta « Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review ». Journal of Nano Materials Science. No 3. 25–4. (2021)
- [8] M. Guittafi , R. Sadok » adsorption des polluants émergents pharmaceutiques sur les écorces de moringaoleifera », mémoire de master, université de Blida 1, 2021.
- [9] Groupe SUEZ « Traitement des micropolluants ». France, (2010).
- [10] D. Barcelo "Emerging pollutants in water analysis. Trends in Analytical Chemistry , Vol. 22, No. 10, (2003).
- [11] : D. Ballerini « pollution et dépollution des nappes des eaux souterraines ». D.E.S.S. qualité et gestion de l'eau, (14 décembre 2002).
- [12] : A. Feraud « Détection des polluants émergents dans l'eau : état des lieux ». Biotechnologie de l'Eau, (Janvier 2009). 04–14.
- [13] : A. Berlioz-Barbier « Développement de méthodologies innovantes basées sur la nano-chromatographie couplée à la spectrométrie de masse pour l'étude de la bioaccumulation et de la biotransformation de polluants émergents chez des invertébrés aquatiques d'eau douce ». Thèse de doctorat, Université de Lyon, (09 décembre 2015).

- [14] V. Lecomte « Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ? ». Ecotoxicologies.fr, (07 Janvier 2013).
- [15] eau france . [En ligne] 10 06 2022. <https://www.eaufrance.fr/les-impacts-de-la-pollution-de-leau#:~:text=Des%20effets%20toxiques%20sur%20les,sa%20survie%20ou%20sa%20sant%C3%A9..>
- [16] S. kefkaf, k. Yahiaoui « Valorisation des procédés d'oxydation avancée. Application du procédé Photo-Fenton pour l'élimination des polluants émergents », mémoire de master, Université de Blida 1, 2020
- [17] H. Rahim ; M. Otmani, « Elimination Photo-Catalytique Des Polluants Emergents A Partir D'un Effluent Pharmaceutique En Milieux Heterogene » mémoire de master, université de Blida 1, 2021.
- [18] R. Meribout « Dégradation de produits pharmaceutiques photoinduite par les oxychlorures de bismuth et par les ions persulfate dans le compartiment aquatique : Action de AgCl et Bi<sub>2</sub>MOO<sub>6</sub> sur l'efficacité de BioCl et activation des ions persulfate par le fer(II) », thèse de Doctorat, Université Des Freres Mentouri-Constantine, 2016
- [19] H.D. Burrows, M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken, « Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides ». Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology 67 (2002) 71–108.
- [20] C. Zwiernerm and F. H. Frimmel « Oxidative treatment of pharmaceuticals in water », Water Research. V. 34,6, (2000), 1881-1885.
- [21] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J-F. Blais « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires ». Revue des Sciences de l'Eau, 22(4)(2009) 535-564.
- [22] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> radicals in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry, 14 (1985), 1041-1100
- [23] C.A. Murray, S.A. Parsons « Removal of NOM from drinking water : Fenton's and photo-Fenton's processes ». Chemosphere, 54 (2004) 1017-1023.
- [24] M.A. Oturan « An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated Hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D » Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 477-478.
- [25] D.N. Silva, P.J. Zagatto, R. Guardani, C.A. Nascimento « Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent. Brazilian Archives of Biology and Technology », 48 (2005) 257-265.

- [26] M.A. Oturan, J. Pinson « Hydroxylation by electrochemically generated  $\cdot\text{OH}$  radicals. Mono- and polyhydroxylation of Benzoic acid : products and isomers' distribution ». *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 13948-13954.
- [27] E. Brillas, R. Sauleda, J. Casado « Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and Peroxi-coagulation processes ». *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 759-765.
- [ 2 8 ] N.Yeddou-mezenner « Elimination d'un polluant émergent par photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur », mémoire de magister université usthb (2016)
- [29] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, (1999)pp. 115–129.
- [30] 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 de Lyon,
- [31] .S.Kafkaf, K.Yahyaoui , » Valorisation des procédés d'oxydation avancée. Application du procédé Photo-fenton pour l'élimination des polluants émergents », mémoire de master , université de Blida 1, 2020.
- [32] Helali Sihem ( application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV \_A/UV \_B) thèse de doctorat . Le 17 décembre 2012.
- [33] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, et V. Singh, « Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor », *Dyes and Pigments*, vol. 68, n° 1, p. 53-60, janv. 2006.
- [34] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [35] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129
- [36] Oxyde De Zinc Fiche de sécurité de programme internationale sur la sécurité de substance chimique [archive] consultée 2009.
- [37] dans la base de données Hazardous Substances Data Bank, consulté le 5 août 2011
- [38] : Fouachene ; Etude de la dégradation d'un polluant Pharmaceutique

- (AMOXICILINE) par des procédés oxydation avancé ; mémoire de Master ;2014
- [39] : Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac, 57 p.(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>) ;
- [40] : Données technico- économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac, 57 p.(<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>) ;
- [41] H.NOURI « Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Depollution Des Eaux, Thèse de Doctorat, Universite M'hamed Bougara-Boumerdes, 2015.
- [42] A. Bhatnagar, A.K. Minocha, M. Sillanpaa, *Biochem. Eng. J.* 48 (2010) 181.
- [43]I. Arslan-Alaton, G. Tureli, and T. Olmez-Hanci, "Treatment of azo dye productionwastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization byresponse surface methodology," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 202, no. 2–3,pp. 142–153, Feb. 2
- [44]S.Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl 3 solutions". *Materials Letters* (2003);57:1096-102.
- [45] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. *JChem Eng Data* 55 (2010):1486–91.
- [46]P. Kar , K. Shukla , P. Jain , G. Sathiyam , R. K. Gupta «Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review ». *Journal of Nano Materials Science* , no 3 (2021) 25–46
- [47]O. Zahraa,<sup>1</sup> S. Maire,<sup>1</sup> F. Evenou,<sup>1</sup> C. Hachem,<sup>1, 2</sup> M. N. Pons,<sup>3</sup> A. Alinsafi,<sup>1, 4</sup> and M. Bouchy<sup>1</sup> «Treatment of Wastewater Dyeing Agent by Photocatalytic Process in Solar Reactor » *International Journal of Photoenergy* .10.1155 //46961, 2006
- [48]Chia-Hsin.,Li Yung-Hsu H., Wan-Ting C.,Chin-Chuan L., Chao-Lang K.; Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts; *Separation and Purification Technology*; 2007; Vol.58; pp: 148–151.
- [49]A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, et V. Singh, « Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor », *Dyes and Pigments*, vol. 68, no 1, p. 53–60, janv. 2006.
- [50] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, et V. Murugesan,« Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub> », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 77, no 1, p. 65–82, avr. 2003.

# **ANNEXE**



## La Courbe d'étalonnage

Afin de déterminer les concentrations du Diclofénac , nous avons recouru au tracé de la courbe d'étalonnage représentée dans la Figure 20, en traçant l'évolution de l'absorbance à  $\lambda_{\max}= 275$  nm en fonction de la concentration (Abs=f(C)) .

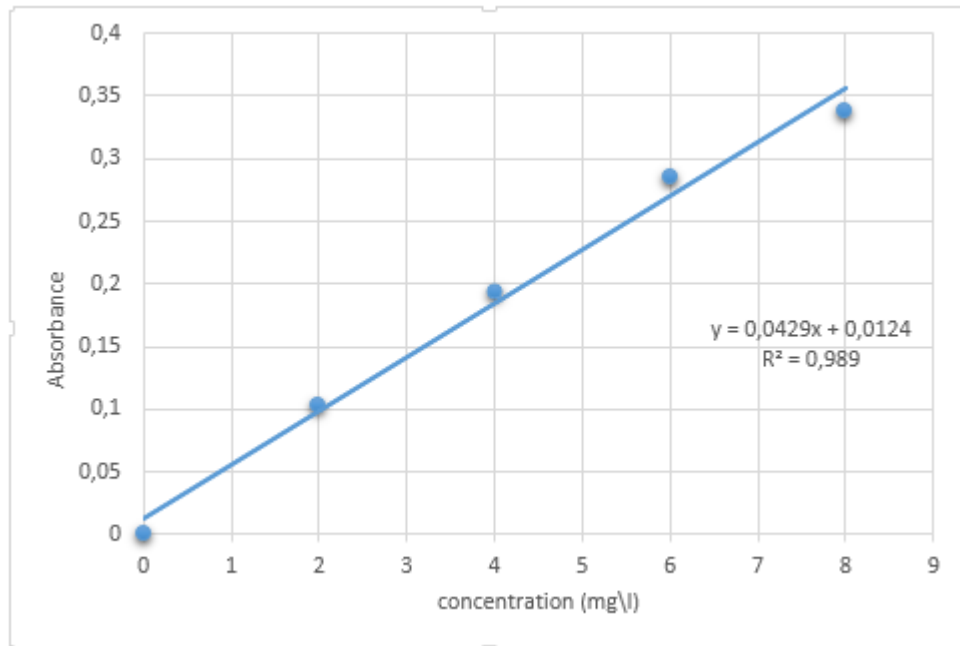


Figure 20: la courbe d'étalonnage

### Différents paramètres étudiés pour les deux catalyseurs

#### Catalyseur ZnO

- **La masse :**

Différentes masses de ZnO ont été utilisées pour déterminer le taux de dégradation maximum en fonction de temps comme indique le tableau 8.

Tableau 8: Influence de la masse du ZnO sur la photo dégradation

t (min)		0	5	10	15	20	30	40	60
A	m=0,1g	0,329	0,467	0,466	0,456	0,448	0,432	0,417	0,389
	m=0,2g	0,672	0,637	0,684	0,654	0,652	0,624	0,617	0,549
	m=0,3g	0,290	0,287	0,294	0,266	0,249	0,220	0,192	0,150
	m=0,4g	0,290	0,287	0,294	0,266	0,249	0,220	0,192	0,150
	m=0,5g	0,332	0,302	0,285	/	/	0,276	0,262	0,245
	m=0,6g	0,586	0,580	0,577	0,546	0,544	0,512	0,490	0,443
	m=0,7g	0,095	0,075	0,047	0,045	0,041	0,038	0,020	0,014
	m=0,8g	0,335	0,403	0,402	0,397	0,345	0,323	0,296	0,260
	m=0,9g	0,356	0,309	0,304	0,275	0,254	0,250	0,203	0,164
	m=1g	0,313	0,310	0,308	0,302	0,300	0,276	0,225	0,206

● **Concentration**

Différentes concentration de solution de Diclofénac ont été utilisées pour déterminer le taux de dégradation maximum en fonction de temps comme indique le tableau 9.

Tableau 9: Influence de la concentration du Diclofénac sur la photo dégradation

t (min)		0	5	15	30	50	80	120	180
A	C=2mg/L	0,181	0,180	0,177	0,060	0,052	0,051	0,034	0,028
	C=4mg/L	0,178	0,173	0,170	0,168	0,133	0,110	0,080	0,034
	C=6mg/L	0,186	0,170	0,166	0,155	0,126	0,127	0,103	
	C=10mg/L	0,432	0,431	0,413	0,382	0,377	0,353	0,112	0,099

● **Effet de pH**

Différentes valeurs de pH de la solution initiales ont été utilisées pour déterminer le taux de dégradation maximum en fonction de temps comme indique le tableau 10.

Tableau 10: Influence de pH de la solution sur la photo dégradation

t( min)		0	5	15	30	50	80	120	180
A	pH=2	0,517	0,463	0,391	0,331	0,271	0,211	0,206	0,278
	pH=4	0,432	0,431	0,413	0,382	0,377	0,353	0,112	0,099
	pH=6	0,683	0,374	0,337	0,318	0,314	0,329	0,213	0,203
	pH=8	0,396	0,395	0,394	0,381	0,345	0,325	0,305	0,280

### 2.6.2. Catalyseur CuO

#### ● La masse

Différentes masse de CuO ont été utilisées pour déterminer le taux de dégradation maximum en fonction de temps comme indique le tableau 11.

Tableau 11: Influence de la masse du CuO sur la photo dégradation

t (min)		0	5	10	15	20	30	40	60
A	m=0.1g	1,530	0,297	0,287	0,272	0,268	0,242	0,233	0,220
	m=0.2g	0,295	0,310	0,299	0,286	0,268	0,261	0,252	0,247
	m=0.3g	0,366	0,340	0,341	0,339	0,333	0,328	0,321	0,299
	m=0.4g	0,303	0,301	0,286	0,284	0,280	0,264	0,37	0,211
	m=0.5g	0,423	0,417	0,413	0,413	0,394	0,386	0,385	0,341
	m=0.6g	0,459	0,350	0,344	0,335	0,337	0,333	0,317	0,305
	m=0.7g	0,291	0,292	0,287	0,272	0,292	0,285	0,268	0,251
	m=0.8g	0,202	0,201	0,200	0,197	0,203	0,198	0,200	0,191
	m=0.9g	0,222	0,214	0,228	0,219	0,216	0,211	0,210	0,195
	m=1g	0,655	0,621	0,620	0,613	0,599	0,567	0,562	0,558

#### ● Effet de pH

Différentes valeurs de pH de la solution initiales ont été utilisées pour déterminer le taux de dégradation maximum en fonction de temps comme indique le tableau 12.

Tableau 12: Influence de pH du CuO sur la photo dégradation

t(min)		0	5	15	30	50	80	120	180
A	pH=4	0,368	0,360	0,347	0,340	0,335	0,320	0,315	0,283
	pH=6	0,452	0,451	0,450	0,449	0,447	0,429	0,426	0,422
	pH=8	0,426	0,438	0,430	0,431	0,415	0,399	0,391	0,366