

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 GENIE de l'environnement**

Intitulé du mémoire

**ELIMINATION PHOTO-CATALYTIQUE DES POLLUANTS  
EMERGENTS A PARTIR D'UN EFFLUENT  
PHARMACEUTIQUE EN MILIEUX HETEROGENE**

Présenté par :

Rahim Hiba

Otmani Meriem

Encadré par

Mme. N .Bensacia

Mme. A.Dridi

Année universitaire 2020/2021

## *Remerciements*

Nos remerciements vont d'abord à «هلا» le tout puissant, qui nous a doté d'intelligence, de volonté, de patience, de capacité et de force et nous a maintenu en bonne santé pour bien mener nos années d'études et réaliser ce travail.

Sincères remerciements aux parents pour leur soutien permanent

Nous remercions vivement Mme N. Bensacia, docteur à Université Blida 1, pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien le long de ce travail. Nous remercions également Mme Dridi Asmaa, doctorante en génie de l'environnement à USDB pour son aide le long de ce travail.

Notre gratitude s'adresse aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail.

Nos remerciements nos Professeurs de notre université, pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cursus universitaire.

Nous remercions monsieur Mourad responsable du laboratoire où nous avons réalisé notre présente étude pour sa gentillesse et son aide précieux.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à : A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A celui que j'aime beaucoup et pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral: A mes soeurs Maria, Wided et Asma et leur enfants Nihad, Amir et Israa.*

*A mon frère unique et un morceau de mon coeur, mohamed abd elmadjid, que dieu vous guérisse*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant la réalisation de ce projet, mes aimables amis, Maroua , Cherifa, Nadjet , Habiba , Hadjer, Amina, Soumia et Hanane .*

*A mon binôme « Meriem »*

*A toute ma famille (Rahim et Aissi).*

*A mon fiancé Ishak*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce mémoire soit possible, je vous dis merci.*

## *Dédicace*

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots que je dédie ce Modeste travail de fin d'études.*

*A Ma chère mère*

*De phrases Autant aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.*

*A Mon père*

*Qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes et femmes. Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant. Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

*A ma seule soeur Rihab.*

*A mes frères Souhaib et Anes.*

*A ma chère cousine Asma.*

*A mon marré Younes.*

*A mon binôme Hiba.*

*A toute la famille Otmani et seddi.*

*A tous les amis, en particulier Amal, Hadjer, cherifa, Amina, Soumia, Hanane.*

## ملخص

تم إجراء دراسة تحلل المحاليل الملوثة بحمض الساليسيليك وحمض أسيتيل الساليسيليك بواسطة التحفيز الضوئي باستخدام محفزين (ZnO و TiO<sub>2</sub>) عن طريق تغيير عدة معاملات ، وهي: كتلة المحفز ، ودرجة الحموضة للمحلول والتركيز الأولي للمحفز . ملوثة. وجد بالنسبة لحمض الساليسيليك أن كتلة 0.5 جم من أكسيد الزنك ودرجة حموضة تساوي 7 وتركيز 5 مجم / لتر أعطت عائد 99.13٪ لمدة 300 مليون ، وكتلة 6،0 ثاني أكسيد التيتانيوم ومحلول pH و أعطى تركيز 10 ملجم / لتر ناتجاً قدره 38.27٪ لمدة 180 مليون. بالنسبة لحمض أسيتيل الساليسيليك ، أعطت كتلة 0.7 من أكسيد الزنك ودرجة حموضة تساوي 7 وتركيز 5 مجم / لتر محصول 98.18٪ لمدة 400 دقيقة وكتلة TiO<sub>2</sub> 0.5 ودرجة حموضة المحلول ، وتركيز أعطت 10 ملجم / لتر 82.16٪ من العائد لمدة 400 دقيقة تمت دراسة التصريف الملوثة بكل من الملوثتين في المحطة وفي اتجاه مجرى النهر الكلمات المفتاحية: محفز - ملوثات صيدلانية ناشئة - تحلل ضوئي - تحلل

## Résumé

L'étude de dégradation des solutions contaminées par l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique a été effectuée par photo-catalyse en utilisant les deux catalyseurs ZnO et TiO<sub>2</sub> en variant plusieurs paramètres à savoir : masse du catalyseur, pH de la solution et la concentration initiale du polluant. Il a été trouvé pour l'acide salicylique qu'une masse de 0.5g de ZnO, pH égal à 7 et une concentration de 5mg/L a donné un rendement de 99,13 % pour un temps de 300mn, une masse de 0,6 Tio<sub>2</sub>, pH de solution, et une concentration de 10mg/L a donné un rendement de 38,27% pour un temps de 180mn. Pour l'acide acétylsalicylique une masse de 0.7 de ZnO, pH égal à 7 et une concentration de 5mg/L a donné un rendement de 98,18 % pour un temps de 400mn, une masse de 0,5 Tio<sub>2</sub>, pH de solution , et une concentration de 10mg/L a donné un rendement 82,16% pour un temps de 400mn. Un rejet contaminé par les deux polluants a été étudié en amont et en aval d'une station.

Mots clés : Catalyseur - Polluants émergents pharmaceutiques – Photo-catalyse- Dégradation

## Summary

The study of the degradation of solutions contaminated with salicylic acid and acetylsalicylic acid was carried out by photo-catalysis using the two catalysts ZnO and TiO<sub>2</sub> by varying several parameters, namely: mass of the catalyst, pH of the solution and the initial concentration of the pollutant. It was found for salicylic acid that a mass of 0.5g of ZnO, pH equal to 7 and a concentration of 5mg / L gave a yield of 99.13% for a time of 300mn, a mass of 0, 6 TiO<sub>2</sub>, pH of solution, and a concentration of 10mg / la gave a yield of 38.27% for a time of 180mn. For acetylsalicylic acid a mass of 0.7 of ZnO, pH equal to 7 and a concentration of 5mg / L gave a yield of 98.18% for a time of 400mn, a mass of 0.5 TiO<sub>2</sub>, pH of solution, and a concentration of 10mg / la gave a yield of 82.16% for a time of 400mn. A discharge contaminated by both pollutants was studied in and downstream from a station.

Key words: Catalyst - Emerging pharmaceutical pollutants - Photo-catalysis – Degradation

## Liste des abréviations

|                         |                                                                       |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>                | Absorbance                                                            |
| <b>AC</b>               | Acide salicylique                                                     |
| <b>AAS</b>              | Acide acétylsalicylique                                               |
| <b>BET</b>              | (Brunauer-Emmett-Teller) : méthode de mesure de la surface spécifique |
| <b>C<sub>v</sub></b>    | Bande de conduction                                                   |
| <b>DBO</b>              | Demande biologique en oxygène                                         |
| <b>DCO</b>              | Demande chimique en oxygène                                           |
| <b>pH</b>               | Potentiel hydrogène                                                   |
| <b>pH<sub>pzc</sub></b> | Potentiel n°hydrogène point zéro charge                               |
| <b>POA</b>              | Procédés d'oxydation avancés                                          |
| <b>R•</b>               | Radical de polluant                                                   |
| <b>R<sup>2</sup></b>    | Coefficient de corrélation                                            |
| <b>SC</b>               | Semi-conducteur                                                       |
| <b>STEP</b>             | Station d'épuration des l'eau usées                                   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>  | Dioxyde de titane                                                     |
| <b>UV</b>               | Ultraviolet                                                           |
| <b>VB</b>               | Bande de valence                                                      |

## Liste des figures

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1 :</b> Source de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques                             | 07 |
| <b>Figure I. 2 :</b> Schéma représentatif du mécanisme réactionnel                                                   | 11 |
| <b>Figure I. 3 :</b> Principe général de la photo-catalyse hétérogène                                                | 12 |
| <b>Figure I.4 :</b> Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c) | 17 |
| <b>Figure II.1 :</b> Montage expérimental Pour la préparation de l'acide acétylsalicylique                           |    |
| <b>Figure. II.2 :</b> Refroidissement de l'AAS                                                                       | 22 |
| <b>Figure. II.3 :</b> filtration sur Büchner                                                                         | 22 |
| <b>Figure.II.4:</b> Recristallisation                                                                                | 23 |
| <b>Figure II.5 :</b> détermination du point de fusion                                                                | 23 |
| <b>Figure II.6 :</b> Dispositif photo-catalytique                                                                    | 23 |
| <b>Figure II.7.</b> Prélèvement en amont                                                                             | 27 |
| <b>Figure II.8.</b> Prélèvement en aval                                                                              | 27 |
| <b>Figure.III .1 :</b> Spectres d'absorption pour différentes concentrations du AC                                   | 28 |
| <b>Figure III.02 :</b> Spectres d'absorption pour différentes concentrations du AAS                                  | 29 |
| <b>Figure III.3 :</b> Spectre FTIR d'AC                                                                              | 30 |
| <b>Figure III.4 :</b> Spectre FTIR de AAS                                                                            | 31 |
| <b>Figure III.05 :</b> Spectre FTIR de TiO <sub>2</sub>                                                              | 32 |
| <b>Figure III.06 :</b> Spectre FTIR de ZnO                                                                           | 33 |
| <b>FigureIII.7 :</b> pHpzc du l'dioxyde de titane (tio2)                                                             | 33 |
| <b>Figure III.8 :</b> pHpzc du l'oxyde de zinc (ZnO)                                                                 | 34 |

|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure II.9.</b> Le traçage de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour AC                                                  | 35 |
| <b>Figure II.10.</b> Le traçage de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour AAS                                                | 36 |
| <b>Figure.III.11:</b> Photolyse du AC, $[AC] = 10\text{mg.L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4.5$                                                                              | 37 |
| <b>Figure III .12 :</b> Photolyse du AAS, $[AAS] = 10\text{mg.L}^{-1}$ , $\text{pH} = 4.8$                                                                          | 38 |
| <b>Figure III .13 :</b> Evolution du taux de dégradation d'acide salicylique pour différents masse ZnO, $[AC]=10\text{mg/l}$                                        | 39 |
| <b>Figure III .14 :</b> Evolution du taux de dégradation D'acide Acétylsalicylique pour différents masse de ZnO $[AAS]=10\text{mg/l}$                               | 39 |
| <b>Figure III .15 :</b> Evolution du taux de dégradation d'AC pour les deux différentes masses de TiO <sub>2</sub> ( $\text{PH}=4,5$ ; $[AC]=10\text{mg/l}$ )       | 40 |
| <b>Figure III .16 :</b> Evolution du taux de dégradation d'AAS pour les deux différentes masses de TiO <sub>2</sub> ( $\text{PH}=4,8$ ; $[AAS]=10\text{mg/l}$ )     | 41 |
| <b>Figure III .17 :</b> Evolution de différents pH de AC en fonction de temps ( $[AC]=10\text{mg/l}$ ; $m(\text{ZnO})=0,5\text{g}$ )                                | 42 |
| <b>Figure III .18 :</b> Evolution des différentes pH de AAS en fonction de temps ( $[AAS]=10\text{mg/l}$ ; $m(\text{ZnO})=0,7\text{g}$ )                            | 42 |
| <b>Figure III .19 :</b> Evolution du taux de dégradation d'AC pour différents concentration ( $\text{pH}=7$ ; $[\text{ZnO}] = 0.5\text{g}$ )                        | 43 |
| <b>Figure III .20 :</b> Evolution du taux de dégradation d'AAS pour différents concentration ( $\text{pH}=7$ ; $[\text{ZnO}] = 0.7\text{g}$ )                       | 43 |
| <b>Figure III .21 :</b> Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AC (sortie) ( $[AC] = 5\text{mg/l}$ ; $\text{pH}=7$ ; $m(\text{ZnO})=0,5\text{g}$ ) | 44 |
| <b>Figure III .22 :</b> Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AAS (sortie) ( $[AAS]=5\text{mg/l}$ ; $\text{PH}=7$ ; $m(\text{ZnO})=0,7\text{g}$ ) | 45 |
| <b>Figure III.23 :</b> Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AC (Amant) ( $[AC] = 5\text{mg/l}$ ; $\text{pH}=7$ ; $m(\text{ZnO})=0,5\text{g}$ )   | 45 |



## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1:</b> les différences classes des polluants émergents                                                                                                        | 04 |
| <b>Tableau I.2.</b> Les concentrations maximales de certains polluants pharmaceutiques trouvée dans station d'eau usée, les eaux de surfaces et les eaux potable au Québec | 08 |
| <b>Tableau I. 3.</b> Les effet sont mise en évidence dans les études en laboratoires                                                                                       | 09 |
| <b>Tableau I.4 :</b> Les Différents procédés d'oxydation avancée                                                                                                           | 10 |
| <b>Tableau I.5:</b> Résumé quelques études sur l'élimination photocatalytique de différents produits pharmaceutiques                                                       | 14 |
| <b>Tableau I.6 :</b> les avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène                                                                                         | 16 |
| <b>Tableau II.1 :</b> Réactifs chimiques utilisés                                                                                                                          | 18 |
| <b>Tableau II.2 :</b> Caractéristiques semi-conducteurs [données du fabricant]                                                                                             | 19 |
| <b>Tableau II.3 :</b> les caractéristiques physico-chimique de l'acide salicylique                                                                                         | 20 |
| <b>Tableau II.4 :</b> les caractéristiques physico-chimique de l'acide acétylsalicylique                                                                                   | 21 |
| <b>Tableau II.5 :</b> La variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour l'acide salicylique                                                                | 24 |
| <b>Tableau II.6 :</b> la variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour l'acide acétylsalicylique                                                          | 24 |
| <b>Tableau III.1 :</b> Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour ZnO (AC)                                                           | 36 |
| <b>Tableau III.2 :</b> Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour ZnO (AAS)                                                          | 36 |

## SOMMAIRE

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Résumé                                                                          |    |
| Remerciement                                                                    |    |
| Dédicace                                                                        |    |
| Liste des abréviations                                                          |    |
| Liste des figures                                                               |    |
| Liste des tableaux                                                              |    |
| INTRODUCTION GENERALE                                                           | 01 |
| I.1 Généralité sur polluants émergents                                          | 03 |
| II.2. Les classe de polluants émergents                                         | 04 |
| I.3. Toxicité et impact sur les êtres vivants et environnement                  | 05 |
| I.3.1. Effets potentiels sur la faune et la flore                               | 05 |
| I.3.2. Effets potentiels sur l'être humain                                      | 05 |
| I.4.Polluants émergents de classe pharmaceutique                                | 05 |
| I.4.1. Généralité et définition                                                 | 05 |
| I.4.2.Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux | 06 |
| I.4.3. Toxicité et impact sur les êtres vivants et environnement                | 08 |
| I.5. Les procédés d'oxydation avancée                                           | 09 |
| I.5.1. Généralité et définition                                                 | 09 |
| I.5.2. Photo-catalyse hétérogène                                                | 10 |
| I.6. Mécanisme et principe Photo-catalyse hétérogène                            | 10 |
| I.6.1. Mécanisme                                                                | 11 |
| I.6.2. Principe de la photo-catalyse hétérogène                                 | 12 |
| I.7. Les principaux facteurs influençant la Photo-catalyse hétérogène.          | 12 |
| I.7.1. Influence de la concentration en catalyseur                              | 12 |
| I.7.2. La concentration initiale du polluant                                    | 12 |
| I.7.3. Le PH                                                                    | 13 |
| I.7.4. Le flux lumineux                                                         | 13 |
| I.7.5. La structure cristalline                                                 | 13 |
| I.7.6. La taille des particules                                                 | 16 |
| I.8. Avantages et inconvénients de la photo-catalyse                            | 17 |

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. 9. Le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>                                                                                | 18 |
| I. 10. L'oxyde de zinc ZnO                                                                                                 | 18 |
| II.1. Matériel et méthodes                                                                                                 | 18 |
| II.1.1. Réactifs                                                                                                           | 19 |
| II.1.2. Catalyseurs utilisés                                                                                               | 19 |
| II.1.3. Polluants                                                                                                          | 20 |
| II.1.3.1. Acide salicylique                                                                                                | 23 |
| II.1.3.2. Acétylsalicylique (aspirine)                                                                                     | 23 |
| II.2. Matériels                                                                                                            | 24 |
| II.2.1. Dispositif photo-catalytique                                                                                       | 24 |
| II.3. Méthodes de mesure et d'analyse                                                                                      | 24 |
| II.3.1. La spectrophotométrie UV-visible                                                                                   | 25 |
| II.3.2. Mesure du PH                                                                                                       | 25 |
| II.4. Caractérisation des catalyseurs                                                                                      | 25 |
| II.4.1. Détermination du potentiel de charge nulle (PH <sub>pzc</sub> )                                                    | 26 |
| II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)                                                           | 26 |
| II.4.3. Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photo-catalytique de l'acide salicylique et l'acétylsalicylique  | 26 |
| II.5. Préparation des solutions des polluants                                                                              | 27 |
| II.5. 1. Traitement des solutions contaminées par photo-catalytique                                                        | 28 |
| II.5.2. Traitement d'un rejet                                                                                              | 28 |
| III.1. Caractérisation                                                                                                     | 30 |
| III.1.1. Spectrophotométrie UV-visible                                                                                     | 33 |
| III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)                                                          | 33 |
| III.1.3 : Détermination du pH <sub>pzc</sub>                                                                               | 34 |
| III.1.3.1 .Pour le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>                                                                      | 35 |
| III.1.3.2. Pour l'oxyde de Zinc ZnO                                                                                        | 35 |
| III.1.4. Point de fusion                                                                                                   | 35 |
| III.1.5. Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photo-catalytique de l'acide salicylique et l'acétylsalicylique | 37 |
| III.2. Photo-catalyse                                                                                                      | 37 |
| III.2.1. Photolyses                                                                                                        | 38 |
| III.2.2. Effet de masse de ZnO sur la dégradation des polluants                                                            | 40 |
| III.2. 3. Effet de masse de TIO <sub>2</sub> sur la dégradation des polluants                                              | 41 |
| III.2.4. Effet de pH de la solution sur la dégradation                                                                     | 43 |
| III.2.5. Effet de concentration                                                                                            | 44 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III .2.6. Le traitement du rejet contaminé par les polluants (Acide salicylique ; Acide acétylsalicylique) | 44 |
| III.2.6.1.En aval                                                                                          | 44 |
| III.2.6.2.En amant de la station                                                                           | 46 |
| Conclusion                                                                                                 | 47 |
| Références                                                                                                 |    |

# **INTRODUCTION GENERAL**

## INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années une attention particulière est portée sur les polluants émergents (PE) afin d'améliorer la compréhension et leurs comportements dans différents systèmes ainsi que leurs impacts environnementaux et toxicologiques [1], ces polluants ne sont pas forcément de nouveaux produits chimiques mais nouvellement identifier. En effet le manque de connaissances sur leur impact à moyen ou à long terme sur la santé humaine, l'environnement et les milieux aquatiques est toujours parcellaire. [2]

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 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 nombreux produits pharmaceutiques [3]. D'où la nécessité de développer des méthodes plus efficaces pour traiter ce type de pollution.

Ces dernières années, divers procédés ont été développées afin de répondre à ce problème, en effet les procédés d'oxydation avancée ont montré une grande efficacité pour l'élimination des polluants de caractères émergents [3]. En Raison de leurs capacités de générés des entités oxydantes (Radicaux hydroxyles) hautement réactifs et non sélectifs [4].

La Photo-catalyse 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. [3]

Dans le présent mémoire, notre attention a été portée sur la photo-catalyse hétérogène pour l'élimination des polluants émergents de classe pharmaceutiques. Des substances pharmaceutiques connus pour leurs propriétés antalgiques et anti-inflammatoires ont été étudiées à savoir : l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique (aspirine).

L'étude de dégradation de ces polluants comporte deux volets, le premier, une étude photo-catalytique sur une eau contaminée par les substances pharmaceutiques ci-dessus. Le second volet a été consacré au traitement photo-catalytique d'un rejet pharmaceutique.

Ce mémoire est structuré en trois parties comme suit :

- La première est consacrée 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,
  - La deuxième partie est dédié à l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.
  - La troisième partie est destinée aux différents résultats trouvés et à leurs interprétations en passant par la caractérisation des catalyseurs utilisés, la photodégradation de l'acide salicylique et l'acétyle salicylique et en fin le traitement du rejet.
- Enfin, on termine par une conclusion ou elle regroupe l'essentielles des résultats envisagés au cours de ce travail ainsi des perspectives et recommandation.

# **CHAPITRE 1**

## **Revue Bibliographique**



## **I.1 Généralités sur les polluants émergents**

Il est bien difficile de trouver une définition précise du terme « polluant émergent ». Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Selon l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement, les polluants émergents sont définis comme des molécules chimiques généralement sans statut réglementaire et avec un impact sur l'homme et l'environnement et qui sont peu étudiés » [2]. Ce sont très souvent des composés retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques. En effet, grâce aux avancés technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour un 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. [5]

## **I.2. Les classes de polluants émergents**

Les polluants émergents regroupent des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle [6]. Le tableau ci-dessous représente les classes des polluants avec quelques exemples [5]

**Tableau I.1:** Différences classes des polluants émergents [5]

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

### **I.3. Toxicité et impact sur les êtres vivants et environnement**

#### **I.3.1. Effets potentiels sur la faune et la flore**

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires [7].

#### **I.3.2. Effets potentiels sur l'être humain**

L'impact des polluants sur les êtres humains est difficile à étudier en raison de la limitation d'expérimentation sur l'individu. En général, l'évaluation est mise en évidence par des études épidémiologiques ou par des tests sur des animaux et des cellules [7]

### **I.4. Polluants émergents de classe pharmaceutique**

Les activités humaines et industrielles sont responsables du rejet de nombreux produits chimiques dans l'environnement terrestre et aquatique. Ce n'est qu'au cours des dernières décennies que des résidus pharmaceutiques ont été découverts dans l'environnement. Plusieurs études ont montré que certains médicaments ou leurs métabolites provoquent des maladies chroniques ou des cancers. Ces effluents pharmaceutiques se caractérisent par une très grande diversité de concentrations de polluants fins et une grande diversité de molécules bioactives. [8]

#### **I.4.1. Généralités et définition**

Selon l'union européenne, le terme médicament désigne toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leur fonction physiologique en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. L'organisation mondiale de la santé (OMS) définit les produits pharmaceutiques et les médicaments comme des préparations médicales utilisées dans la médecine moderne et

traditionnelle, qui sont indispensables pour prévenir et traiter les maladies ainsi que pour protéger la santé publique. [9]

En revanche, ils sont généralement considérés comme des polluants émergents qui se trouvent dans les eaux domestiques ou usées à des concentrations de l'ordre de quelques nano ou micro gramme par litre. [9]

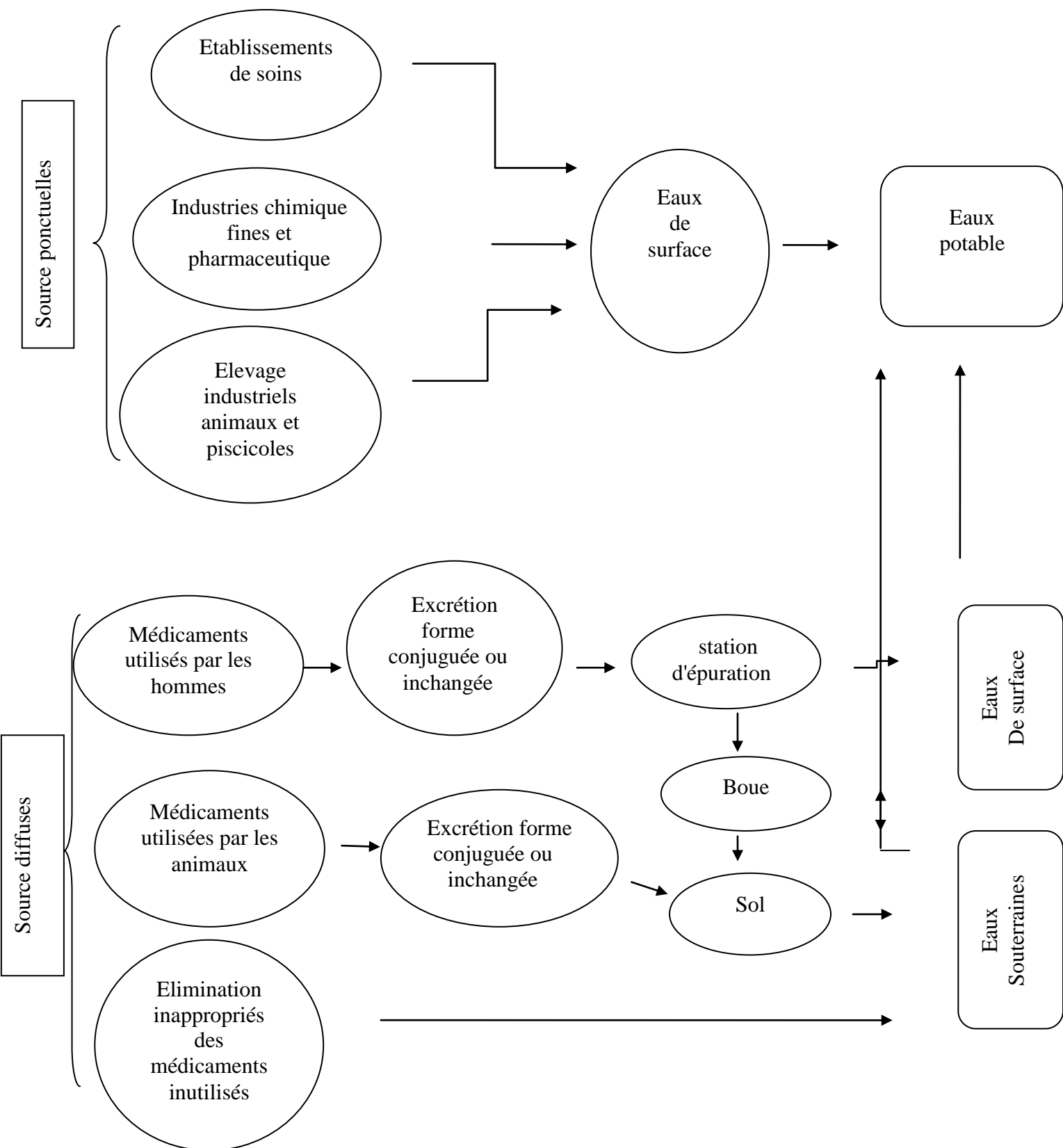
#### **I .4.2. Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux**

Ils 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.

Par l'identification et l'analyse des risques liés à un phénomène (contamination par des résidus de médicaments en l'occurrence...) on cherche à mieux prévoir l'impact d'un risque sanitaire sur la santé publique. 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 [10]. Des résidus de médicament vétérinaire peuvent aussi être trouvés dans la viande [11], ou le poisson et passer dans le tube digestif humain puis être en partie ensuite retrouvés dans l'environnement. Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le Les principales sources de pollution des eaux pharmaceutiques, peuvent - être distinguées en deux types :

► **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. [12]

► **Les 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 [13]. La figure ci-dessous englobe les différentes voies de contamination.



**Figure I.1 :** Source de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [14]

Le tableau ci-dessous, résume les résultats d'un suivi de quelques produits pharmaceutiques et de soins personnels trouvés dans une station d'eau au Québec pour période 2003-2009.

**Tableau I.2.** Concentrations maximales de certains polluants pharmaceutiques trouvée dans station d'eau usée, les eaux de surfaces et les eaux potable au Québec [15].

| Substances        | Concentration maximale (ng/L) |           |             |
|-------------------|-------------------------------|-----------|-------------|
|                   | Eaux usées                    | Eau brute | Eau traitée |
| Caféine           | 59 000                        | 720       | 320         |
| Diclofénac        | < 25                          | < 5       | < 5         |
| Acide salicylique | 15 300                        | 2 300     | 68          |
| Naproxène         | 36802                         | 155       | <11         |

#### **I .4.3. Toxicité et impact sur les êtres vivants et environnement**

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance [4]. Une attention particulière doit être portée à ce genre de contaminant, étant donné que ces groupes sont très toxiques pour les bactéries et les autres microorganismes de l'environnement. Mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer à l'augmentation du potentiel de résistance des bactéries pathogènes mutantes. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ils peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire et avoir de ce fait, des effets néfastes sur l'Homme, il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'être humain, la faune et la flore. [7]

Quelque effet sont mise en évidence dans les études en laboratoires sont présentés dans le tableau I. 3. [5]

Tableau I.3 : Les effet sont mise en évidence dans les études en laboratoires.

| Produits                                              | Effets                                                                                                                        | Organismes                            | Références           |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Anti-inflammatoires<br>(Ibuprofène,<br>diclofenac...) | Cytotoxicité<br>Inhibition de la<br>Bioluminescence                                                                           | Truite arc en ciel<br>Vibrio Fischeri | [16]<br>[17]         |
| Antibiotique<br>(tétracycline)                        | Inhibition de la croissance                                                                                                   | Algues                                | [18]                 |
| Produits industriel<br>(Bisphénol A)                  | Perturbateur endocrinien :<br>baisse de la qualité du<br>sperme, développement du<br>cancer de sein et de la<br>prostate etc. | Rat, souris,<br>cellules              | [19]<br>[20]<br>[21] |
| Hormone stéroïde<br>(17 $\beta$ -œstradiol)           | Perturbateur endocrinien :<br>Baisse de fécondité, effet<br>sur la différenciation<br>Sexuelle                                | Poissons                              | [22]<br>[23]<br>[24] |

## I.5. Les procédés d'oxydation avancée

### I.5.1. Généralités et définition

Les procédés d'oxydation avancée (POA) se réfèrent à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par l'utilisation commune des espèces chimiques radicalaires, pour la dégradation des composés organiques non biodégradables en produits finis à l'état ultime. [24]

Ces techniques sont généralement utilisées pour le traitement des eaux et des effluents industriels, faisant appel à des intermédiaires radicalaires qui sont principalement les radicaux hydroxyles (HO $\cdot$ ) ; ces entités produites sont : libres, hautement actives, réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels à température et pression ambiantes. [25]. Le tableau II.4 ci-dessous résume les différents procédés d'oxydation avancée [26].

**Tableau I.4 :** Différents procédés d'oxydation avancée [26]

| Les procédés photochimiques                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Les procédés non photochimiques<br>(chimiques)                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>Photolyse de l'ozone (UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )<br>Photo Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)<br>Photocatalyse hétérogène (UV/TiO <sub>2</sub> /Zno)<br>Sono-photocatalyse<br>Photolyse de l'eau (UV/H <sub>2</sub> O) | Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>Sonochimie<br>Radiolyse<br>Electro-Fenton<br>Oxydation électrochimique |

### I.5.2. Photo-catalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface, ce processus catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/troué et les produits organiques adsorbés à la surface d'un semi-conducteur. [25]

### I.6. Mécanisme et principe Photo-catalyse hétérogène

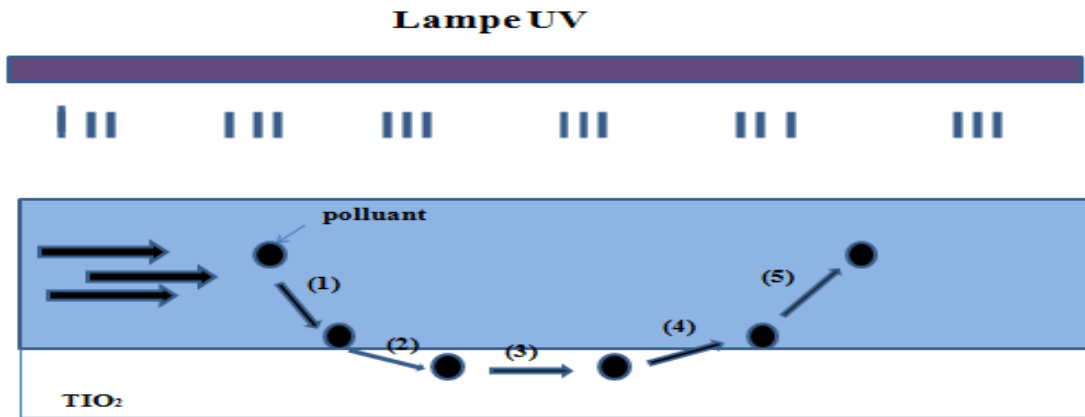
#### I.6.1. Mécanisme

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé Photo-catalytique peut être divisé en cinq étapes [27]

- a) Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
- b) Adsorption d'au moins d'un réactif,
- c) Réactions en phase adsorbée,
- d) Désorption des produits intermédiaires et/ou finals,
- e) Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide



La figure ci-dessous représente le mécanisme réactionnel

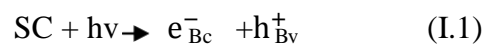


**Figure I. 2 :** Schéma représentatif du mécanisme réactionnel [27].

### I.6.2. Principe de la photo-catalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est basée sur la génération de paires électron/trou ( $e/h^+$ ) lors de l'excitation d'un semi-conducteur (SC) :  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  les indices ; Par des photos suffisamment énergétiques ( $h\nu > E_g$ ), où **Eg**: traduit par GAP optique. Le gap optique qui représente l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et de conduction (BC).

Les électrons sont excités et passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Simultanément, il y a formation d'une lacune ( $h_{VB}^+$ ), qu'on nomme « trou », sur la bande de valence résumé dans l'équation (II.1) [28]



De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction, des composés adsorbés à sa surface, générant des espèces radicalaires dont un fort pouvoir oxydant

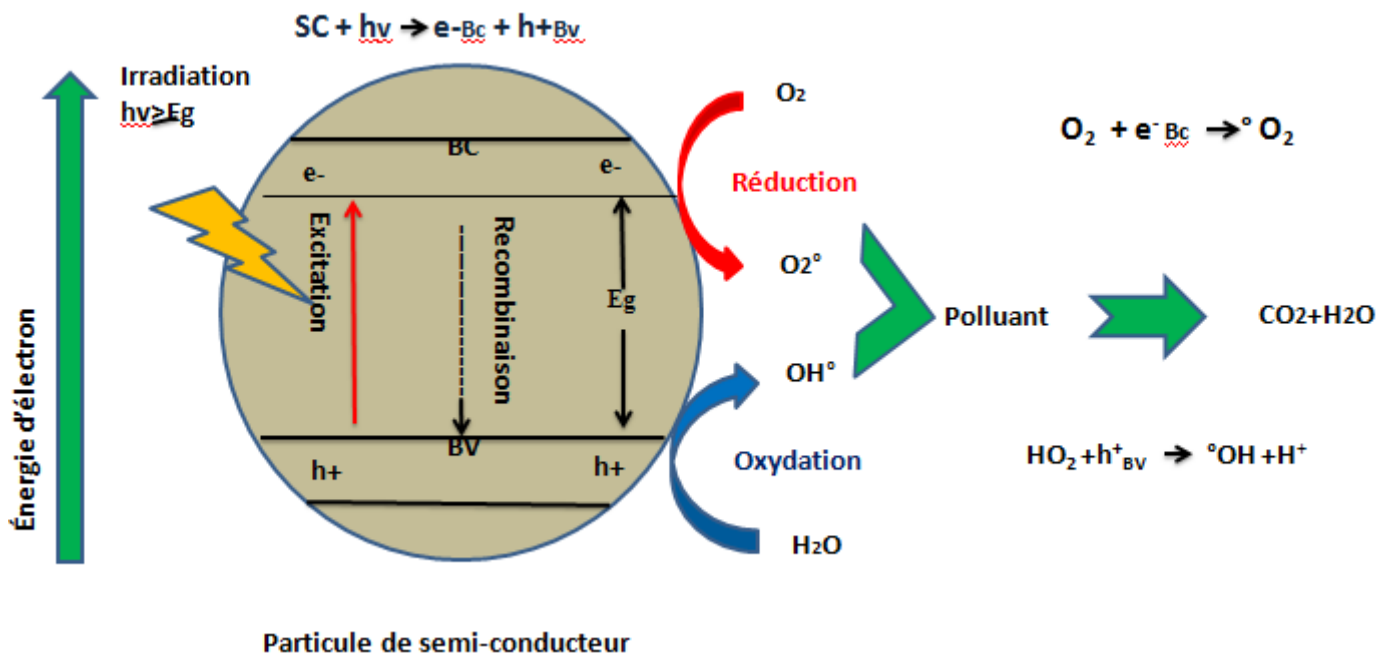
L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former ainsi un radical super oxyde ( $O_2$ ) capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation comme l'indique l'équation 2 :



Alors que le trou positive ( $h_{BV}^+$ ) peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif comme le mentionne l'équation 3.



La figure ci-dessous représente le principe général de la photo-catalyse hétérogène



**Figure I. 3** : Principe général de la photo-catalyse hétérogène [29]

### I.7. Les principaux facteurs influençant la Photo-catalyse hétérogène :

Plusieurs paramètres peuvent influencer le procédé photo-catalytique où on peut citer [30] :

#### I.7.1. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en 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 [30].

#### I.7.2. La 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 [31].

### **I.7.3. Le 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) [32]

### **I.7.4. Le flux lumineux**

La dégradation photo-catalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. [33]

### **I.7.5. La structure cristalline**

Le rendement des catalyseurs varie fortement en fonction de leur structure cristalline en général, ils sont présents sous trois formes principales : anatase, rutile et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photo-catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. [34]

### **I.7.6. La taille des particules**

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photo-catalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) [35].

Plusieurs études ont été faites afin de détailler d'avantage les principaux facteurs influençant le processus photo-catalytique, le tableau II.2 présente quelques études déjà réalisées dans ce domaine.

**Tableau I.5:** Résume quelques études sur l'élimination photo-catalytique de différents produits pharmaceutiques

| Photo-catalyseur                  | Polluant                                                                       | Résultats                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Refer-ence |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| -Degussa P-25 (TiO <sub>2</sub> ) | Un antibiotique :<br>Acide oxolinique.                                         | Elimination rapide et efficace de l'acide oxolinique de 60%                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | [36]       |
| TiO <sub>2</sub>                  | Deux antibiotiques :<br>sulfaméthoxazole (SMX)<br><br>le triméthoprimine (TMP) | La dégradation de TMP atteint un taux de 95% pour une concentration de 0,2 g/L de TiO <sub>2</sub> et au-delà de cette teneur, l'élimination est totale (100%). Pour des concentrations en TiO <sub>2</sub> supérieures à 0,5 g/L, la dégradation du SMX augmentait faiblement après 6h puisqu'elle passe de 88%, pour une teneur de 1g, à 91% à 2g. La comparaison entre la photo-catalyse et la photolyse a montré que la dégradation du SMX est importante lorsque le catalyseur est présent dans la solution (83% contre 38%) contrairement dans le cas de la TMP où la dégradation finale obtenue par les deux processus est similaire (99% pour la photolyse et 98% pour la photo-catalyse). | [37]       |
| TiO <sub>2</sub>                  | Les antibiotiques :<br>L'amoxicilline<br>L'ampicilline<br>la cloxacilline      | une dégradation complète de ces trois antibiotiques au bout de 30 min de traitement.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | [38]       |
| TiO <sub>2</sub> immobilisé       | Un antibiotique :<br>2,4-dichlorophenol                                        | Pour les plus faibles concentrations (6-18 mg.L <sup>-1</sup> ), la minéralisation observée est importante en dépassant les 70%. Pour des concentrations élevées (47-153 mg.L <sup>-1</sup> ), un changement de couleur a été observé durant les expériences, ce qui peut-être dû probablement à la formation des sous-produits tel que le phénol, l'hydroquinone                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | [39]       |

|                                     |                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| dioxides<br>de titane<br>et de zinc | Un médicament<br>anticonvulsivant<br>carbamazépine<br>(CBZ) et trois de ses<br>dérivés; époxyde<br>carbamazépine<br>(CBZ-E), cridine<br>(AI), et le cridone<br>(AO). | Après 6h de traitement, ils ont constaté que<br>l'efficacité des deux catalyseurs utilisés est<br>différente, le TiO <sub>2</sub> était plus efficace que le ZnO<br>pour le carbamazépine (CBZ) et l'époxyde<br>carbamazépine(CBZ-E) alors que pour les deux<br>autres dérivés aucune différence significative<br>n'a été observée entre les deux catalyseurs. | [40] |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|

## I.8. Avantages et inconvénients de la photo-catalyse

Le tableau ci-dessous représente les avantages et inconvénients de la photo-catalyse [30, 41] :

**Tableau I.6 :** Avantages et inconvénients de la photo-catalyse hétérogène

| Avantages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Inconvénients                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Une technologie destructive et non sélective,</li><li>• Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces,</li><li>• Fonctionne à température et pression ambiante,</li><li>• Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, économique,</li><li>• Efficace pour de faibles, concentrations en polluants</li><li>• Nécessite une faible consommation d'énergie.</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• La recombinaison des charges résultant des images entre le moment où elles sont formées et se propagent sur la surface du semi-conducteur peut également réduire l'efficacité du processus.</li><li>• Le procédé a besoin de lumière pour se réaliser</li></ul> |

## I. 9. Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>:

Parmi les nombreuses applications candidates pour les applications photo-catalytiques, le TiO<sub>2</sub> est le seul matériau adapté à une utilisation quasi industrielle, presque toutes les applications actuelles de la photo-catalyse emploient TiO<sub>2</sub> comme semi-conducteur pour plusieurs raisons [42] :

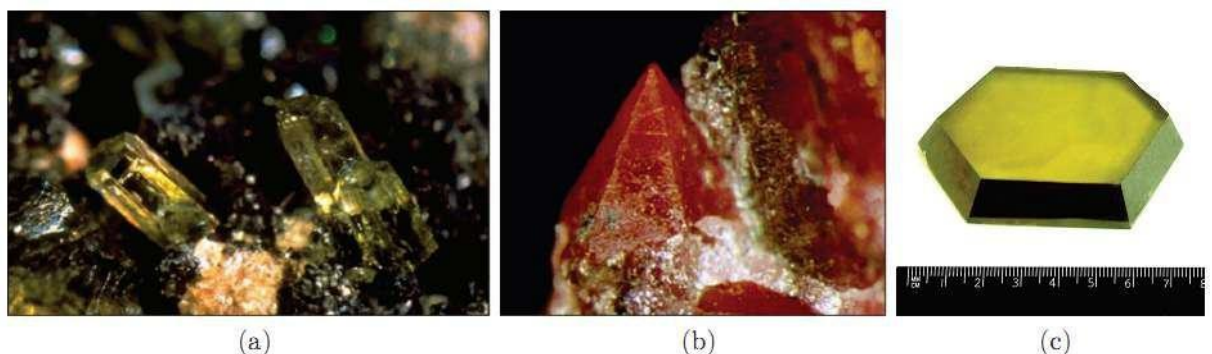
- Faible toxicité (mis à part les réserves récentes concernant l'emploi de nanoparticules),
- Photo-stabilité dans l'air et dans l'eau,
- Le coût de  $\text{TiO}_2$  n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications,
- La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le  $\text{TiO}_2$  de structure rutile (bien que présentant une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible) est notablement moins actif.

La composition commerciale, la plus efficace actuellement est le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile). [42]

### I. 10. L'oxyde de zinc $\text{ZnO}$

Le  $\text{ZnO}$  est connu depuis l'antiquité et il a été utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non-toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [43]

L'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «Zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive. L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. [45] . la figure ci-dessous représente Oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c).



**Figure I.4 :** Oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) massif sous forme naturelle (a,b) et provenant de synthèse hydrothermale (c).[44]

# **CHAPITRE 2**

## **Matériel Et Méthode**



Le présent travail est divisé en deux grande partie : premièrement une étude photocatalytique a été réalisée pour l'élimination des polluants émergents à partir d'une eau contaminée. Les polluants émergents choisis sont : l'acide salicylique et l'acétylsalicylique (aspirine), suivie par une deuxième partie, qui a été consacrée au traitement photocatalytique d'une eau usée contenant un polluant émergent. De ce fait, dans ce chapitre, l'ensemble de matériel et des méthodes seront présentés, par la suite, les protocoles expérimentaux seront détaillés. Enfin, les méthodes analytiques d'analyse permettant le suivi de la photo-dégradation seront abordées.

## II.1. Matériel et méthodes

### II.1.1. Réactifs

Tous les réactifs utilisés durant notre étude sont regroupés dans le tableau II-1.

**Tableau II.1** : Réactifs chimiques utilisés

| Produit              | Formule                                      | Fournisseur | Pureté  |
|----------------------|----------------------------------------------|-------------|---------|
| Acide sulfurique     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | Panreac     | 95-98%  |
| Ethanol              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O              | BIOCHEM     | 96%     |
| Hydroxyde de sodium  | NAOH                                         | SPECILAB    | 99%     |
| Anhydride éthanoïque | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> | RECTAPUR    | 99-100% |
| Bromure de potassium | Kbr                                          | SIGMA       | 99.5%   |
| Acide chlorhydrique  | HCl                                          | Honeywell   | 37%     |

### II.1.2. Catalyseurs utilisés

Deux catalyseurs commerciaux ont été utilisés : le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le monoxyde de zinc (Zno). Le tableau (II. 2) regroupe toutes les caractéristiques des deux catalyseurs.

**Tableau II.2** : Caractéristiques des catalyseurs [données du fabricant].

| <b>Catalyseurs</b>                          | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>ZnO</b>    |
|---------------------------------------------|------------------------|---------------|
| <b>Fournisseur</b>                          | BioChem                | Sigma-Aldrich |
| <b>Pureté (%)</b>                           | 99,5                   | 100           |
| <b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b> | 4,61                   | 9             |
| <b>Taille moyenne des particules (nm)</b>   | 48                     | 15            |
| <b>Masse molaire (g/mol)</b>                | 79,866                 | 81,38         |
| <b>Température de fusion</b>                | 1855 °C                | 1800 °C       |

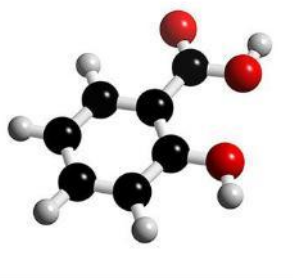
### **II.1.3. Polluants**

Deux substances pharmaceutiques ont fait l'objet de notre étude qui sont l'acide salicylique et l'acétylsalicylique

#### **II.1.3.1. Acide salicylique**

L'acide salicylique est utilisé par voie topique comme agent kératolytique. Les sels de choline, de magnésium et de sodium de l'acide salicylique ont été utilisés pour leurs activités analgésiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques. Le salicylate forme la structure de base d'une famille d'agents anti-inflammatoires non stéroïdiens, elles varient en puissance et en toxicité, qui semblent être liées aux substitutions carboxyle ou hydroxyle sur la molécule. Les caractéristiques physico-chimiques de l'acide salicylique sont présentées par le tableau II.3

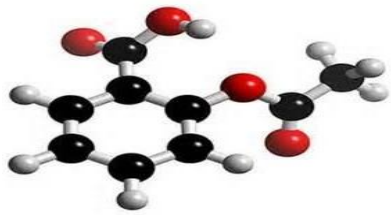
**Tableau II.3 :** Caractéristiques physico-chimique de l'acide salicylique.

|                                         |                                                                                     |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule chimique de l'acide salicylique |  |
| Abréviation                             | AC                                                                                  |
| Provenance                              | PANREAC                                                                             |
| Formule brute                           | $C_7H_6O_3$                                                                         |
| Masse molaire (g /mole)                 | 138 ,12                                                                             |
| Solubilité dans l'eau à 20 ° C (g / L)  | 2,3                                                                                 |
| $\lambda$ max (nm)                      | 296                                                                                 |

### II.1.3.2. Acétylsalicylique (aspirine)

L'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire. C'est un anti-inflammatoire non stéroïdien. Le principe actif de l'aspirine est une molécule qui ne se trouve pas dans la nature. Elle est obtenue après modification d'une espèce naturelle contenue dans les fleurs de reine de près ou dans l'écorce de saule. Pour synthétiser l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique, il faut que les conditions expérimentales soient scrupuleusement respectées. Les caractéristiques physico-chimiques de l'acide acétylsalicylique sont présentées par le tableau II.4

**Tableau II.4 :** les caractéristiques physico-chimique de l'acide acétylsalicylique.

|                                               |                                                                                     |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule chimique de l'acide acétylsalicylique |  |
| Abréviation                                   | AAS                                                                                 |
| Formule brute                                 | $C_9H_8O_4$                                                                         |
| Masse molaire (g /mole)                       | 180 ,158                                                                            |
| Solubilité dans l'eau à 25 ° C (g / L)        | 4,6                                                                                 |
| $\lambda$ max (nm)                            | 295                                                                                 |

### Synthèse de l'acide acétylsalicylique (aspirine)

La synthèse de l'aspirine a été effectuée comme suit :

i. Préparation

En premier temps, 5ml d'anhydride éthanoïque ont été prélevés et verser dans un bécher de 100 ml et 1,5 g d'acide salicylique a été ajouté progressivement, puis 5 gouttes d'acide sulfurique concentré ont été ajoutées comme catalyseur au mélange. Ensuite une agitation a été effectuée jusqu'à ce que la solution limpide a été observée. Enfin, le mélange a été chauffé pendant 10 minutes dans un bain d'eau thermostatique à 70 ° C. la figure II.1 représente le montage expérimental.

ii. Cristallisation

Après réchauffement de la solution, elle a été refroidie pendant une minute, ensuite ajouter 10 ml d'eau distillée bien froide, sans oublier l'agitation pour la décomposition de l'anhydride acétique en excès, puis la solution a été placé dans un bain de glace jusqu'à la cristallisation complète de l'aspirine. La figure II.2 représente cette étape.

### iii. Filtration

Une filtration sous vide a été réalisée, à l'aide du Buchner à basse pression pour filtrer l'aspirine (figure II.3). Le lavage a été effectué plusieurs fois avec d'eau froide pour éliminer les impuretés avant de collecter le solide sur du papier filtre et de la laisser sécher.

#### i. Recristallisation

Dans un erlenmeyer de 100 ml, 5 ml d'éthanol ont été ajoutés et chauffés à environ 70°C. L'aspirine a été recueillie par l'étape précédente a été ajoutée et le mélange a été réchauffé jusqu'à dissolution des cristaux (figure II.4). Ensuite, 10 ml d'eau distillée ont été ajoutés et la solution a été laissée à refroidir lentement dans le bain de glace. Après refroidissement du mélange, des cristaux d'aspirine ont été observés. Une 2<sup>ème</sup> filtration a été réalisée ensuite l'aspirine purifiée a été recueillie sur le papier filtre.

#### ii. Séchage

L'aspirine a été transférée dans le four préchauffé à (~70°C) pendant 15 min. Pour s'assurer que les cristaux d'aspirine purifiés ont été complètement secs, les cristaux ont été placés dans le four deux fois de plus jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement dans la masse. Afin de bien mener cette synthèse, la détermination du point de fusion de l'acide acétylsalicylique a été effectuée. La figure II.5 représente la détermination du point de fusion. [45]



**Figure II.1 :** Montage expérimental  
Pour la préparation de l'acide

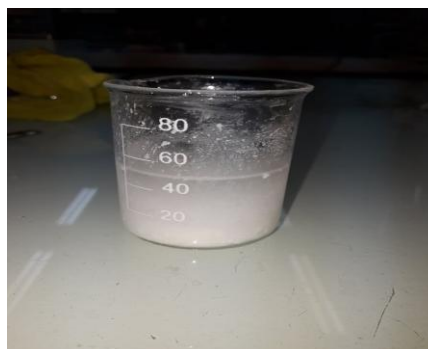
Acétylsalicylique



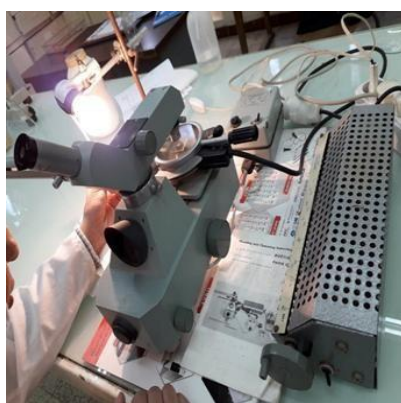
**Figure. II.2 :** Refroidissement de l'AAS



**Figure II.3 :** filtration sur Büchner



**Figure II.4 :** Recristallisation



**Figure II.5 :** détermination du point de fusion

## **II. Matériel :**

### **II.2.1. Dispositif photo-catalytique**

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 hertz qui fournit une longueur d'onde de 365nm.



**Figure II.6 :** Dispositif photo-catalytique

## II.3. Méthodes de mesure et d'analyse

### II.3.1. Spectrophotométrie UV-visible

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 les solutions de 10 mg/L d'acide salicylique à  $\lambda_{\max} = 296$  nm et l'acide acétylsalicylique à  $\lambda_{\max} = 295$  nm. Les tableaux ci-dessous représentent la variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique respectivement.

**Tableau II.5.** La variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour l'acide salicylique

|          |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/L) | 0,1   | 1     | 5     | 10    | 15    | 20    |
| A        | 0,003 | 0,077 | 0,109 | 0,239 | 0,361 | 0,477 |

**Tableau II.6.** La variation de la concentration en fonction de l'absorbance pour l'acide acétylsalicylique

|          |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/L) | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
| A        | 0,119 | 0,254 | 0,406 | 0,575 | 0,715 | 0,807 |

Estimation de l'efficacité de dégradation photo-catalytique est donnée par la relation suivante :

$$\% = (1 - C / C_0) * 100 \quad \dots(\text{II.1})$$

Avec C : absorbance de la solution après irradiation au temps t.

C<sub>0</sub> : absorbance initiale de la solution avant irradiation

### II.3.2. Mesure du pH

Le pH de la solution a été mesuré en utilisant un pH mètre de type HI2211 à paramètres multiples équipé d'une électrode de marque MA 917 pH combinée en verre à remplissage (incluse) préalablement étalonnée.

## II.4. Caractérisation des catalyseurs

### II.4.1. Détermination du potentiel de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

Le  $pH_{pzc}$  (le point de charge zéro), qui détermine la gamme linéaire de sensibilité au pH et permet de faire des suppositions sur les types de surface centres actifs et capacités d'adsorption des surfaces [2]. La détermination du  $pH_{pzc}$  a été faite comme suit [46] :

100 ml d'eau distillée ont été mis dans un bécher puis une masse de 0.5 g de catalyseur a été ajoutée. La solution obtenue est nommée S1. Ensuite la burette a été remplie par une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,01M) et un suivie pH métrique a été réalisée pour la solution acide. La variation du pH a été notée selon le volume d'acide chlorhydrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH. La même procédure a été répétée pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

La charge de surface Q a été calculée selon l'équation suivante :

$$Q = (Ca - Cb + [OH^-] - [H^+])/m \quad (II.2)$$

Avec :

Q : Charge de surface en  $\text{mol.g}^{-1}$        $[H^+]$  : Concentration d'acide ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$

Ca : Concentration d'acide en  $\text{mol.L}^{-1}$        $[OH^-]$ : Concentration de base ajoutée en  $\text{mol.L}^{-1}$

Cb : Concentration de base en  $\text{mol.L}^{-1}$       m : Prise d'essai en g.

Les concentrations de  $[OH^-]$  et  $[H_3O^+]$  peuvent être déterminées comme suit :

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \longrightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14} \quad \longrightarrow \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

### II.4.2 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  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) [47]. 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.

### **II.4.3 Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photo-catalytique de l'acide salicylique et l'acétylsalicylique**

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

$$V = -\frac{dc}{t} = K_{app}C \quad \text{II.3}$$

Où

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

Kapp : constante apparente de dégradation (min-1)

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 :

$$\ln(C_0/C) = K_{app}t \quad \text{II.4}$$

### **II.5. Préparation des solutions des polluants**

Dans 1000ml d'eau distillée, 1g d'acide salicylique a été dissout sous agitation pendant 24 jusqu'à une dissolution complète. Ensuite, les solutions filles devant servir à l'analyse ont été préparées par dilutions jusqu'aux concentrations voulues. Le même protocole a été effectuer pour la préparation d'une solution d'acétylsalicylique.

#### **II.5. 1. Traitement des solutions contaminées par procédé photo-catalytique**

Les essais de dégradation du l'acide salicylique et de l'acétylsalicylique par photo-catalyse ont été déroulés en plaçant les solutions d'AC ou AAS préparées dans le réacteur, ensuite le photo-catalyseur est ajouté dans la solution. La suspension a été d'abord agitée dans l'obscurité pendant une demi-heure pour assurer l'équilibre d'adsorption avant d'allumer la lampe UV. Au démarrage de l'expérience par l'allumage de la lampe, un chronomètre a été déclenché et des prélèvements de l'ordre de 3ml ont été effectués à des intervalles de temps de 10 min, 30min, 60 min, 2h, 3h, 4h 5h et 6h. Les échantillons qui

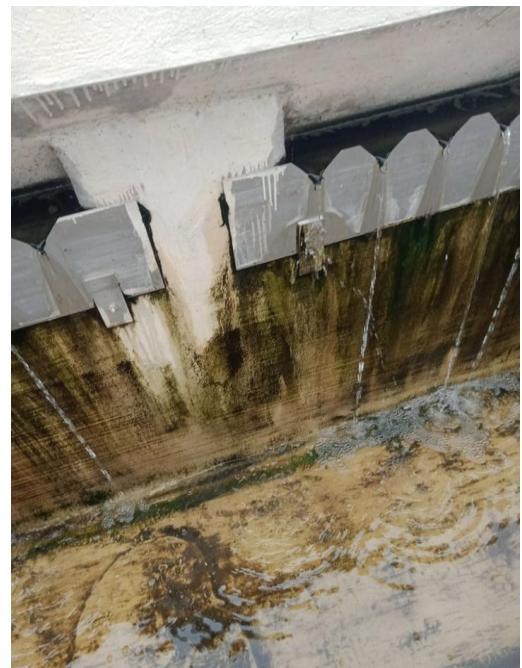
ont été prélevés à l'aide d'une seringue, ensuite filtrés sur des Sartorius PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$ , pour séparer le catalyseur de la suspension. Les échantillons ont été immédiatement analysés par spectrométrie UV/visible afin d'évaluer les concentrations des polluants.

### II.5.2. Traitement d'un rejet

Un échantillon d'eau brute a été prélevé en amont et en aval de la station d'épuration ONA située au niveau du quartier Fattal à Blida où les figures ci-dessous représentent l'opération de prélèvement.



**Figure II.7 :** Prélèvement en amont



**Figure II.8 :** Prélèvement en aval

La préparation des échantillons a subi les étapes suivantes :

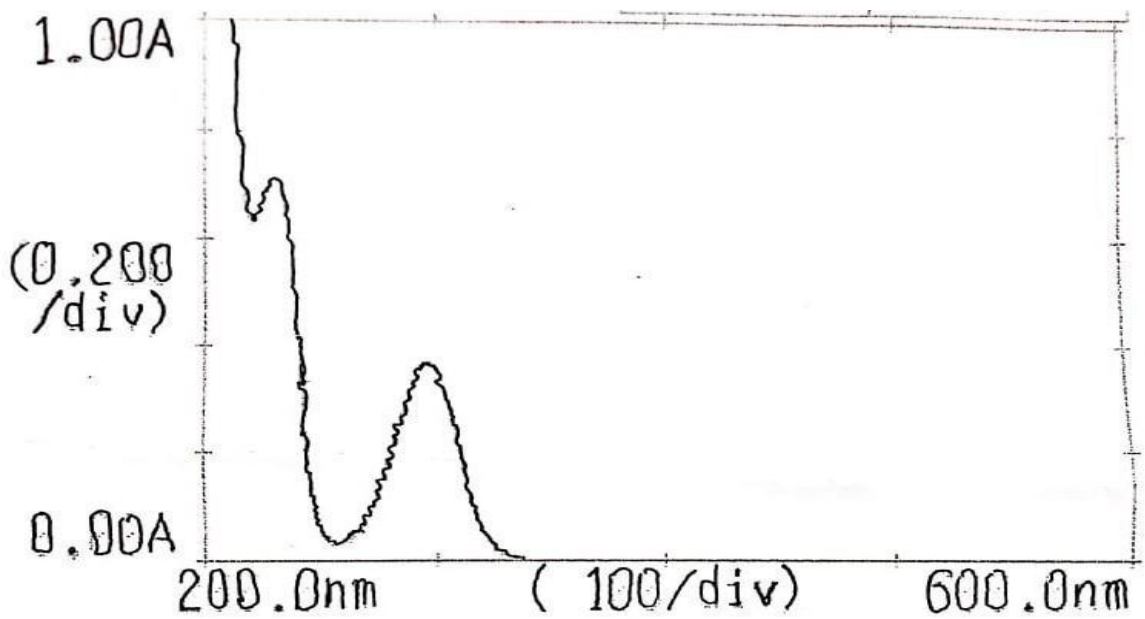
- Les échantillons ont été filtrés afin d'éliminer toutes les impuretés.
- Un balayage par spectrophotométrie UV/visible pour la détermination des longueurs d'ondes d'absorption. Après étude, il a été trouvé que  $\lambda = 295 \text{ nm}$  et  $\lambda = 296 \text{ nm}$  pour l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique respectivement,
- Le traitement de rejet a été effectué dans les mêmes conditions optimales obtenues pour le traitement de la solution contaminée par l'acide salicylique.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors de notre étude sur la photolyse de polluants pharmaceutiques émergents à savoir l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique en présence d'oxyde de zinc et de dioxyde de titane a été rapportée et cela par le traitement des solutions contaminées en premier lieu et en second le traitement d'un rejet .L'influence de plusieurs facteurs a été effectuée à savoir : la concentration de polluant, la concentration de catalyseur à différentes valeurs de pH.

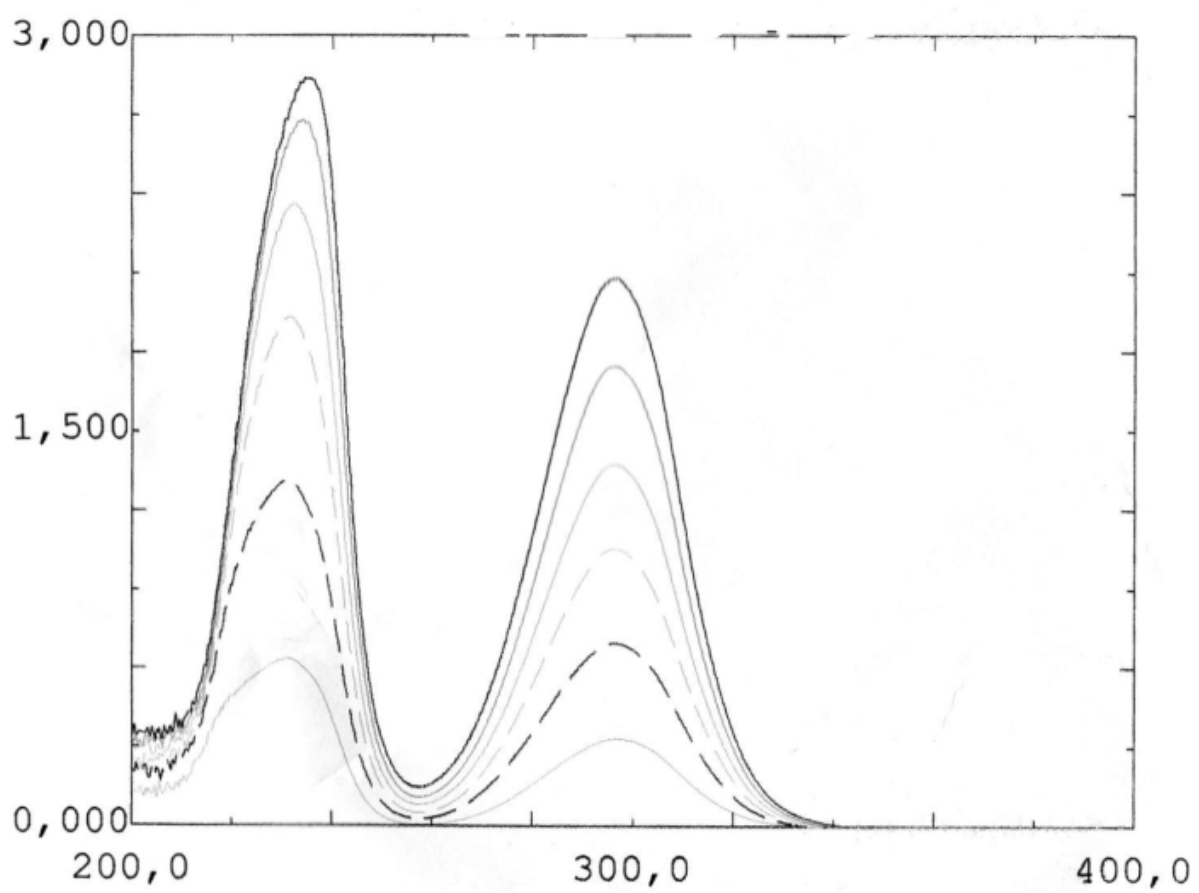
### III.1. Caractérisation

#### III.1.1. Spectrophotométrie UV-visible

Un balayage a été effectué pour les substances pharmaceutiques étudiés afin de déterminer leurs longueur d'ondes d'absorption maximales. Les figures III.1 et III.2 représentent les spectres d'absorption des contaminants pour différentes concentrations, obtenu lors de la réaction de photolyse. Il a été trouvé que la longueur d'onde  $\lambda = 296$  nm,  $\lambda = 295$  pour l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique respectivement.



**Figure III .1 :** Spectres d'absorption pour différentes concentrations du AC



**Figure III.2 :** Spectres d'absorption pour différentes concentrations du AAS

### III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La figure ci-dessous représente le spectre FTIR de l'acide salicylique.

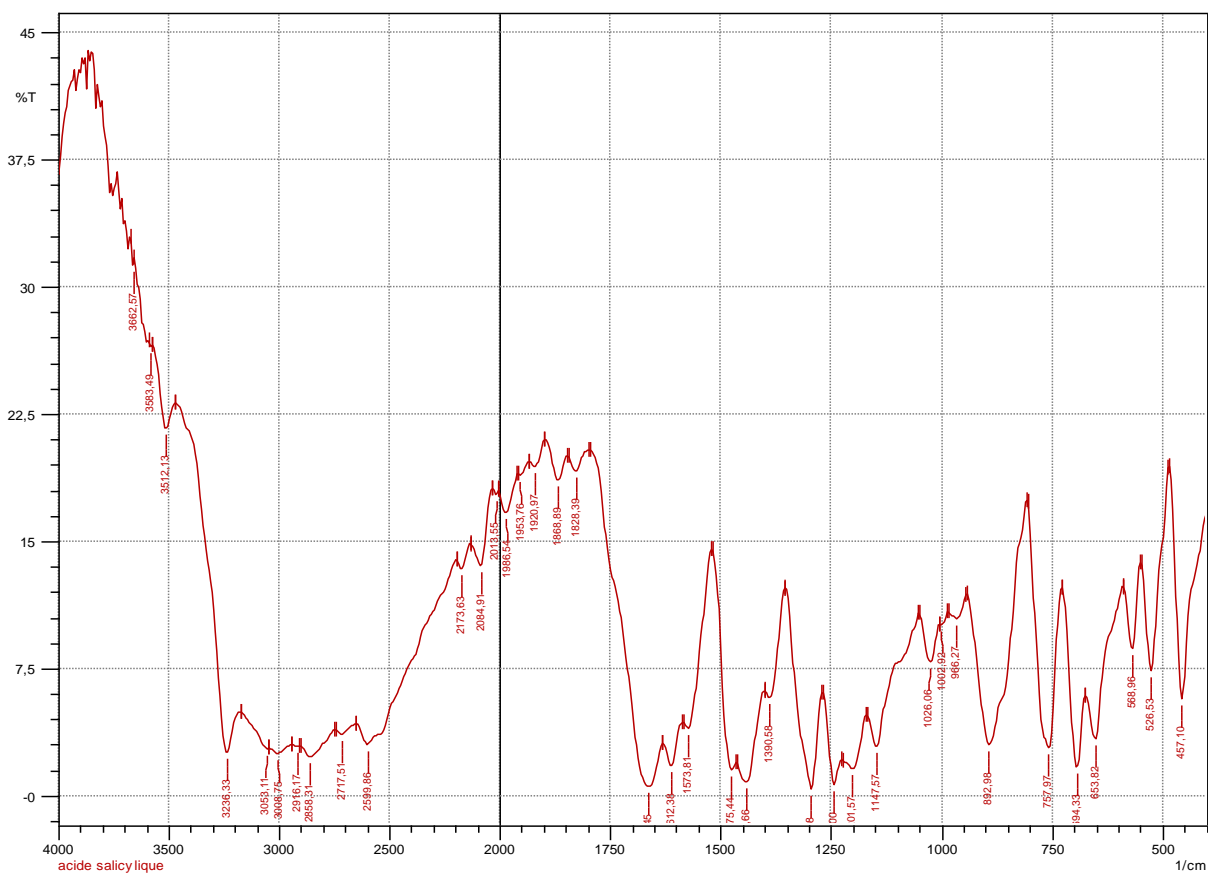


Figure III.3 : Spectre FTIR d'AC

L'analyse des spectres montre les bandes caractéristiques de l'acide salicylique :

3512.71  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations du groupement O-H

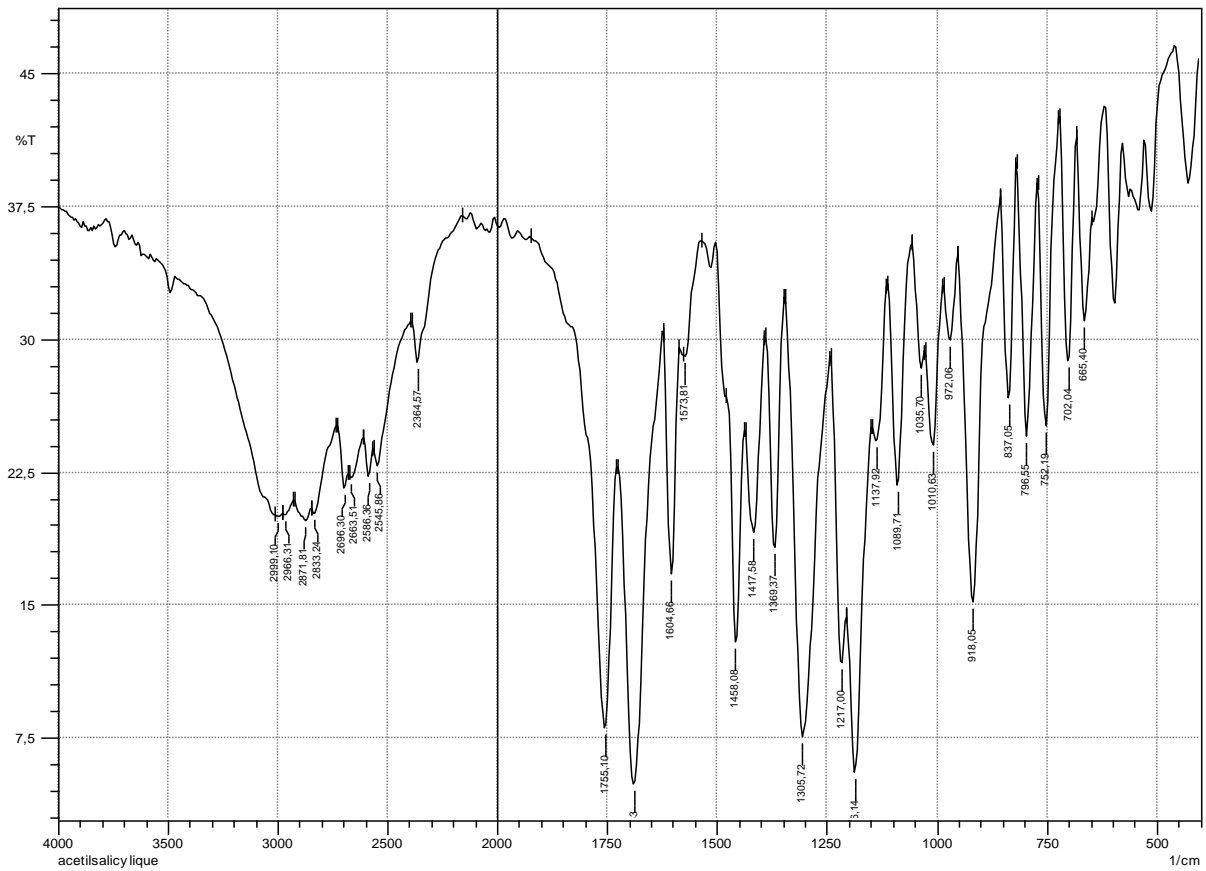
2599  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations C-H

1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  : bande caractéristique des vibrations du groupement C=O.

1563.7  $\text{cm}^{-1}$  bande caractéristique d'élongation du groupement aromatique C=C

La figure ci-dessous représente le spectre FTIR de l'acide acétylsalicylique.

La figure ci-dessous représente le spectre FTIR de l'acide acétylsalicylique.



**Figure III.4 :** Spectre FTIR de AAS

La bande à  $2833 \text{ cm}^{-1}$ : bande caractéristique des vibrations C-H

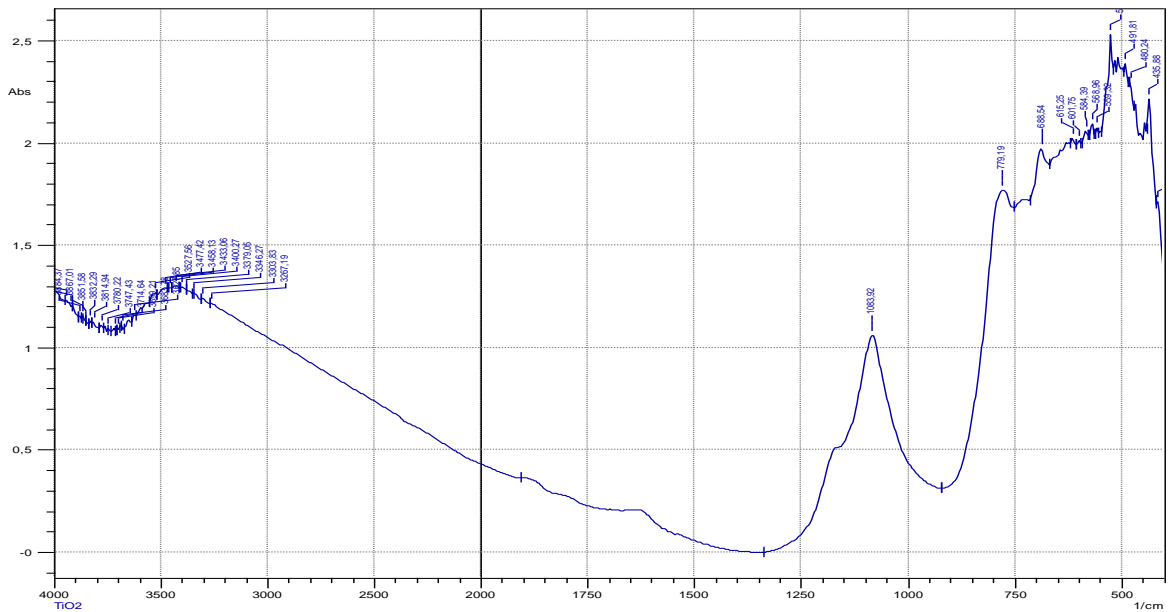
$1755.5 \text{ cm}^{-1}$ : bande caractéristique d'élongation du groupement C=O.

$1604 \text{ cm}^{-1}$ : bande caractéristique élongation du groupement aromatique C=C

$1689.53 \text{ cm}^{-1}$ : bande caractéristique de la vibration C=O (aldéhyde aromatique)

$1305.5 \text{ cm}^{-1}$ : bande caractéristique du groupement C-O.

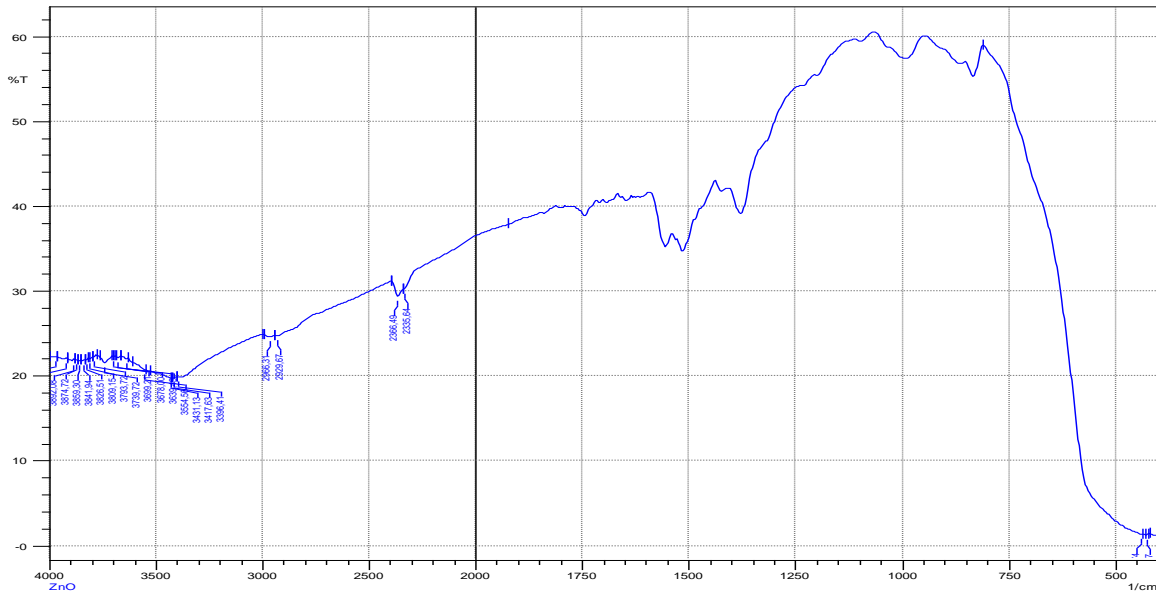
La figure ci-dessous représente le spectre FTIR du catalyseur TiO<sub>2</sub> :



**Figure III.5 :** Spectre FTIR de TiO<sub>2</sub>

Analysant cette figure, il a été remarqué que les bandes situées de 602 cm<sup>-1</sup> et 739 cm<sup>-1</sup> sont attribués au mode de vibration stretching de liaisons Ti - O. Le pic d'absorption à 690 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode de vibration stretching des liaisons Ti - O ou Ti = O. Les bandes 820 cm<sup>-1</sup> et 1247 cm<sup>-1</sup> correspondent aux pics d'absorption des groupes métal-hydroxyle Ti - O ou Co - O. La bande de vibration autour de 1500 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations de la double liaison C = H. La contribution des liaisons O - H est autours de 2300 cm<sup>-1</sup> et de 2400 cm<sup>-1</sup>, cela suggère que l'origine de ces liaisons est due au solvant impliqué dans le protocole d'élaboration. Les bandes autours de 2670 cm<sup>-1</sup> et 3250 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à des liaisons O - H.

e o

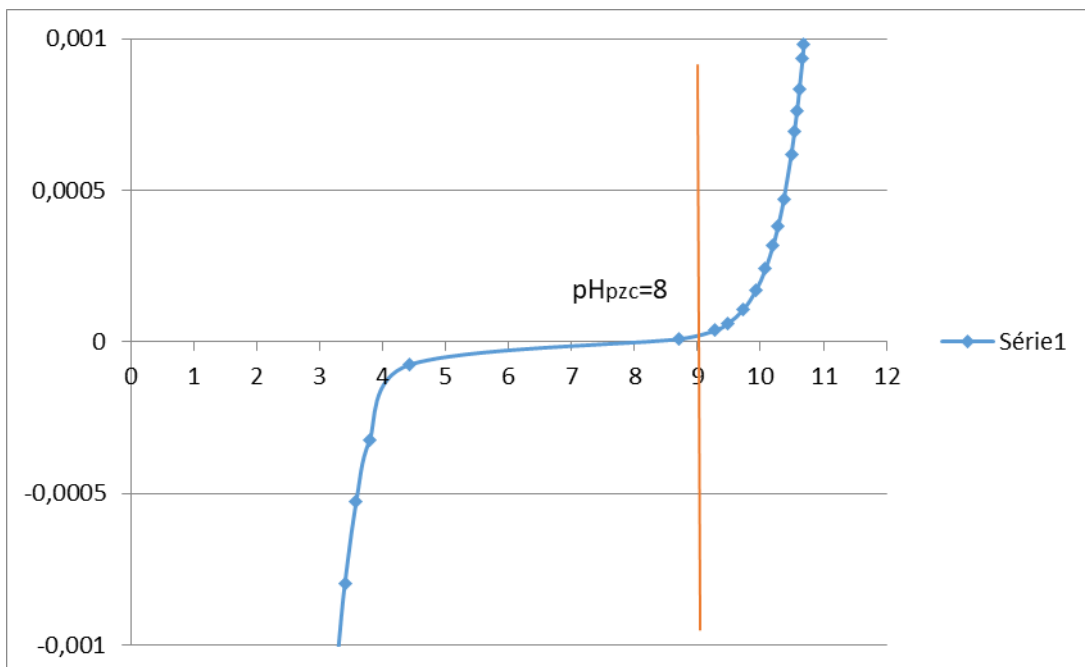




Il a été remarqué à partir de la figure ci-dessus que la valeur de  $pH_{pzc}$  pour le catalyseur  $tio_2$  est comprise entre [6,2-8] ce qui implique que la surface de ce dernier est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 6,2 est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8. [48]

### III.1.3.2. Pour l'oxyde de Zinc ZnO

La courbe suivante représente les résultats obtenus  $Q$  en fonction de pH pour le catalyseur ZnO.



**Figure III.8 :**  $pH_{pzc}$  du l'oxyde de zinc (ZnO) l'intersection est entre 6.8et 8.8

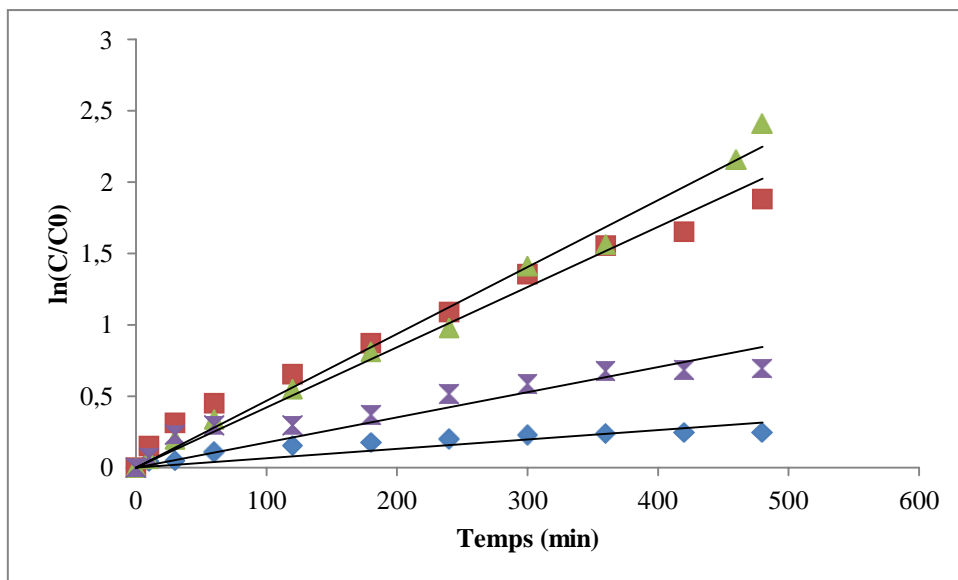
Nous remarquons sur la figure que la valeur de  $pH_{pzc}$  est comprise entre [6,8-8,8]. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 6,8 est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8.8.

### III.1.4. Point de fusion

Après la synthèse de l'acide acétylsalicylique, le mesure de point de fusion a été effectué et il a été trouvé de l'ordre de  $135^{\circ}\text{C}$ , cela est en parfait accord avec les résultats trouvés par [49]

### III.1.5. Détermination de l'ordre cinétique de dégradation photo-catalytique de l'acide salicylique et l'acétylsalicylique

La figure ci-dessus représente  $\ln C/C_0$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour l'acide salicylique.



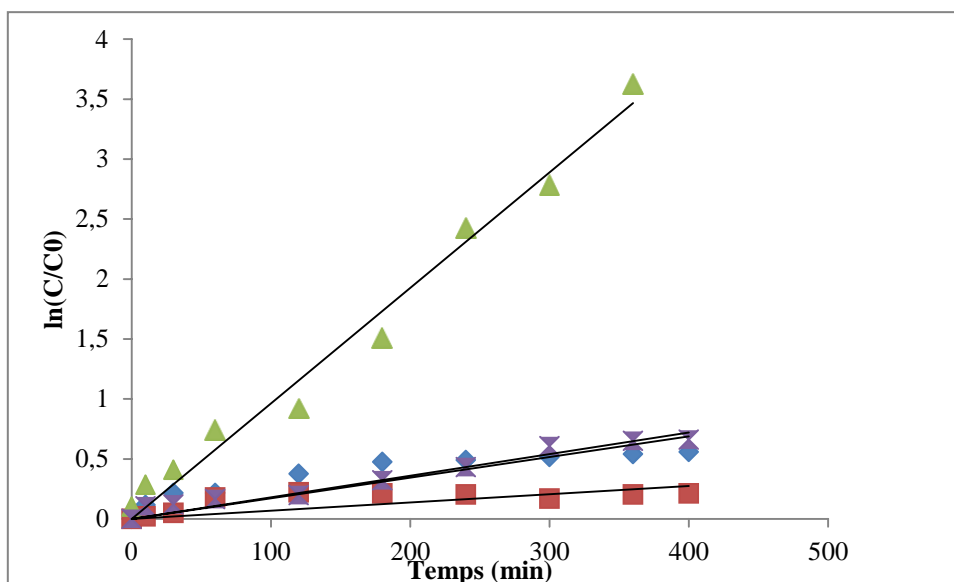
**Figure III.9.** Le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour AC.

Le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps ( $t$ ) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . La figure III.9 illustre le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (1,6 - 4.5- 7 - 12) sont les suivantes : 0,0005 ; 0,0037 ; 0,0047 ; 0,0014 (min)

**Tableau III.1 :** Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour ZnO (AC)

|      |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|
| pH   | 1,6    | 4,5    | 7      | 12     |
| R(%) | 22     | 85     | 91     | 50     |
| k    | 0,0005 | 0,0037 | 0,0047 | 0,0014 |
| R2   | 0,8645 | 0,9861 | 0,9899 | 0,9182 |

La figure ci-dessus représente  $\ln C/C_0$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour l'acide acétylsalicylique.



**Figure III.10.** Le tracé de  $\ln (C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales pour AAS

Le tracé de  $\ln (C/C_0)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . La figure III.10 illustre le tracé de  $\ln (C/C_0)$  en fonction du temps à différentes concentrations initiales. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (1,6 - 4,5- 7 - 12) sont les suivantes : 0,0007 ; 0,0017 ; 0,0096 ; 0,0018 (min)

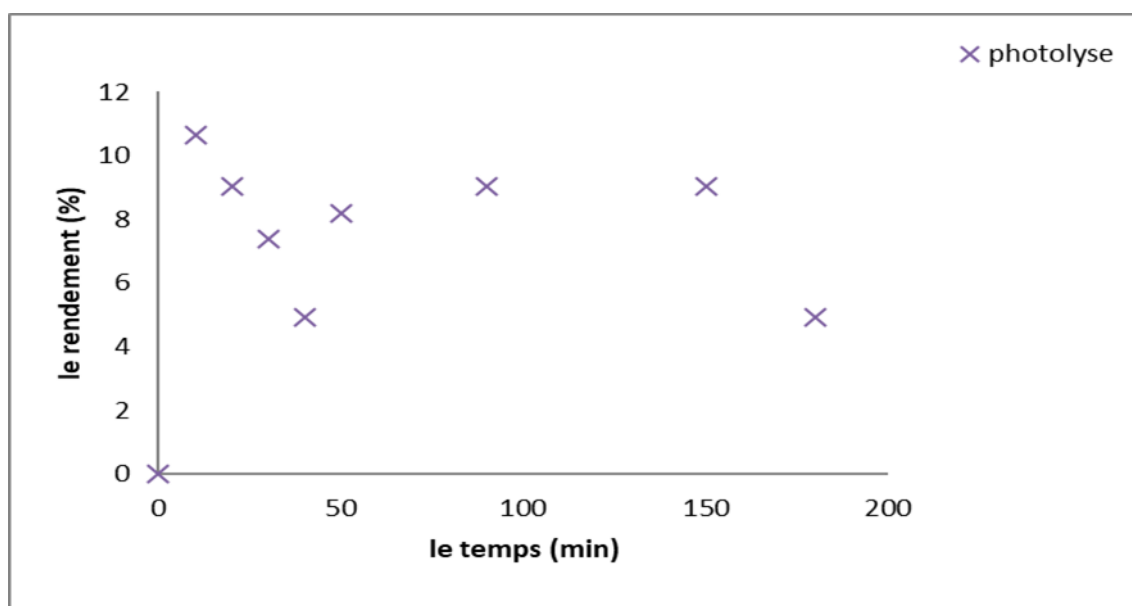
**Tableau III.2.** Valeurs des constantes cinétiques, vitesse de réaction, taux de dégradation pour ZnO (AAS)

|      |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|
| pH   | 1,6    | 4,8    | 7      | 12     |
| R(%) | 19,15  | 43     | 97     | 48     |
| K    | 0,0007 | 0,0017 | 0,0096 | 0,0018 |
| R2   | 0,189  | 0,6233 | 0,9806 | 0,957  |

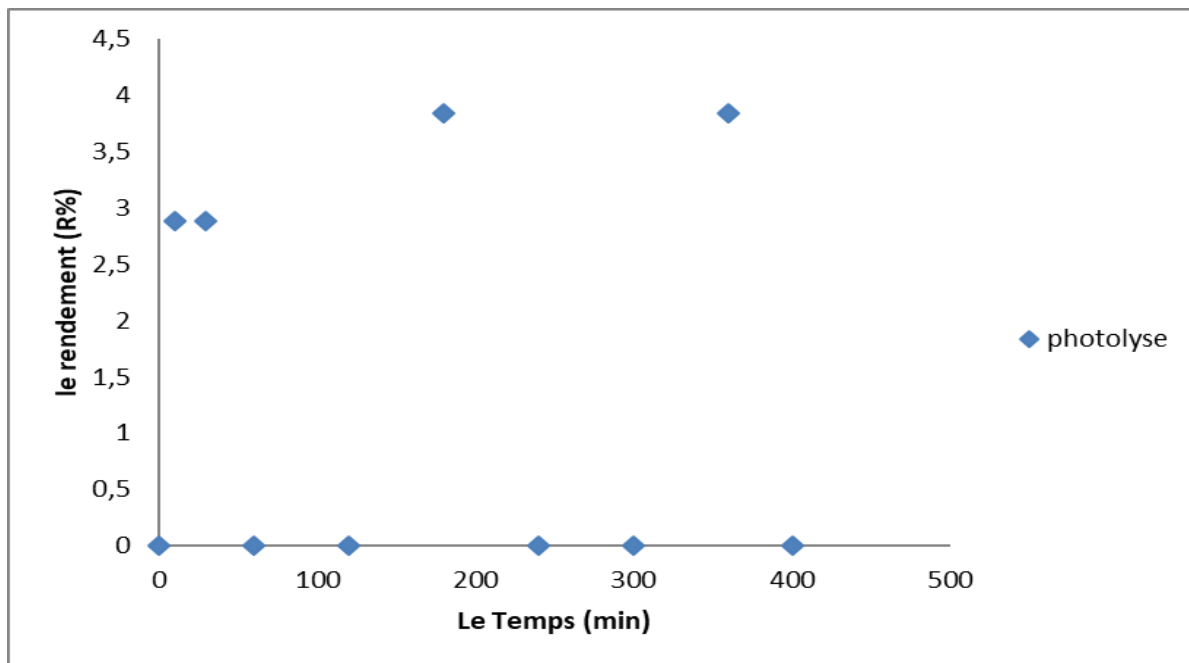
## III.2. Photo-catalyse

### III.2.1. Photolyses

Des essais préliminaires ont été effectués pour voir la décomposition de l'acide salicylique et de l'acide acétylsalicylique sous lumière UV en l'absence du catalyseur. Afin d'étudier la décomposition des polluants par photolyse directe, une solution de ces derniers de concentration de 10 mg/l a été soumise aux rayons UV dans le réacteur photovoltaïque. Les figures ci-dessous représentent Photolyse du AC, [AC] = 10mg.L<sup>-1</sup>, pH= 4.5 et Photolyse du AAS, [AAS] = 10mg.L<sup>-1</sup>, pH =4.8 respectivement



**Figure.III.11:** Photolyse du AC, [AC] = 10mg.L<sup>-1</sup>, pH= 4.5

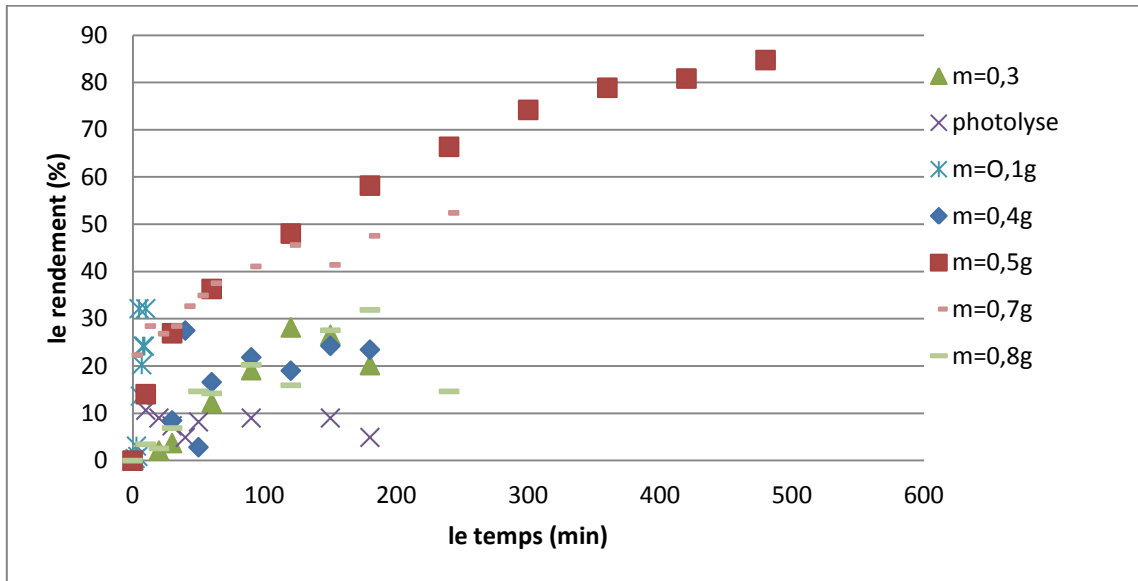


**Figure III .12 :** Photolyse du AAS, [AAS] = 10mg.L<sup>-1</sup>, pH =4.8

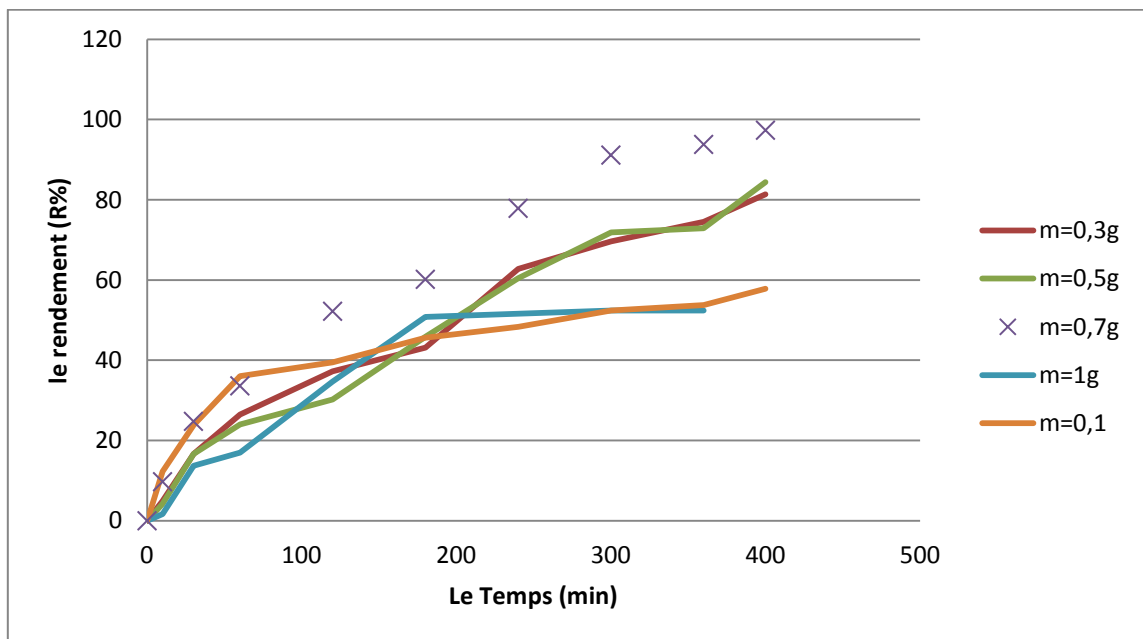
D'après les figures III.11 et III.12, il a été remarqué qu'il n'y avait pas de changement dans la dégradation des deux polluants, ce qui signifie que la dégradation de l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique ne se fait qu'en présence du catalyseur.

### III.2.2. Effet de masse de ZnO sur la dégradation des polluants

Effet de la masse de catalyseur (ZnO) sur la photolyse des polluants (acide salicylique et acide acétylsalicylique) en utilisant des quantités allant de 0,1 g à 1 g. Les expérimentations ont été réalisées avec une solution à 10 mg/L des deux polluants. Les résultats obtenus pour la dégradation de l'AC et de l'AAS sont donnés respectivement sur les deux figures suivantes.



**Figure III .13 :** Evolution du taux de dégradation d'acide salicylique pour différents masse ZnO, [AC]=10mg/l.



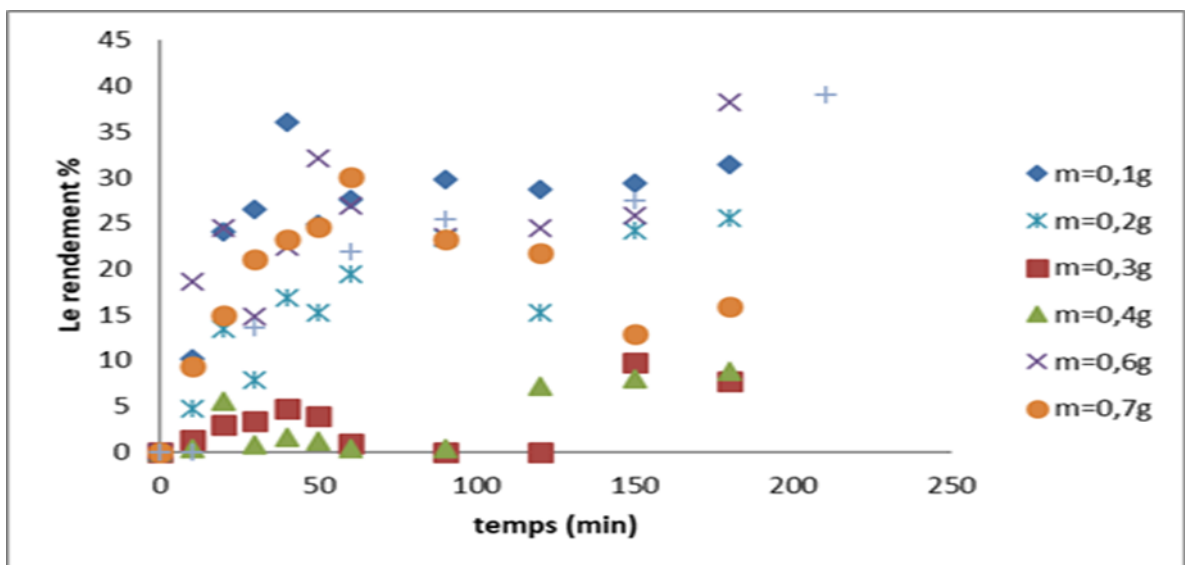
**Figure III .14 :** Evolution du taux de dégradation D'acide Acétylsalicylique pour différents masse de ZnO, [AAS]=10mg/l.

Les résultats représentés sur la figure III.10 montre que les taux de dégradation de l'acide salicylique par ZnO à des masses différentes sont très importants et peuvent atteindre la valeur de 80% d'élimination à  $t=420$  min, à la masse de catalyseur (0,5g) . La figure III.14 montre que la valeur de dégradation de l'acide acétylsalicylique atteint jusqu'à 91 % à  $t = 300$  min, à une masse de catalyseur (0,7 g).

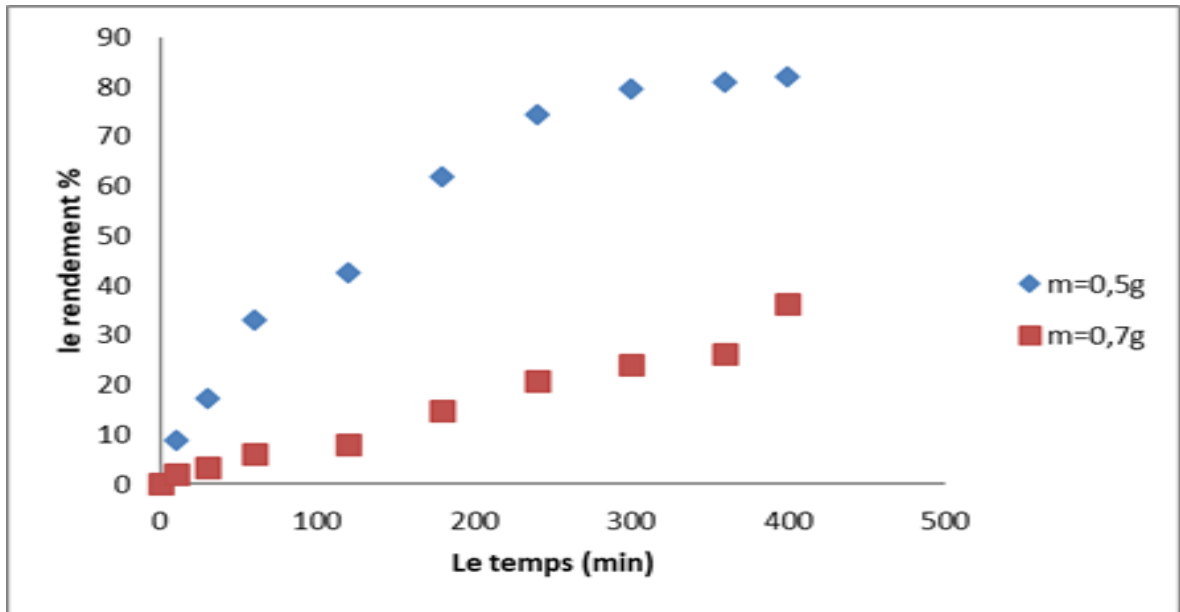
Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'absorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation du taux de dégradation. Toutefois une trop grande quantité affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation. [50]

### III.2. 3. Effet de masse de TiO<sub>2</sub> sur la dégradation des polluants

L'effet de la masse de TiO<sub>2</sub> dans la gamme (0,1-1 g) pour une concentration initiale de polluant égale à 10 mg/L. L'évolution de la vitesse de dégradation en fonction des différentes concentrations du catalyseur est représentée sur les figures III.15 et III.16 pour l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique respectivement.



**Figure III .15 :** Evolution du taux de dégradation d'AC pour les deux différentes masses de TiO<sub>2</sub> (pH=4,5 ; [AC]=10mg/l)



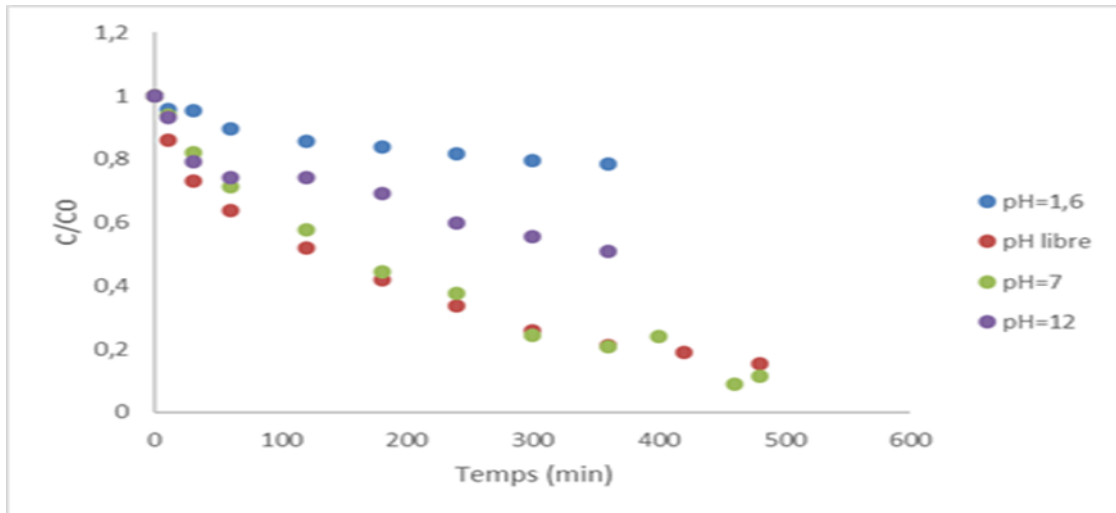
**Figure III .16 :** Evolution du taux de dégradation d'AAS pour les deux différentes masses de TiO<sub>2</sub> (pH=4,8 ; [AAS]=10mg/l)

Pour la Figure III.15, les résultats étaient proches et similaires cependant nous avons observé une bonne dégradation à m=0,6g de 38% à t=180min. Figure III .16 a montré qu'il y avait une dégradation de 82 % du AAS après 400 minutes avec une masse de 0,5g .

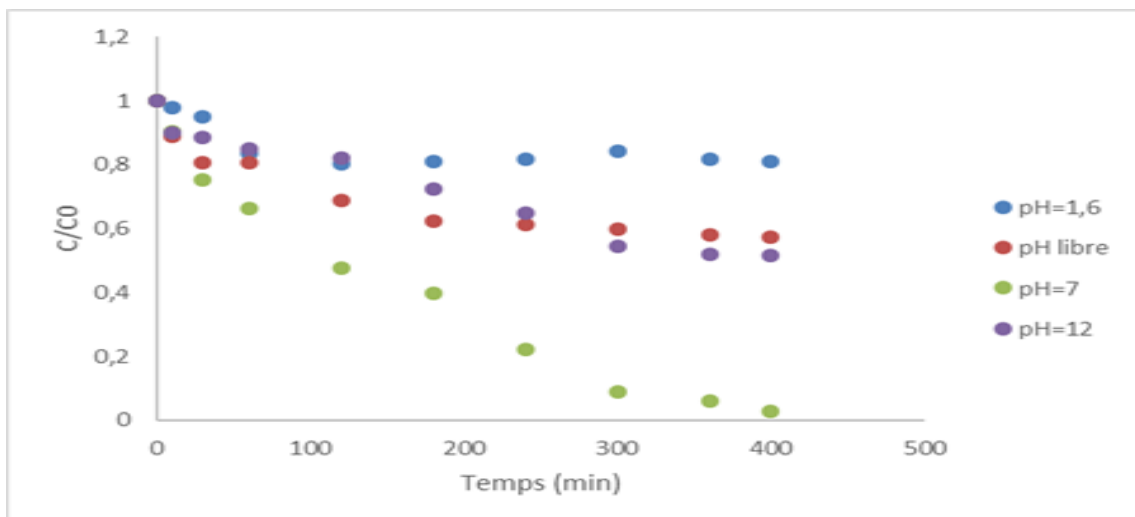
#### III.2.4. Effet de pH de la solution sur la dégradation

Le pH de la solution est un paramètre très important dans le cas des réactions photocatalytiques qui se produisent à la surface des particules semi-conducteur. La dégradation de l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique selon différentes valeurs initiales de pH des solutions qui varie 1,6 à 12 est donnée sur les figures III.15.et III.16 respectivement.





**Figure III .17 :** Evolution de différents pH de AC en fonction de temps ([AC]=10mg/l ; m(ZnO)=0,5g)



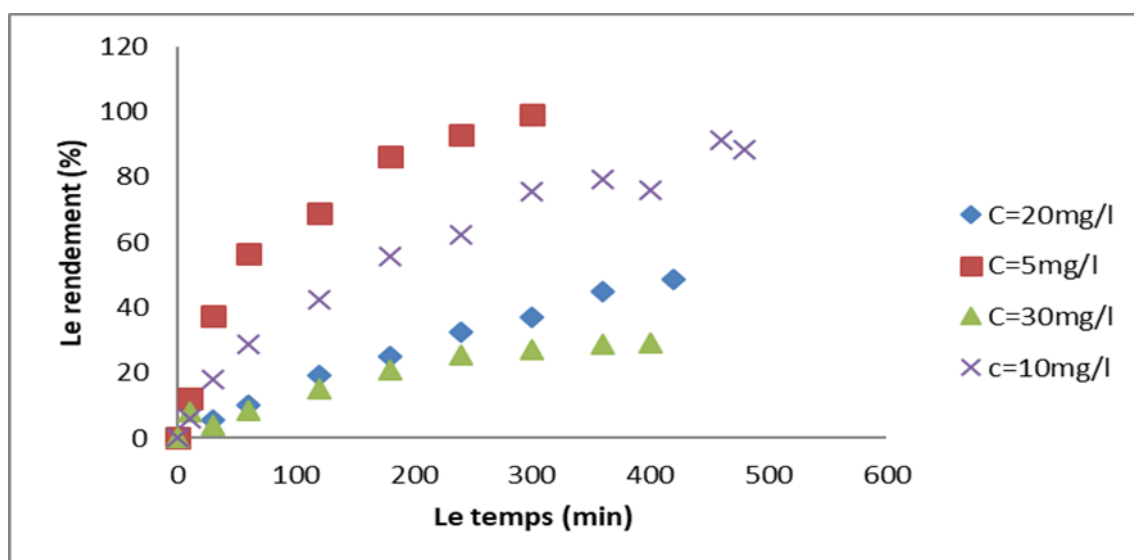
**Figure III .18 :** Evolution des différents pH de AAS en fonction de temps ([AAS]=10mg/l ; m(ZnO)=0,7g)

La dégradation des polluants varie en fonction du pH. Il a été remarqué une augmentation du rendement de dégradation à pH=7 pour les deux polluants. Le milieu réactionnel est caractérisé par une teneur élevée en ion OH-hydroxyle. Ces ions peuvent se transformer en radicaux OH. Et participer à la photolyse des polluants. Pour un pH neutre, l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique se trouve principalement sous sa forme ionique, plus réactive que la forme moléculaire. Les travaux de [chi-hsin] sur la décomposition

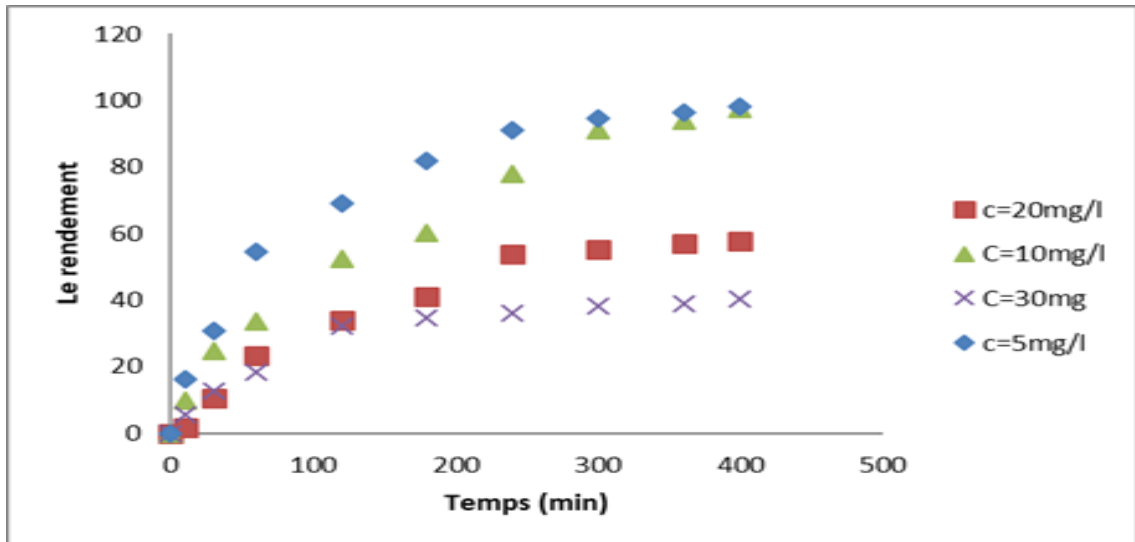
photo catalytique de l'acide salicylique sur divers catalyseurs sont en accord avec nos résultats.

### III.2.5. Effet de concentration

Les variations de concentration de l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique de 5 à 30 mg/l à un pH égal à 7 et une quantité de catalyseur utilisée est constante de l'ordre de 0,5 et 0,7 g pour les deux polluants respectivement. Il a été clairement remarqué que la décomposition du polluant, que ce soit d'acide salicylique ou d'acide acétylsalicylique 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 dégradation.



**Figure III .19 :** Evolution du taux de dégradation d'AC pour différents concentration (pH=7 ; [ZnO] = 0,5g)



**Figure III .20 :** Evolution du taux de dégradation d’AAS pour différents concentration (pH=7 ; [ZnO] = 0.7g)

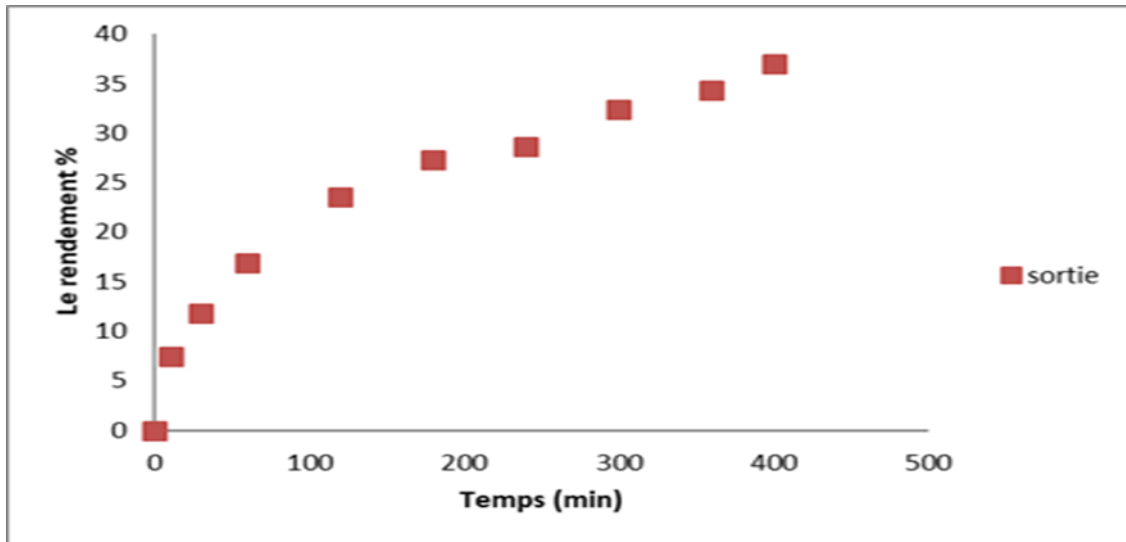
Ces résultats peuvent être interprétés comme suit : une concentration plus élevée conduit à un nombre plus élevé de particules polluantes adsorbées en surface et occupant ainsi les sites actifs du catalyseur, ce qui ralentit la génération des espèces actives responsables de photoréaction. De plus, la solution concentrée forme un écran qui nuit à la pénétration de la lumière, contrairement aux concentrations plus faibles [52]. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par Sakthivel et al. [53]

### III .2.6. Le traitement du rejet contaminé par les polluants (Acide salicylique ; Acide acétylsalicylique)

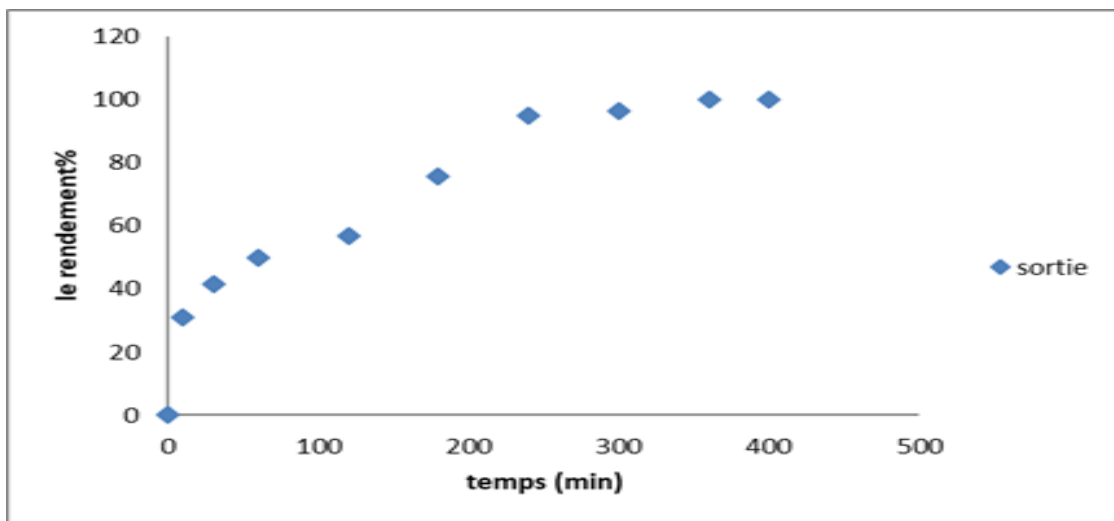
|               |              |
|---------------|--------------|
| pH=7          | pH=7         |
| C (AC) =5mg/l | C(AAS)=5mg/l |
| m(ZnO)= 0,5g  | m(ZnO)= 0,7g |

#### III.2.6.1. En aval

Les figures III.19 et III.20 représentent la vitesse de dégradation des eaux usées (en aval de la station) contaminées par l’ajout de l’acide salicylique et d’acide acétylsalicylique, respectivement en fonction du temps.



**Figure III .21 :** Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AC (sortie)  
 ([AC] =5mg/l ; pH=7 ;m(ZnO)=0,5g)

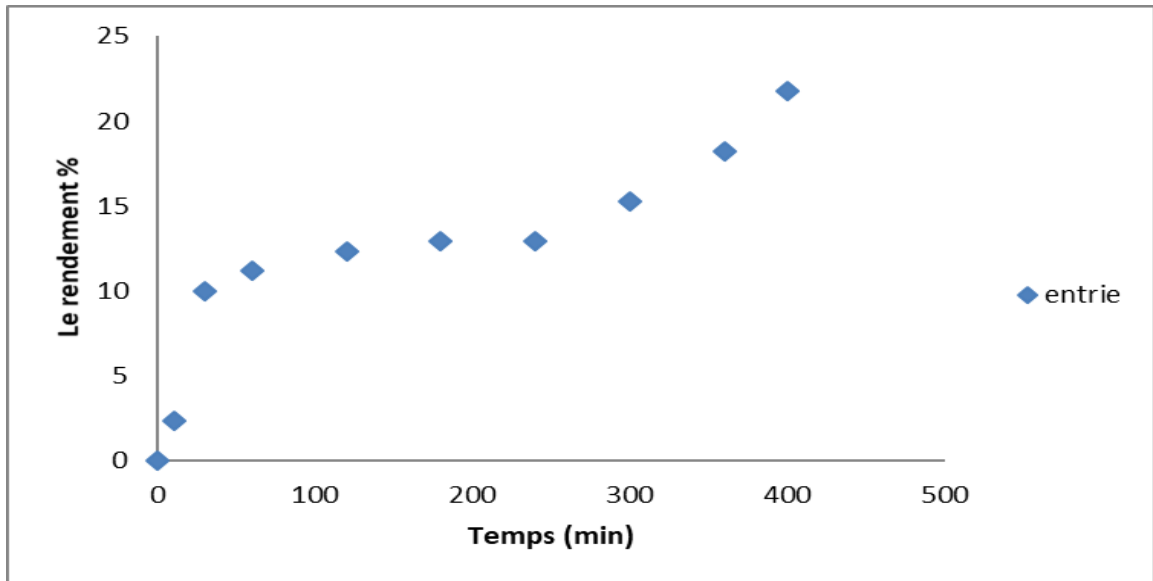


**Figure III .22 :** Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AAS (sortie)  
 ([AAS]=5mg/l ; PH=7 ; m(ZnO)=0,7g).

La figure III .19 montre une légère dégradation de l'acide salicylique de l'ordre de 37 %.  
 La figure III .20 indique une dégradation totale de l'acide acétylsalicylique à partir de 400 minutes.

### III.2.6.2. En amant de la station

Etude de la vitesse de dégradation de l'acide salicylique dans les eaux polluées brute (entrée dans la station) en fonction du temps représentée sur la courbe suivante :



**Figure III .23 :** Evolution du taux de dégradation du rejet contaminé par AC (Amant) ([AC]=5mg/l ; pH=7 ; m(ZnO)=0,5g)

La figure III.23 montre une très légère dégradation de l'acide salicylique dans le rejet contaminé (en amont) avec une valeur de l'ordre de 21% par rapport aux résultats obtenus dans les eaux en aval de la station. Ceci est dû à la présence de plusieurs polluants et composés chimiques dans l'eau brute (entrant dans la station), ce qui a entravé et ralenti le processus de dégradation.

## CONCLUSION

La qualité des eaux peut être affectée par l'activité humaine ce qui produit sa contamination en raison de la présence de sels minéraux en grande quantité et/ou matière organique ou minérale qui doit être réduite ou complètement éliminée. Pour lutter contre la pollution des eaux, plusieurs techniques ont été mises en évidence. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancée possèdent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont destinés à contribuer à l'étude de l'élimination des polluants émergents à savoir : l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique par la photo-catalyse et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Le traitement de l'acide acétylsalicylique par procédé photo-catalytique montre que les valeurs optimales à considérer lors de l'application de ce système sont : la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique est de l'ordre de 5mg/L, la valeur de pH est de l'ordre de 7 et la masse du catalyseur oxyde de zinc (ZnO) est de 0,7 g, pour ces conditions le taux de dégradation le plus élevé a été trouvé de l'ordre de 98%, pour un temps de 400mn,
- Pour le traitement de l'acide salicylique en utilisant le procédé photo-catalytique, les valeurs optimales obtenues sont : la concentration initiale de l'acide salicylique est de l'ordre de 5mg/L, la valeur de pH est de l'ordre de 7 et la masse du catalyseur oxyde de zinc (ZnO) est de 0,5 g, pour ces conditions le taux de dégradation le plus élevé a été trouvé de l'ordre de 99%, pour un temps de 300 mn.

Les résultats montrent que la photo-catalyse hétérogène peut être utilisée comme un outil puissant pour dégrader cette classe de polluants. L'utilisation du catalyseur tel que ZnO sous l'effet des radiations ultraviolets permet d'offrir une solution alternative en terme économique pour le traitement des eaux usées

contenant des produits pharmaceutiques tels que l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique.

En perspective, on recommande les points suivants :

- Elargir cette étude en estimant d'autres paramètres tels que l'effet de la température, la puissance du rayonnement et aussi l'agitation,
- Approfondir l'étude afin de comprendre le mécanisme réactionnel de la dégradation du polluant et aussi le mode d'action du catalyseur sur la dégradation





## Annexe

### I .4.5.2. Normes Algériennes

Les normes de rejets des effluents industriels sont fixées par la loi n° 83-17 du 16 Juillet 1983 portant code des eaux, de l'ordonnance n° 96-13 du 15 Juin 1996 modifiant et complétant la loi n° 83-17, du décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides des industriels et du décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 de la république Algérienne définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [12]

Tableau I.6 : Normes Algériennes de rejets des effluents liquides [12]

| Paramètres      | Valeurs limites |
|-----------------|-----------------|
| pH              | 6.5-8.5         |
| DBO5            | 30 mg/L         |
| DCO             | 120 mg/L        |
| MES             | 35mg/L          |
| Azote total     | 30 mg/L         |
| Phosphore total | 10 mg/L         |
| Hydrocarbures   | 10mg/L          |
| Plomb           | < 0.5 mg/L      |
| Fer             | 3 mg/L          |
| Mercuré         | 0.01mg/L        |
| Zinc            | 3 mg/L          |

Le tableau ci-dessous représente les résultats obtenue par l'ONA pendent 3 jours

Tableau . Les résultat obtenu par l'ONA pendant 3 jours

| Température (C°) |        | pH          |        | Conductivité (S.m <sup>-1</sup> ) |        | Oxygène dissous (mg(O <sub>2</sub> )/l) |        |
|------------------|--------|-------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------------|--------|
| Entrée           | Sortie | Entrée      | Sortie | Entrée                            | Sortie | Entrée                                  | Sortie |
| 23               | 24,6   | 7,4         | 7,35   | 1679                              | 1344   | 0,1                                     | 4,83   |
| 22,9             | 23,8   | 7,59        | 7,61   | 1885                              | 1320   | 0,1                                     | 5,64   |
| 23,8             | 24,5   | 7,56        | 7,7    | 1749                              | 1333   | 0,14                                    | 5,17   |
| MES (mg/l)       |        | DBO5 (mg/l) |        | DCO (mg/l)                        |        |                                         |        |
| Entrée           | Sortie | Entrée      | Sortie | Entrée                            | Sortie |                                         |        |
| 248              | 8      | 394         | 15     | 1091                              | 80     |                                         |        |
| 272              | 6      | 378         | 14     | 983                               | 75     |                                         |        |
| 224              | 8      | 356         | 16     | 788                               | 63     |                                         |        |

Les figures ci-dessous représentent les courbes d'étalonnage pour les deux polluants étudiés.

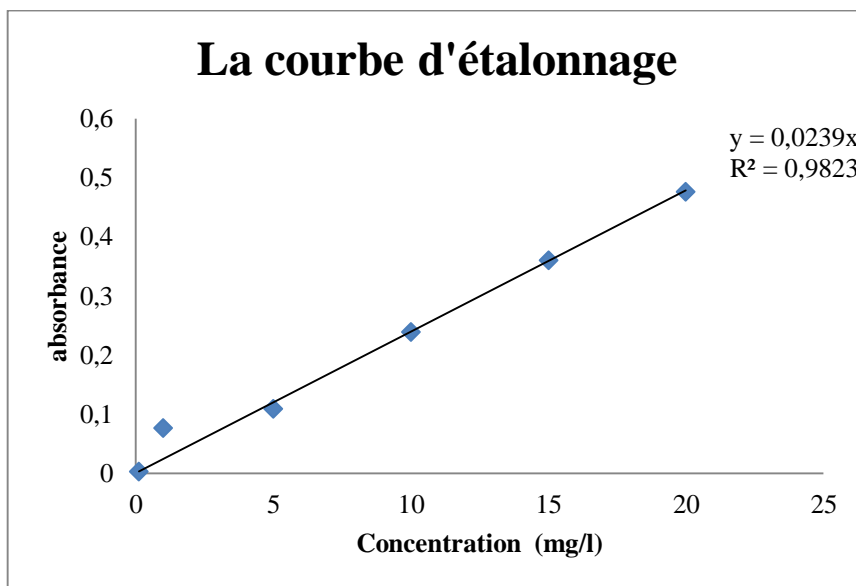


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique

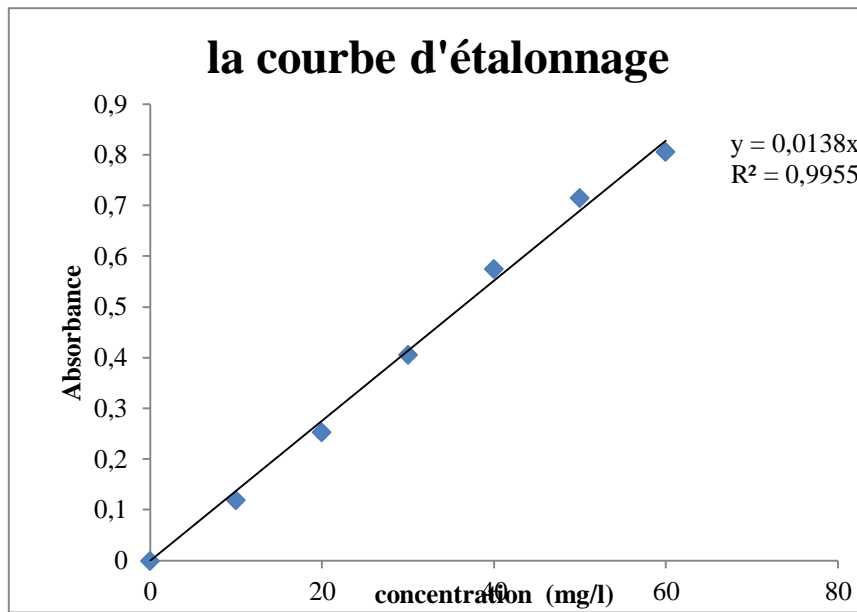


Figure 2: Courbe d'étalonnage de l'acide acétylsalicylique