

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**

**Laboratoire de Génie Chimique**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Option : Génie chimique**

**Etude de l'influence de dopage par oxyde de tungstène ( $WO_3$ ) sur l'activité photocatalytique de Nanocomposites à base de  $TiO_2$ -Montmorillonite**

Présenté par :

ZIAT Omar

AISSANI Abdellah

Encadré par :

Pr H KHALAF

Dr M HOUARI

Année universitaire 2017/2018

## RESUME

Le but de ce travail est l'élimination photocatalytique du polluant pharmaceutique Molsidomine en utilisant le dioxyde de titane, tungstène et la montmorillonite.

Afin d'étudier l'influence de dopage par tungstène (W), ainsi que l'intercalation entre les feuillets de montmorillonite, sur l'activité photocatalytique, trois photocatalyseurs ont été synthétisés :  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2$ -W (5% massique),  $\text{TiO}_2$ -W-Mont par la méthode thermique sol-gel. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par DRX qu'a montré la formation de la phase anatase qu'il est la forme la plus active de  $\text{TiO}_2$ , et par FTIR. Par la suite, une étude sur l'effet de certains paramètres influençant la dégradation photocatalytique tels que : la concentration du catalyseur, la concentration de polluant, son adsorption, durée du traitement photocatalytique et type des irradiations a été réalisée.

Les testes photocatalytiques ont été effectués sous conditions optimisées, à savoir 0,75 g /L de catalyseur et 100 mg /L de molsidomine, sous irradiation UV et visible pour étudier l'activité photocatalytique des trois photocatalyseurs synthétisés. Le meilleur taux de dégradation, estimé à 90%, a été obtenu avec le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  pur sous irradiation UV.

### Mots clés :

- Photocatalyse hétérogène
- $\text{TiO}_2$
- $\text{TiO}_2$ -W
- Mont- $\text{TiO}_2$ -W nanocomposites
- Molsidomine

## اللمخص

الهدف من هذا العمل هو تقوية المياه منقاي المركب بالصريالني مولسري دويين (بتقنية نلحفي زالضويي يبلت عم الشل يلكسري دالتي انتال غبتن ول موت موريل ورييت .

من أجل دواسق شاط لكفخي زالضويي عتالمقي اميغض يريثاثة حفزات ضويية بشلي الكسري دالتي انمفردده، (%5 كل ي)  $TiO_2-W$  و  $TiO_2-W-Mont$  بواسطة لطريقة لحرارية الم حل ول الملامي بتمت دراس قترلي بللم حفزات التي تم الحصول علي هلبواس طاقكس ارال شعة السريية DRX التي ثبتت وجود الينداز ائس كل الأكترن شاط الشل يلكسري دالتي ان ، وكلكبأل شعة ت تحت لحرارة FTIR. بتمت دواسق شاط يرب عض لاع وامل التي يتوثر على التخل بالفتح ي زالضويي مثنان تلوي لالم حفز نقرلي زالمل وثة امتزاز لامل وث ، مدال م عمل جة ونوع الانعاعات.

بوعت جي فأض للشروط العمل ليقل دواسة وهي : 0..5 غرام ل لتر من الحفز و 055 م غ/ لتر مل مولسري دويين يتم إجراء إختبارات الشاط لكفخي زالضويي للمحفزات الضويية للمركبة. تحت أشع فوق اللفس جي و الأشعة للمويية . وقد أظهرت النتيج لالم حصل علي ها أول فلح علية الضويي لالم حفز الضويي يئلن يلكسري دالتي ان القوي هي للأض لن سرب لالم حفزات الأخرى ب م عدل 05. تحت إلتعاعات فوق اللفس جية.

لكل مائل م فتاحية :

- نلحفي زالضويي غير المتج لس.
- $TiO_2$ .
- $TiO_2-W$ .
- $TiO_2-W-Mont$  الم ركبات النل و تيية
- مولسري دويين.

## ABSTRACT

The objective of this work is the removal pharmaceutical pollutant Molsidomine by photocatalytic degradation, using titanium dioxide, tungsten and montmorillonite.

In order to study the influence of tungsten doping of  $\text{TiO}_2$  and their intercalation within the interlaminar spaces of montmorillonite, on the photocatalytic activity, three photocatalysts were synthesized  $\text{TiO}_2$  pure,  $\text{TiO}_2$ -W (5% by mass),  $\text{TiO}_2$ -W-Mont by the sol-gel thermal method. The catalysts obtained were characterized by XRD which gave us the anatase phase the most active form of  $\text{TiO}_2$ , and by FTIR. We has studied the effect of certain parameters influencing photocatalytic degradation such as : catalyst concentration, pollutant concentration, pollutant adsorption, duration of treatment and type of irradiations.

The photocatalytic tests were carried out under optimized conditions, namely 0.75 g / l of catalyst and 100 mg / l of molsidomine, under UV and visible irradiation to study the photocatalytic activity of the three photocatalysts synthesized. The best photocatalytic degradation results were obtained with photocatalyst  $\text{TiO}_2$  pure with a yield of 90% under UV irradiation.

### **Keywords:**

- Heterogeneous photocatalysis
- $\text{TiO}_2$
- $\text{TiO}_2$ -W
- Mont- $\text{TiO}_2$ -W
- Molsidomine

## **REMERCIEMENTS**

On remercie dieu tout puissant qui nous a donné la force et la santé, le courage et la volonté tout au long de notre travail pour qu'il soit une réussite mérité.

Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de Génie des Procédés de l'université de Saad Dahleb Blida 1.

Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements, notre vive reconnaissance et notre sincère gratitude au monsieur H KHALAF, professeur à l'Université de Saad Dahlab Blida 1 pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses précieux conseils et ses justes orientations qu'il n'a cessé de nous apporter tout au long de cette recherche.

Un grand remerciement au monsieur M HOUARI, docteur à l'université de Saad Dahleb Blida 1 pour son guide et d'avoir assuré notre encadrement pour ce travail et pour son aide précieuse et le temps qui nous a consacré.

Nous tenons à remercier profondément le président de jury, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Nous exprimons aussi nos profondes gratitudes aux examinateurs, pour avoir accepté de juger ce travail.

On remercie tous nos amis et collègues et surtout les personnes qui ont participé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire et à cette occasion on s'exprime nos sincères remerciements à toute l'équipe du LGC et à notre collègue de laboratoire doctorant N MOGHNI pour tout son soutien qui nous a donnés.

Enfin, on s'adresse nos plus sincères remerciements à nos familles, nos parents et tous nos proches, qui nous accompagnées, aidés, soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

## **DEDICACE**

À mes parents  
en témoignage de leur affection,  
leurs sacrifices et de leurs précieux conseils qui m'ont conduit à  
la réussite dans tous ce que je fais,

À mes sœurs et mes frères  
en leur souhaitant la réussite dans leur vie,

À mon binôme  
pour tout ce qu'il a fait pour la réussite de ce travail

À tous mes proches  
A tous ceux qui m'ont aidé afin de réaliser ce travail,  
et à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

# TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
DEDICACES	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	01
<b>CHAPITRE 1 : L'EAU ET LES POLLUANTS PHARMACEUTIQUES</b>	
1.1 La pollution de l'eau.....	03
1.2 Les médicaments source de pollution.....	03
1.3 Sources de pollution.....	05
1.4 La molsidomine.....	06
<b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUE DE DEPOLLUTION DES EAUX</b>	
2.1 Techniques de dépollution des eaux.....	07
2.1.1 Méthodes non destructives.....	07
2.1.1.1 Adsorption sur charbon actif.....	07
2.1.1.2 Filtration membranaire.....	08
2.1.2 Méthodes destructives.....	08
2.1.2.1 Les procédés d'oxydation avancés.....	08
2.2 La photocatalyse hétérogène.....	08
2.2.1 Principe.....	09
2.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	10
2.2.3 Application de la photocatalyse .....	10
2.2.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	11

2.2.5	Semi-conducteur et la photocatalyse .....	11
2.3	Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	13
2.4	Le tungstène (W).....	14
2.5	Minéraux argileux.....	16
2.5.1	La montmorillonite.....	16
2.5.2	Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	17
2.5.3	Argiles modifiées.....	18
2.6	La technique sol-gel.....	19
2.6.1	Avantages et Inconvénients de La technique sol-gel.....	19
<b>CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES</b>		
3.1	Présentation des produits et appareils.....	20
3.1.1	Produits et réactifs chimiques utilisés.....	20
3.1.2	Appareillages.....	20
3.2	Méthode d'analyse des solutions.....	21
3.3	Purification de la bentonite.....	22
3.3.1	Lavage par la solution sodique.....	22
3.3.2	Lavage par l'eau distillée.....	22
3.3.3	Siphonnage.....	22
3.3.4	Centrifugation.....	23
3.3.5	Dialyse.....	23
3.3.6	Séchage.....	23
3.4	Préparation des photocatalyseurs.....	23
3.4.1	Synthèse de photocatalyseur TiO <sub>2</sub> .....	23
3.4.2	Synthèse de photocatalyseur TiO <sub>2</sub> -W.....	24
3.4.3	Synthèse de photocatalyseur Mont-TiO <sub>2</sub> -W.....	24

3.5	Caractérisation des catalyseurs.....	26
3.5.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	26
3.5.2	Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	27
3.5.3	Point de charge zéro (pH <sub>PZC</sub> ).....	27
3.6	Choix de polluant à étudier.....	28
3.7	Mise en œuvre des réactions photocatalytiques.....	29
3.7.1	Test de photolyse du Molsidomine.....	29
3.7.2	Test d'adsorption du Molsidomine.....	29
3.7.3	Test de Dégradation du Molsidomine en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV et visible.....	29
3.8	Le réacteur utilisé pour la dégradation.....	30

## **CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

4.1	Caractérisations des photocatalyseurs préparés.....	31
4.1.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	31
4.1.2	Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	33
4.1.2.1	Les bandes communes qui apparaissent sur les trios spectre.....	33
4.1.2.2	La bande caractérisant la montmorillonite.....	34
4.1.2.3	La bande caractérisant le TiO <sub>2</sub> .....	34
4.1.3	Point de charge zéro (pH <sub>PZC</sub> ).....	34
4.2	Test photocatalytique.....	35
4.2.1	Test de photolyse.....	35
4.2.2	Tests d'adsorption.....	35
4.2.2.1	Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 1 g/L de catalyseur.....	36
4.2.2.2	Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,75 g/L de catalyseur.....	37

4.2.2.3 Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,5 g/L de catalyseur.....	38
4.2.3 Les teste photocatalytique.....	39
4.2.3.1 Dégradation photocatalytique par Mont-TiO <sub>2</sub> -W 0,5 g/L.....	39
4.2.3.2 Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par des différents photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV et visible.....	40
4.2.4 Spectre UV/Vis du Molsidomine (100 ppm) par des différents photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV et visible.....	43
CONCLUSION.....	45
APPENDICE A : LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
APPENDICE B : COURBE D'ETALONNGE	
REFERENCES	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma simplifié des voies de contamination des eaux et des sols par les médicaments à usage humain.....	5
Figure 2.1	Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.....	10
Figure 2.2	Schéma de la maille cristalline de TiO <sub>2</sub> sous ses formes anatase et rutile.....	13
Figure 2.3	Structure de la maille cristalline du tungstène.....	14
Figure 2.4	L'environnement octaédrique WO <sub>6</sub> dans la structure cristallographique	15
Figure 2.5	Représentation des couches octaédriques et tétraédriques de la montmorillonite.....	17
Figure 2.6	Structure de la montmorillonite TOT.....	17
Figure 2.7	Schéma du pontage des argiles.....	18
Figure 3.1	Description schématique la méthode de préparation des photocatalyseurs.....	25
Figure 3.2	Montage utilisé pour la dégradation de Molsidomine.....	30
Figure 4.1	Diffractogramme de la bentonite brute et purifié (Na <sup>+</sup> -Mont).....	31
Figure 4.2	Diffractogramme du catalyseur TiO <sub>2</sub> -W et TiO <sub>2</sub> seul.....	32
Figure 4.3	Spectre infrarouge des catalyseurs Mont-TiO <sub>2</sub> -W, TiO <sub>2</sub> -W, TiO <sub>2</sub> pur...	33
Figure 4.4	Point de zéro charge (pH <sub>PZC</sub> ) des catalyseurs.....	34
Figure 4.5	photolyse de Molsidomine.....	35
Figure 4.6	Adsorption des différentes concentrations de Molsidomine avec 1 g/L de catalyseur.....	36
Figure 4.7	Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,75 g/L de catalyseur.....	37
Figure 4.8	Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,5 g/L de catalyseur.....	38

Figure 4.9 Dégradation photocatalytique de 100 ppm du Molsidomine par Mont-TiO <sub>2</sub> -W (0,5 g/L).....	40
Figure 4.10 Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par les trois photocatalyseurs 0,75 g/L sous irradiations UV.....	41
Figure 4.11 Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par les trois photocatalyseurs 0.75 g/L sous irradiation visible.....	41
Figure 4.12 Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par TiO <sub>2</sub> pur.....	43
Figure 4.13 Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par TiO <sub>2</sub> -W.....	44
Figure 4.14 Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par Mont-TiO <sub>2</sub> -W.....	44
Tableau 2.1 Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.....	12
Tableau 2.2 Propriétés physique de tungstène.....	15
Tableau 3.1 Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO.....	27
Tableau 3.2 Les caractéristiques de Molsidomine.....	28
Tableau 4.1 Caractéristiques de TiO <sub>2</sub> .....	33
Tableau 4.2 Dégradation photocatalytique du Molsidomine (100 ppm) par des différents photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV et visible.....	41

## INTRODUCTION

L'industrie qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante dans le milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur. Le fait que ces polluants ne soient pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux contenant ces polluants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact négatif qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, etc.) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires.

Une nouvelle forme de pollution de l'eau menace tous les pays. Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou écologistes ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau des traces de produits pharmaceutiques. Les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, peuvent aussi être considérés comme micropolluants [1]. Ces résidus des produits pharmaceutiques tels que Molsidomine, rejetés dans les eaux de surface, due aux activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et matières fécales, ...) et aux activités industrielles et agricoles qui peuvent présenter un risque environnemental non négligeable.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse hétérogène à base de  $\text{TiO}_2$  en milieu hétérogène.

Les rayonnements UV qui représentent 5 % de la lumière solaire sont les seuls à pouvoir activer le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ .

L'objectif général de notre travail est d'utiliser cette nouvelle technique, pour l'élimination photocatalytique du polluant pharmaceutique Molsidomine.

Plusieurs travaux ont permis de montrer que le dopage de  $\text{TiO}_2$  avec les éléments métalliques et non métalliques permet d'étendre son activité dans le visible, ce qui permet donc d'élargir le domaine d'application [2]. Pour cela on a choisi de le doper avec le tungstène. Afin d'accroître sa surface spécifique et faciliter sa post-séparation, nous avons aussi synthétisé d'autre photocatalyseur à base de Mont- $\text{TiO}_2$ -W.

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier et le deuxième chapitre de ce mémoire sont consacrés au rappel bibliographique sur la pollution d'eau, en particulier par les polluants pharmaceutiques, sur le dioxyde de titane, tungstène, montmorillonite et leurs propriétés physico-chimiques.

Le chapitre trois comprend le protocole de préparation des catalyseurs et la caractérisation des différents nanocomposites synthétisé par : diffraction des rayons X (DRX), Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le point de zéro charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), ainsi que les tests d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse effectués sous irradiation UV et visible.

Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus des différents photocatalyseurs élaborés en plus, d'une discussion approfondie concernant les différents procédés de dégradation de molsidomine en milieu hétérogène.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

## CHAPITRE 1

### L'EAU ET LES POLLUANTS PHARMACEUTIQUES

Si la Terre est appelée la planète bleue, ce n'est pas un hasard, elle est recouverte à 71% d'eau et d'une belle couleur bleue clairement visible depuis l'espace. L'eau douce, essentielle à nos besoins, ne représente que 1% du total des mers et des océans présents sur terre. Elle est donc un capital limité et fragile car menacée par une consommation croissante et par de multiples pollutions. Elle est aussi une ressource naturelle indispensable, non renouvelable, qu'il faut impérativement préserver.

#### 1.1 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau et que celles-ci en dégradent sa qualité. Ainsi, la pollution de l'eau peut résulter d'une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de la vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. La pollution hydrique est provoquée par le rejet d'eau salie par les activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation des urines et matières fécales, ....) mais également par les rejets dus aux activités industrielles et agricoles.

#### 1.2 Les médicaments source de pollution

Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff 1977 [3]). De nombreux travaux ont depuis lors confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines (Miège et al. 2006) [4], mais également dans le tissu de poissons (Ramirez et al. 2009) [5], ainsi que sur l'impact des médicaments sur l'environnement (Moreau et al 2011) [6] et les médicaments utilisés en anesthésie qui sont des polluants majeurs (C. Chapuis et al 2016) [7] même les risques des médicaments utiliser dans la Pharmacie psychiatrique (Xiang et al 2018) [8].

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 80 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les

conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde, donc une partie est rejetée, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent.

Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson [6].

Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures...), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations. Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...), les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées.

La complexité du problème est par ailleurs aggravée par la très grande diversité de molécules utilisées, rejetés essentiellement par voie fécale ou urinaire. Les sources de dissémination sont nombreuses, à la fois diffuses (population générale traitée à domicile) et ponctuelles (industrie pharmaceutique, établissements de soins).

Dans la majorité des cas, les résidus médicamenteux sont éliminés dans les réseaux d'eaux usées urbaines pour aboutir aux stations d'épuration des eaux usées (STEP) qui, par définition, ne sont pas conçues pour éliminer les médicaments, et dont l'efficacité est extrêmement variable, entre 0 % pour certains composés et plus de 90 % pour d'autres molécules [7].

### 1.3 Sources de pollution

Quatre sources principales d'émission dans l'environnement de médicaments à usage humain ont été identifiées :

- L'excrétion par les patients par les urines ou les fèces, soit sous forme originelle active, soit sous forme de métabolite actif ou inactif.
- Les rejets industriels involontaires ou volontaires, accidentels ou non par les sites de synthèses chimiques ou de production.
- Les rejets de médicaments non utilisés (MNU) par les patients qui, au lieu de rapporter ceux-ci en officine, les jettent soit dans leur poubelles soit dans leur toilettes ou les dissolvent avec de l'eau du robinet.
- Les rejets par les laboratoires universitaires, de recherche ou de biologie ou même par les établissements de soins (hôpitaux, cliniques) ou par le personnel soignant ambulatoire.

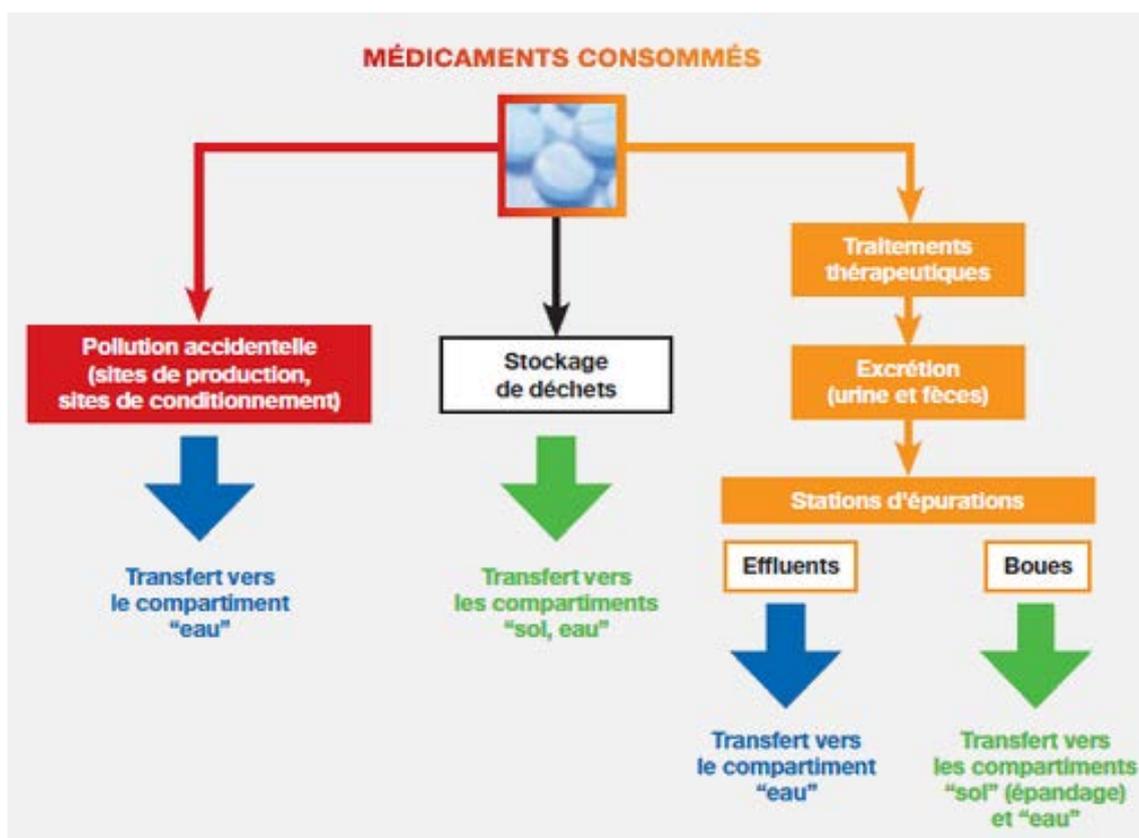


Figure 1.1 : Schéma simplifié des voies de contamination des eaux et des sols par les médicaments à usage humain [9].

Le présent travail a pour objectif de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée, à dégrader des produits pharmaceutiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la dégradation photocatalytique de Molsidomine en solution aqueuse. Ce principe actif a été choisi à cause de son forte utilisation et son impact environnemental.

#### **1.4 La molsidomine**

La molsidomine ou N-éthoxycarbonyl-3-morpholinosydnonimine (SIN10) est utilisée depuis près d'un quart de siècle dans le traitement peroral des patients souffrant d'angine de poitrine stable. C'est un donneur d'oxyde nitrique (NO) qui dilate les vaisseaux capacitifs veineux et réduit la consommation d'oxygène myocardique par une diminution de la pression et des dimensions du remplissage ventriculaire gauche et donc de la tension pariétale.

La molsidomine est un promédicament, hydrolysé enzymatiquement et décarboxylisé dans le foie en son métabolite actif linsidomine (SIN<sup>1</sup>). Des comprimés oraux à libération immédiate de 2 et 4 mg de molsidomine, à prendre 3 à 4 fois par jour, ont été recommandés sur le plan thérapeutique en Europe à partir de 1977 (CorvatonR). A partir de 1984, des comprimés à libération prolongée de 8 mg, à prendre 2 fois par jour, ont été mis à disposition. L'efficacité et la bonne tolérabilité de ces formulations de molsidomine dans le traitement de patients ont été démontrées [10].

Beaucoup de polluants pharmaceutiques présentent un danger non seulement pour l'homme mais aussi pour la flore et de la faune.

Parmi les points à examiner de manière approfondie, on peut citer :

- Les effets sur la santé humaine de faibles concentrations à long terme.
- L'impact sanitaire global des milieux (en premier lieu hydrique) contenant des médicaments en prenant compte des interactions médicamenteuses et non médicamenteuses avec d'autres polluants (ne pas oublier que le médicament n'est pas un polluant isolé).
- Les effets des mélanges de médicaments et d'autres substances consommées régulièrement par les humains.
- Les effets sur des populations sensibles ou spécifiques (femmes enceintes, enfants, personnes âgées etc...).
- L'amélioration des systèmes de traitement des eaux usées.

## Chapitre 2

### TECHNIQUE DE DEPOLLUTION DES EAUX

Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, filtration membrane, etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets.

Le traitement photocatalytique qui repose sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le  $\text{CO}_2$  et l' $\text{H}_2\text{O}$  [11], constitue une alternative très fiable.

#### **2.1 Techniques de dépollution des eaux.**

Les techniques de traitement des eaux contenant des composés récalcitrants ou réfractaires biologiquement, actuellement employées, peuvent être classées selon deux catégories :

- techniques non destructives : les polluants sont transférés d'une phase aqueuse vers une autre phase, solide ou gazeuse, sans destruction des molécules.
  - Techniques destructives : les polluants sont dégradés en milieu aqueux.
- Nous allons présenter brièvement les principes des différentes techniques, ainsi que leurs avantages et inconvénients, afin de pouvoir mieux situer les potentialités des techniques étudiées dans ce travail: la photocatalyse hétérogène.

##### **2.1.1 Méthodes non destructives**

###### **2.1.1.1 Adsorption sur charbon actif**

L'adsorption sur charbon actif par lequel des solides retiennent à leurs surfaces des molécules ou des ions. Cela signifie que la matière est transférée de la phase fluide vers la phase solide. L'adsorbant le plus utilisé pour la dépollution des eaux est le charbon actif. Il possède une surface spécifique élevée, de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les molécules organiques sont généralement bien adsorbées, sauf les alcools simples et les acides à chaînes courtes, trop polaires.

La régénération partielle du charbon actif est souvent effectuée par traitement thermique (1000 à 1300 K), ce qui nécessite des investissements coûteux. De plus, cette méthode transfère les polluants liquides vers l'atmosphère [12].

### **2.1.1.2 Filtration membranaire**

Technique basée sur l'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les pores du filtre.

La filtration est une technique très utilisée dans le domaine de l'agroalimentaire, la chimie, la pharmacie...etc, mais parmi ces majeurs inconvénients on trouve :

- Existence des phénomènes de colmatage, diamètre des pores ....
- Certains pesticides et certaines molécules responsables de goûts et d'odeurs, de plus faible encombrement, ne sont pas retenus.

En effet le traitement par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organique soluble car est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs, ce procédé sans résidu respecte notre environnement. Elle se réalise dans les conditions de température ambiante et d'humidité normale, aucune condition particulière n'est requise.

### **2.1.2 Méthodes destructives**

#### **2.1.2.1 Les procédés d'oxydation avancés**

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [2].

### **2.2 La photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. Dans notre cas, les photocatalyseurs en phase solide sont utilisés en solution aqueuse.

Le terme Photocatalyse fait sa première apparition en 1910 dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927, Baur et al, ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat ( $\text{AgNO}_3$ ) par une suspension de  $\text{ZnO}$  irradiée sous lumière solaire. En 1956, Mashio et al. ont observé l'autooxydation d'alcools et la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un milieu contenant du  $\text{TiO}_2$  [13]. Les premières recherches sur l'utilisation de la photocatalyse pour éliminer les polluants pharmaceutique ont commencé au début des années 1994 par Cooper et al. [14]. Après l'évolution du nombre de publications scientifiques relatives à la photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane et d'autre semi conducteur comme photocatalyseur [15].

En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques :

- i. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- ii. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
- iii. Réaction dans la phase adsorbée.
- iv. Désorption des produits de réaction.
- v. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

### 2.2.1 Principe

L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement, dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, elle induit le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou ( $h^+$ ). Ces paires ( $e^-/h^+$ ) photogénèses sont responsables des réactions d'oxydoréductions formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques (figure 2.1). Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  anatase, l'énergie de la bande interdite est de 3,2 eV, la valeur de la longueur d'onde équivalente se calcule par la formule de Plank :  $E = \frac{h.c}{\lambda}$

E : l'énergie du photon (J).

h : la constante de Plank ( $6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ ).

C : la célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).

$\lambda$ : la longueur d'onde en nm.

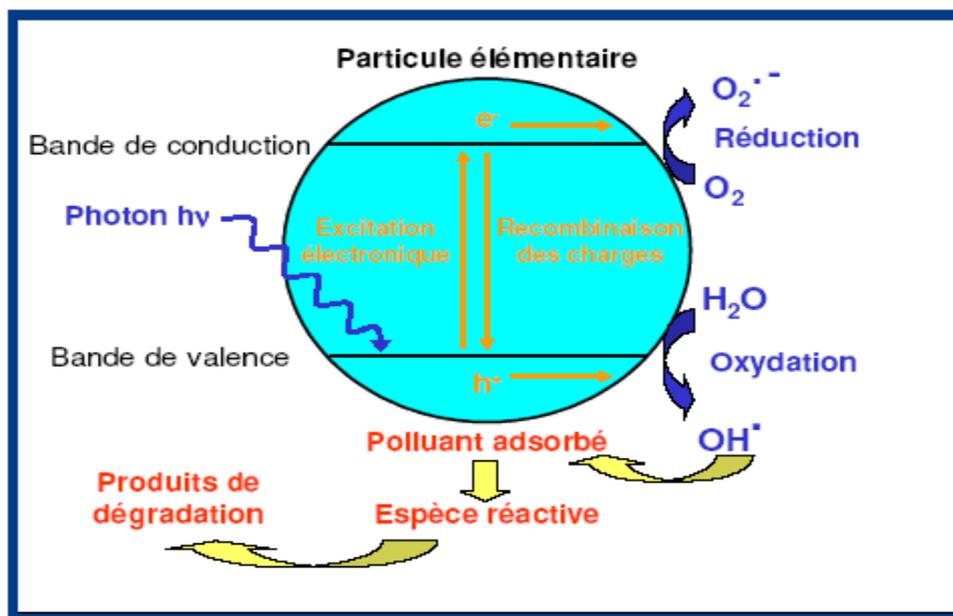


Figure 2. 1: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.

### 2.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont : la concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la composition aqueuse, l'oxygène dissous et la température.

### 2.2.3 Application de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées.

Elle a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son efficacité à dégrader nombre de polluants dans les eaux, et son application dans des conditions relativement douces (pas de chauffage). Plusieurs études ont évalué l'efficacité du procédé  $TiO_2/UV$  pour le traitement de mélanges de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air.

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (5%) par le  $TiO_2$ , des procédés solaires ont été mis en place [16].

#### **2.2.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique.
- La mise en œuvre de la photocatalyse est simple et économique, de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette technique :

Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ces qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eaux. Mais pour des polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une palette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace.

La récupération du photocatalyseur est difficile, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéale est de fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile.

#### **2.2.5 Semi-conducteur et la photocatalyse**

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$ . Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. Contrairement, le  $\text{TiO}_2$  est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvés une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [17].

Le Tableau suivant présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

**Tableau 2. 1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [17].**

<b>Semi-conducteurs</b>	CdO	CdS	CdSe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	ZnO	ZnS
<b>Energie de bande interdite (eV)</b>	2,1	2,5	1,7	2,2	3,9	3,2	2,8	3,2	3,7
<b>Longueur d'onde (nm)</b>	590	497	730	565	318	390	443	390	336

Afin d'être efficace comme photocatalyseur, un semi-conducteur doit respecter certaines conditions, il doit :

- Etre capable d'utiliser la lumière visible et/ou la lumière proche du domaine de l'UV.
- Etre biologiquement et chimiquement inerte.
- Etre photostable.
- Etre peu coûteux.
- Etre non toxique.

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) répond à tous ces critères, en plus c'est le catalyseur le plus fréquemment utilisé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide.

### 2.3 Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le matériau le plus fréquemment utilisé dans les applications photocatalytiques en raison de son faible coût, sa stabilité, sa non toxicité, et de son inertie chimique et biologique. TiO<sub>2</sub> est un matériau important dans un large éventail d'applications commerciales, en tant que pigment dans certaines formulations telles que les peintures, les dentifrices et les crèmes solaires en raison de sa couleur blanche. Il est également utilisé dans diverses applications telles que le fractionnement de l'eau, l'auto-nettoyage, la stérilisation, les matériaux antibuée, la dégradation de composés organiques, et la prévention de la corrosion des métaux[18, 19].

Le dioxyde de titane existe dans la nature sous trois formes cristallines différentes, à savoir anatase, brookite et rutile, cette dernière étant la plus abondante et la plus stable du point de vue thermodynamique. Cependant, l'anatase est la plus photoactive des trois formes en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge et du plus grand nombre de groupes hydroxyles en surface. En effet, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent selon la nature de la phase, mais aussi de la structure cristalline. Les différences de structure induisent des différences de propriétés entre les deux formes. Ainsi, la phase rutile n'absorbe pas bien l'oxygène, ne piège pas bien des électrons, d'où un nombre de recombinaisons électron-trou plus important.

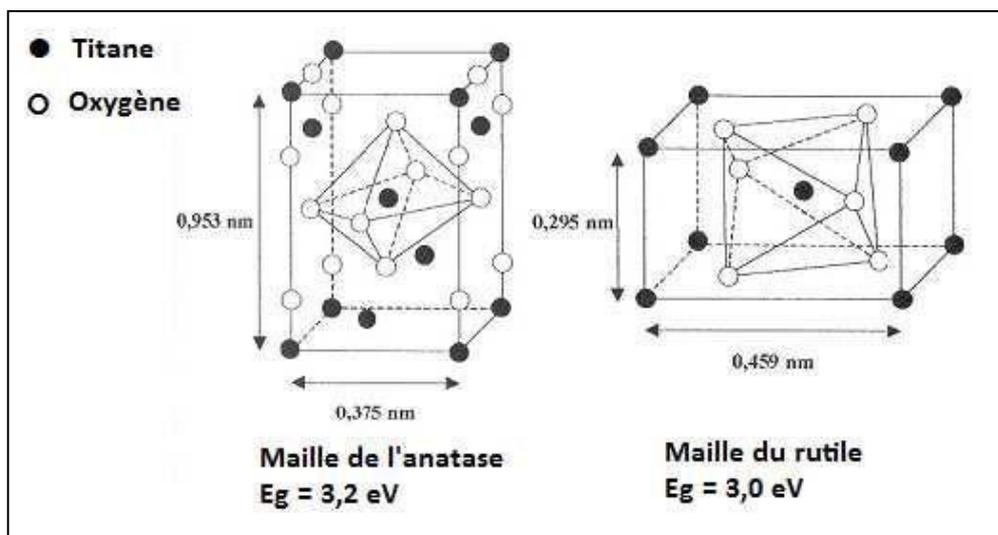


Figure 2. 2: Schéma de la maille cristalline de TiO<sub>2</sub> sous ses formes anatase et rutile.

L'association de  $\text{TiO}_2$  avec un autre semi-conducteur absorbant dans le visible, tel que  $\text{WO}_3$ , offre plusieurs avantages, à savoir : une extension du domaine d'action dans le visible, et des transferts de charges photogénérés entre  $\text{WO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trous.

## 2.4 Le tungstène (W)

L'amélioration de l'activité photocatalytique reste un axe de recherche très intéressant dans ce sens, le couplage de  $\text{TiO}_2$  avec  $\text{WO}_3$  est exceptionnellement intéressant en raison des propriétés physico-chimiques de  $\text{WO}_3$ , sa bande interdite est relativement courte (2,6-2,8 eV), ainsi des longueurs d'onde plus longues pour l'excitation. De plus, il est chimiquement stable, résiste à la photocorrosion et W existe dans les états d'oxydation  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$ ,  $5^+$ , et  $6^+$  lui permettant de stocker des électrons photogénérés [20].

### 2.4.1 Les propriétés du tungstène

Le tungstène est un élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev de symbole W et de numéro atomique 74. C'est un métal rare et peu abondant dans l'écorce terrestre (1,25 mg/kg), sa structure cristalline est de type cubique centrée(Figure). Il est présent sous forme d'oxyde dans les sels minéraux exploitables tels que la scheelite  $\text{CaWO}_4$  et la wolframite  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$  et le tungstate de sodium  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Le processus de réduction de ces minerais est complexe et l'on peut intervenir sur de nombreux paramètres pour contrôler la taille de grain des poudres de tungstène obtenues, comprise habituellement entre 0.4 à 10  $\mu\text{m}$ , avec des puretés courantes de 99.99 % [21], le tableau suivant présente les propriétés de tungstène :

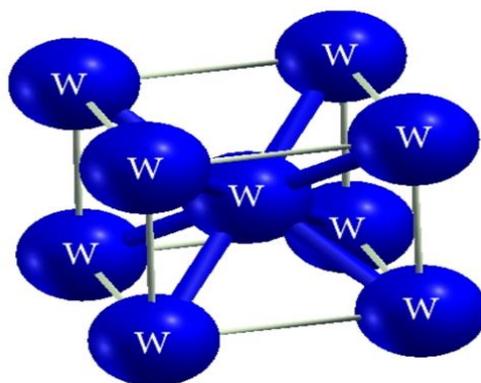


Figure 2. 3: Structure de la maille cristalline du tungstène.

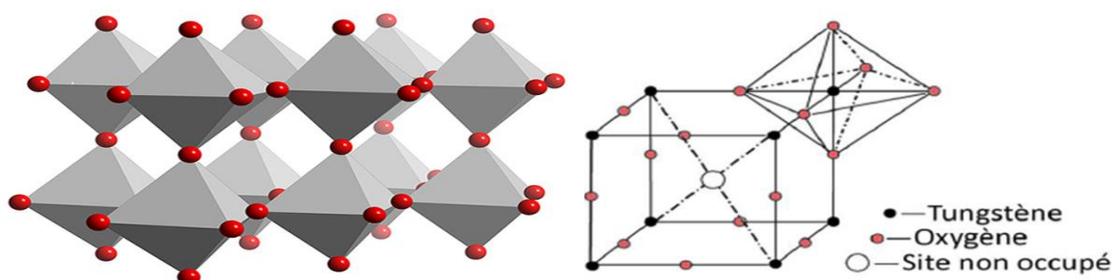
**Tableau 2. 2: Propriétés physique de tungstène[20].**

Propriété	Valeur	Unité
Rayon atomique	135	Pm
Masse molaire	183.85	g/mol
Masse volumique	19.253	g/cm <sup>3</sup>
Structure cristalline	cubique centré	
couleur Gris blanc	Gris blanc	
Paramètre de maille (a)	0.316522	Nm
Température de recristallisation	1773	K
Température de fusion	3683	K
Température d'ébullition	5973	K
Conductivité thermique (à 293 K)	145	W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique (à 293 K)	132	J.kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

#### 2.4.2 Structure des oxydes de tungstènes

Le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est cubique de type ReO<sub>3</sub>, légèrement déformée. Les cations W<sup>6+</sup> sont dans un environnement octaédrique WO<sub>6</sub>.

Le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) est un oxyde stable à l'air possède une structure consistant en un réseau tridimensionnel d'octaèdres, WO<sub>6</sub>, reliés entre eux par leurs sommets. Bien que l'ensemble possède une structure du type ReO<sub>3</sub>, une légère distorsion des octaèdres réduit la symétrie du réseau passant de la forme cubique à monoclinique à température ambiante. Le départ de l'oxygène entraîne des plans de cisaillement. Le long de ces plans les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [22].



**Figure 2. 4: L'environnement octaédrique WO<sub>6</sub> dans la structure cristallographique.**

## 2.5 Minéraux argileux

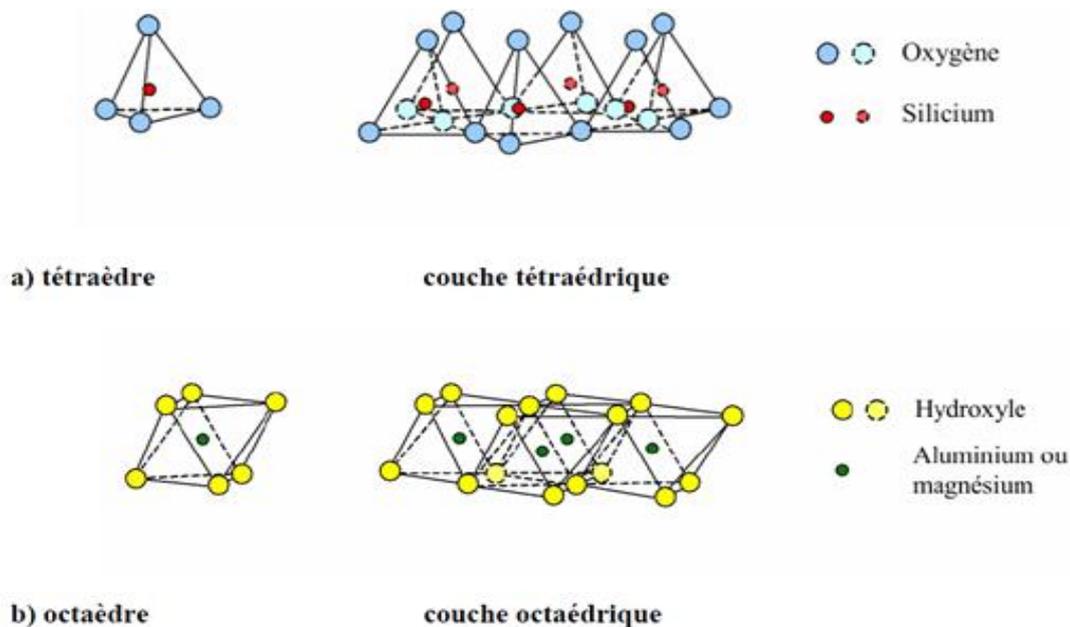
Les minéraux argileux naturels ont récemment fait l'objet d'une attention considérable comme matériaux alternatifs moins coûteux, non toxiques, abondants et possèdent des propriétés multifonctionnelles selon les types d'argiles. L'application des argiles dans le domaine de la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux usées a été exploitée d'une attention particulière. Ce processus est basé sur l'immobilisation des particules des photocatalyseurs généralement le  $\text{TiO}_2$  sur les argiles, facilite la régénération. Les composites  $\text{TiO}_2$ /argile ont des avantages par rapport aux photocatalyseurs commerciaux tels que la surface spécifique élevée, haute hydrophobicité et le faible coût économique. Le procédé d'immobilisation de l'oxyde de titane implique souvent plusieurs interactions chimiques et thermiques, d'où les matériaux poreux argiles qui possèdent une structure très stable sont souvent les plus demandés comme supports des catalyseurs [23].

### 2.5.1 La montmorillonite

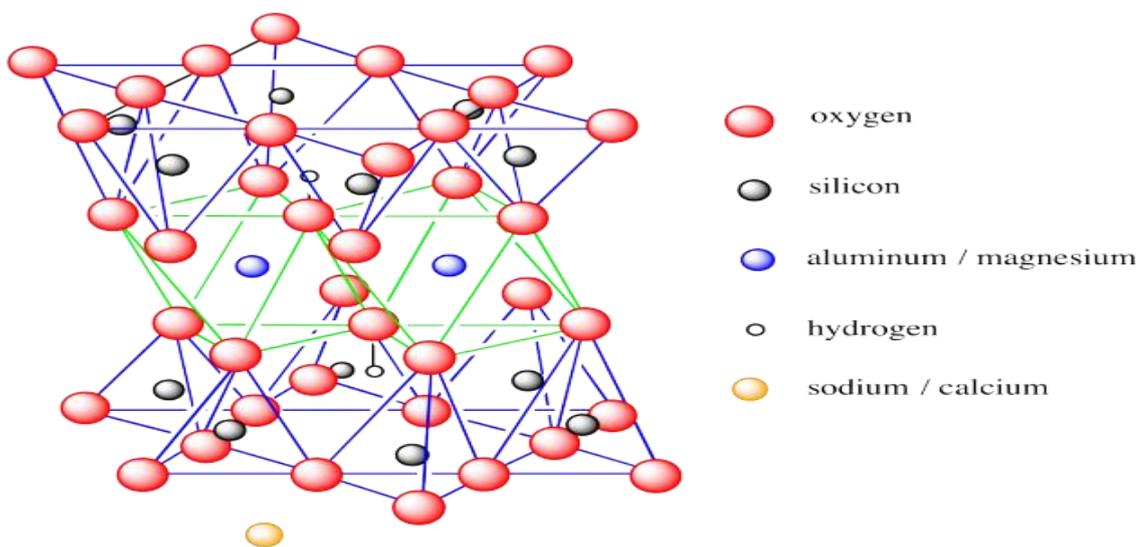
Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandues à la surface du globe. La montmorillonite fut découverte par D'amour Salvat en 1847 dans la région de Montmorillon (Vienne, France). Ces minéraux argileux sont connus avec le nom commercial «BENTONITE» qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans WYOMMING (USA) en 1883 [24].

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates. Elle est aussi appelée terre de Sommières.

La montmorillonite est une argile de type 2/1, dite encore TOT (pour tétraèdre/octaèdre/tétraèdre). Cela signifie qu'un feuillet de montmorillonite est formé de trois couches : une couche octaédrique; Al (OH)<sub>5</sub>O : 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les OH<sup>-</sup> et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche et deux couches tétraédrique qui recouvrent de chaque côté la couche octaédrique à sa base; SiO<sub>4</sub> : 5 atomes pour 4 sommets plus la silice au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche [25].



**Figure 2. 5: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques de la montmorillonite.**



**Figure 2. 6: Structure de la montmorillonite TOT.**

### **2.5.2 Caractéristiques physiques des montmorillonites**

La bentonite qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques (50-130 millions d'années) est une argile minérale aux caractéristiques d'expansion d'adsorption et de très faible perméabilité.

Son composant minéral principal avec un plus grand pouvoir d'adsorption est la montmorillonite. Parmi les autres composants de la bentonite, citons la cristobalite, le quartz, le mica, feldspath...etc.

Dans l'eau la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume original et absorbe 6,5 fois son poids en eau. Il s'agit donc d'une argile à grande surface avec une capacité d'échange cationique de 80 à 150 meq/100g (meq: milliéquivalents), une capacité d'échange anionique d'environ 25 meq/100g [26].

### 2.5.3 Argiles modifiées

Dans le but de la modification des minéraux argileux afin d'améliorer leurs propriétés adsorbants, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

Les modifications par intercalation des espèces organiques ou inorganiques entre les feuillets, présentés dans la figure (2.7).

L'argile est tout d'abord purifiée de façon à en éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions  $\text{Na}^+$  et à avoir des fractions granulométriques bien définies (1). Une solution pontante est préparée puis l'argile purifiée est mise en contact avec cette solution (2). La solidification du pontage par calcination permet l'intercalation irréversible de l'argile par le polycation métallique (3).

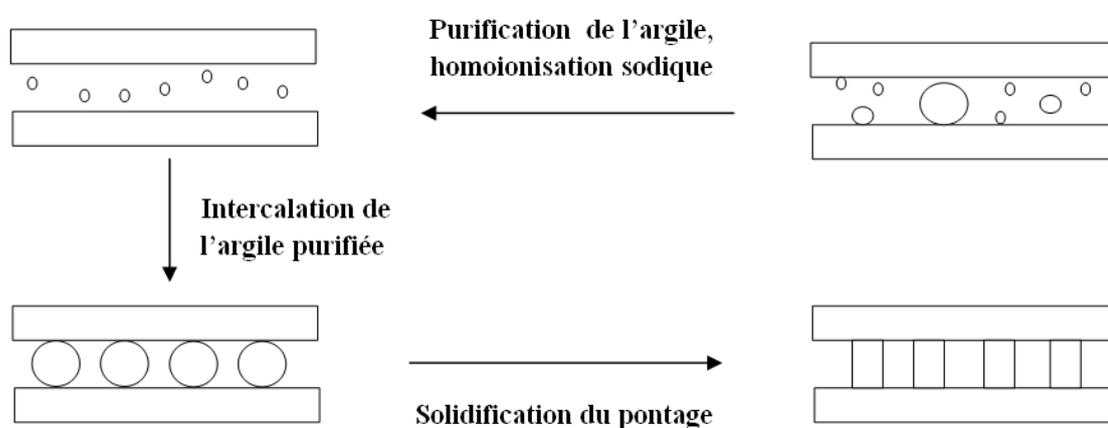


Figure 2. 7 : Schéma du pontage des argiles.

Parmi les techniques les plus utilisées dans la synthèse des photocatalyseurs et qui donne un taux de dégradation élevé la technique sol-gel.

## **2.6 La technique sol-gel**

L'appellation sol-gel est une contraction des termes 'solution -gélification'. Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisations inorganiques [27].

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc....[28].

### **2.6.1 Avantages et Inconvénients de La technique sol-gel**

#### **Avantages :**

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- Permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.

#### **Inconvénients :**

- Coût élevé des matériaux de base.
- Faible rendement et produits de faible densité.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

## CHAPITRE 3

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre englobe les techniques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.

On présente d'abord le protocole de synthèse des catalyseurs à base de Mont-Na, dioxyde de titane et de tungstène par la méthode sol-gel. Ensuite les différentes techniques de caractérisations de nos catalyseurs, la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que le point de zéro charge (pH pzc).

En deuxième lieu, on décrira le protocole expérimental utilisé pour les expériences de photolyse, adsorption et photodégradation du molsidomine.

#### **3.1 Présentation des produits et appareils**

##### **3.1.1 Produits et réactifs chimiques utilisés**

- Acide chlorhydrique (HCl) (Chiminova).
- Bentonite de Roussel (Maghnia).
- Chlorure de sodium (NaCl) (Panreac).
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (Prolabo).
- Molsidomine (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) (Saidal).
- Tétra-isopropoxyde de titane Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (Alfa Aesar).
- Tungstate de sodium 2-hydraté (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) (Biochem).

##### **3.1.2 Appareillages**

- Bain ultrason (Elmasonic X-tra 30 H).
- Centrifugeuse (Eppendorf 5804).
- Etuve (MLW WS 100).
- Four.
- pH mètre (Scott gerate CG820).
- Spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu 1800).

### **Bain à ultrason**

Le bain à ultrasons ou nettoyage à ultrasons est une procédure accélérée de nettoyage de pièces ou de dissolution des produits par l'effet d'ondes mécaniques ultrasonores de fréquence généralement comprises entre 20 kHz et 400 kHz. Dans notre laboratoire on a le bain ultrason Elmasonic X-tra 30 H.

Le temps de dissolution ou de réaction chimique qui est court par rapport aux procédés classiques est parmi les critères de choix d'utilisation du bain ultrasons.

### **3.2 Méthode d'analyse des solutions**

#### **Spectrophotométrie UV-Visible**

L'ultra-violet et le visible permettent le développement des spectres électroniques des molécules. La partie du spectre utilisée est :

- 200 à 400 nm pour l'UV.
- 400 à 800 nm pour le visible.

Le spectre d'absorption UV du notre polluant Molsidomine a été réalisé avec un spectrophotomètre de type UV-VIS 1800 SHIMADZU à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur dans une cuve ou cellule en quartz d'un centimètre d'épaisseur.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime comme suit :

$$A = \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

- A : l'absorbance.
- C : concentration (mol. L<sup>-1</sup>).
- I<sub>0</sub> : intensité du faisceau incident.
- I : intensité du faisceau transmis.
- L : épaisseur de la cellule (cm).
- ε: coefficient d'extinction molaire (L. mol<sup>-1</sup> .cm<sup>-1</sup>).

Pour toutes nos expériences, nous avons préparé une solution mère de Molsidomine de 100 ppm de concentration.

Par un balayage de la solution du Molsidomine dans le domaine de 180 à 600 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption, qui est 276 nm.

A l'aide d'une série des solutions de Molsidomine à différentes concentrations connues, nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration. Par ailleurs, on a vérifié que l'absorbance à 276 nm varie linéairement avec les concentrations du Molsidomine (voir l'appendice B).

### **3.3 Purification de la bentonite**

L'objectif de cette partie est la purification de la bentonite brute en éliminant les impuretés cristallines (quartz, feldspath et calcite) qui se trouvent dans la bentonite naturelle et le remplacement des cations échangeables par le sodium et surtout l'obtention des fractions granulométriques inférieures à 2  $\mu\text{m}$  [29, 30].

#### **3.3.1 Lavage par la solution sodique**

Pour cela nous avons préparé une suspension de bentonite (10 %) dans l'eau distillée. Cette suspension est soumise à une agitation mécanique pendant une durée de 8 heures afin de l'homogénéiser complètement.

Après décantation, on enlève le surnageant et on le remplace par une solution de chlorure de sodium (NaCl) (1M) et le mélange est soumis de nouveau à une forte agitation pendant 4 heures afin de permettre un bon échange cationique. Cette opération est répétée 4 fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ).

#### **3.3.2 Lavage par l'eau distillée**

La bentonite obtenue de la première étape est soumise à un lavage à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de NaCl. Le surnageant est remplacé par l'eau distillée et la suspension est soumise à une agitation mécanique pendant quatre heures, cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à la non décantation de la suspension.

#### **3.3.3 Siphonnage**

La suspension est ensuite soumise à une agitation mécanique pendant 15 minutes puis mise dans des éprouvettes de deux litres, la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est siphonnée par aspiration des dix premiers centimètres à l'aide d'une pipette de Robinson-Kohn après huit heures de repos. La quantité siphonnée est remplacée par l'eau distillée. L'opération est répétée autant de fois jusqu'à ce que la suspension devienne limpide.

### 3.3.4 Centrifugation

La suspension obtenue par siphonnage est séparée et lavée quatre fois avec l'eau distillée par centrifugation afin d'éliminer les impuretés restantes et de récupérer la montmorillonite sodique.

### 3.3.5 Dialyse

Afin d'éliminer les sels résiduels, nous avons procédé à la dialyse, la montmorillonite sodique en suspension est mise dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont mis dans des cristallisoirs (récipients) remplis d'eau distillée. Cette eau est changée toutes les 24 heures jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent.

### 3.3.6 Séchage

Enfin, la montmorillonite sodique est séchée dans l'étuve à 40°C afin d'éliminer l'eau qu'elle contient. Après séchage, la montmorillonite est broyée pour obtenir une poudre fine que nous avons symbolisé par: mont-Na.

## 3.4 Préparation des photocatalyseurs

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de préparation du photocatalyseur de type TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-W et Mont-TiO<sub>2</sub>-W, on a procédé à l'utilisation de la méthode thermique sol-gel [31, 32].

### 3.4.1 Synthèse de photocatalyseur TiO<sub>2</sub> pur

Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> pur a été préparé comme suit :

- On utilise la méthode sol-gel où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] à une solution d'acide chlorhydrique (1M) avec un rapport  $\frac{HCl}{Ti}=4$ .
- Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la dernière goutte d'isopropoxyde de titane.
- le mélange est mis dans le bain ultrasons pendant 3 heures à peu près (jusqu'à l'apparition de couleur blanc).
- On récupère notre échantillon, on fait trois lavages puis un séchage dans un four à 150°C durant 12 heures.
- Afin d'éliminer la matière organique résiduelle présente dans l'échantillon et pour stabiliser la structure cristalline on fait une calcination pour notre catalyseur à 500°C pendant 3 heures avec 5°C/min.

### 3.4.2 Synthèse de photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-W

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de notre catalyseur, on a fait un dopage en ajoutant un pourcentage de (5% massique) de tungstène à notre catalyseur, pour la préparation on a suivi les étapes suivantes :

- on utilise la méthode sol-gel où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout d'isopropoxyde de titane [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] à une solution d'acide chlorhydrique (1M) avec un rapport  $\frac{HCl}{Ti}=4$ .
- Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dernier goutte d'isopropoxyde.
- le mélange est mise dans le bain ultrasons, après on ajoute la solution de tungstène (la solution de tungstène (5% massique) et agiter 30 min avant de la mélanger avec la solution de tétra isopropoxyde de titane dans le bain ultrasons) goutte à goutte avec un débit le plus faible possible à l'aide d'une ampoule à décanter dès qu'on atteint la dernière goutte, on déclenche le chronomètre pendant trois heures.
- On fait trois lavages ensuite, un séchage dans un four à 150°C durant 12 heures.
- Afin d'éliminer la matière organique résiduelle présente dans l'échantillon on fait une calcination pour notre catalyseur à 500°C pendant 3 heures avec 5°C/min.

### 3.4.3 Synthèse de photocatalyseur Mont-TiO<sub>2</sub>-W

Pour améliorer les caractéristiques physico-chimique on a préparé un catalyseur à base de Mont-Na, de tétra-isopropoxyde de titane et de tungstène, par pontage.

- On utilise la méthode sol-gel où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] à une solution d'acide chlorhydrique (1M) avec un rapport  $\frac{HCl}{Ti}=4$ .
- Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dernier goutte d'isopropoxyde.
- le mélange est mise dans le bain ultrasons, après on ajoute la solution de tungstène et la solution de Mont-Na, (la solution de tungstène (5% massique) et la solution (Mont/TiO<sub>2</sub> = 0,5 massique) sont agitées 30 min avant de mélanger avec la solution de tétra isopropoxyde de titane dans le bain ultrasons, l'ajout de solution de tungstène et de Mont-Na se fait goutte à goutte avec un débit le plus faible possible à l'aide de deux ampoule à décanter pendant trois heures a partir de la dernière goutte.
- On fait trois lavages puis un séchage dans un four à 150°C durant 12 heures puis une calcination de notre catalyseur a 500°C pendent 3 heures avec 5°C/min.

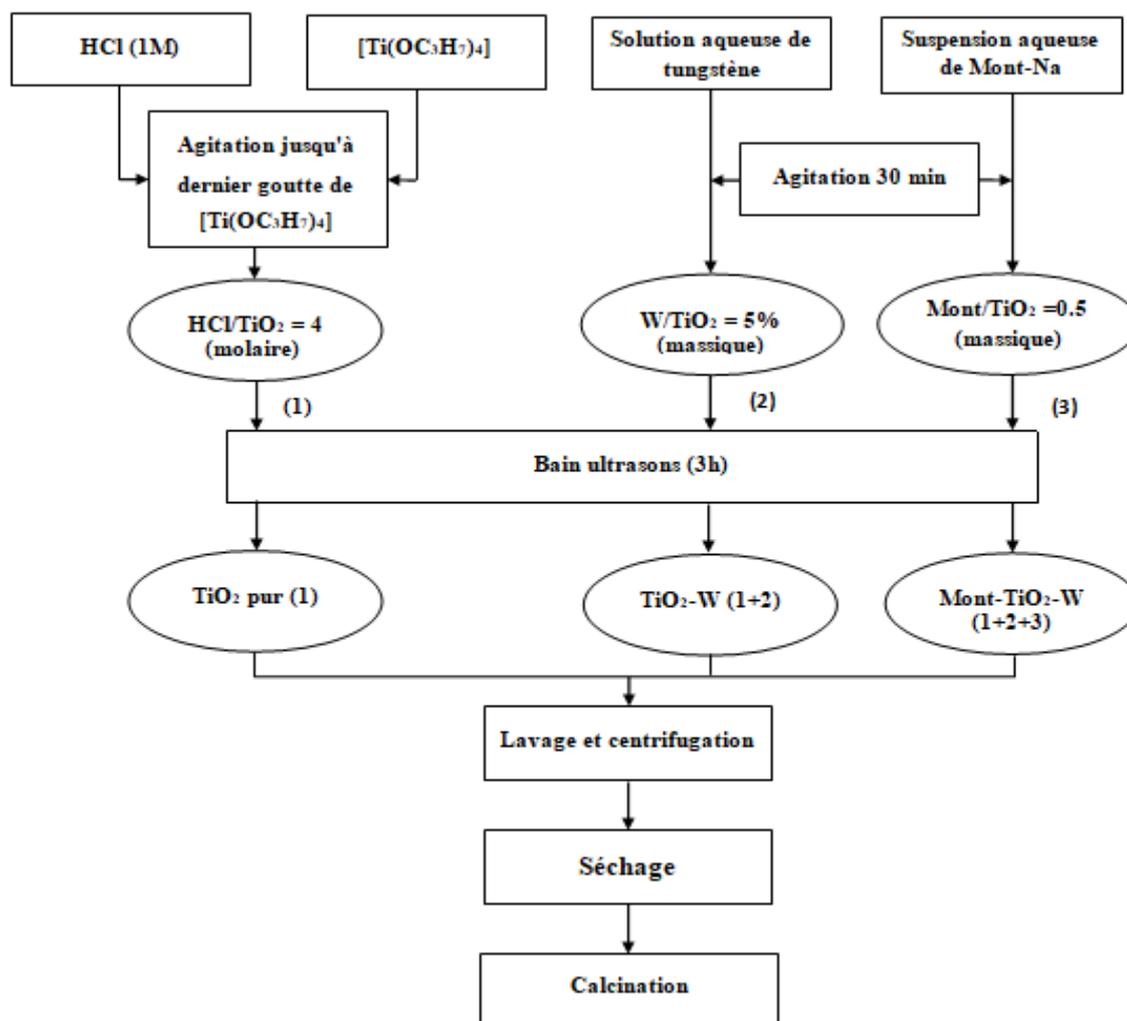


Figure 3. 1 : Description schématique la méthode de préparation des photocatalyseurs.

### **3.5 Caractérisation des catalyseurs**

#### **Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs**

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes. Dans ce contexte et pour voir les modifications apportées, les catalyseurs préparés dans ce travail ont été caractérisés en utilisant plusieurs techniques qui sont décrites ci-dessous :

##### **3.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé. L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter distance réticulaire «d» d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau des rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :  $n\lambda = 2d.\sin\theta$

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

d: espace basal, entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin.

$\theta$ : angle de diffraction entre le faisceau incident et le réseau de plans.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

Le Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, possède un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, les essais passent dans les conditions suivantes :

**Tableau 3. 1 : Caractéristiques de Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO**

puissance du générateur à RX	40 mA, 45 kV
Longueur d'onde Cu K $\alpha$ [Å]	1,5418
Angle de départ [°2Th.]	5,0000
Angle final [°2Th.]	80,0000
Taille du pas [°2Th]	0,0170
Temps du pas [s]	87,2256

### **3.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons à l'intérieure d'une structure.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>.

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

### **3.5.3 Point de zéro charge (pH<sub>PZC</sub>)**

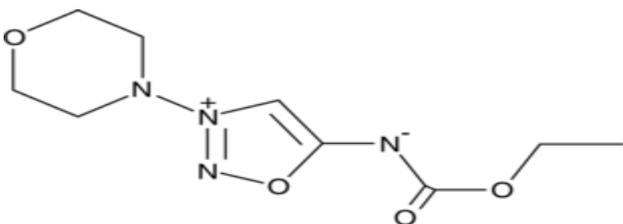
Le point de charges nulles (pH<sub>PZC</sub>) est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer le pH<sub>PZC</sub> du catalyseur Mont-TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub> pur. Cette méthode consiste à ajuster le pH de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M), à des valeurs variant dans la gamme de 2 à 10, en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) (0,1 N) ou de la soude (NaOH) (0,1 N). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y ajoute 0,05 g du catalyseur avec 50 ml de solution. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 48 h, et le pH final est noté.

### 3.6 Choix de polluant à étudier

Afin de tester l'activité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés dans notre travail et effectuer les expériences de la dégradation photocatalytique des polluants pharmaceutiques on a choisi le Molsidomine. Le choix est basé essentiellement sur plusieurs points on peut citer :

- Les risques des produits pharmaceutiques dans l'environnement.
- Les grandes villes d'Algérie sont entourées par des zones industrielles et l'industrie pharmaceutique parmi les industries les plus trouvées.
- Le Molsidomine est soluble dans l'eau.
- On peut le analyser par Spectrophotométrie UV-vis.
- Les études publiées sur la dégradation de Molsidomine sont très peu.

**Tableau 3. 2 : Les caractéristiques de Molsidomine [33].**

<b>Molsidomine</b>	
	
<b>Classes thérapeutiques</b>	Cardiologie et angéiologie
<b>Apparence</b>	poudre cristalline jaune à rouge
<b>Propriétés chimiques</b>	
<b>Formule brute</b>	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> [Isomères]
<b>Masse molaire</b>	242,2319 ± 0,0102 g/mol C 44,63%, H 5,83%, N 23,13%, O 26,42%.
<b>Propriétés physique</b>	
<b>Point de fusion</b>	156 °C
<b>Point d'ébullition</b>	266 – 368 °C
<b>Solubilité (eau)</b>	1.74 g/l
<b>Produits dangereux</b>	
<b>Produits dangereux résultant de la décomposition</b>	Oxydes de carbone (CO), Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> ).

### **3.7 Mise en œuvre des réactions photocatalytiques**

#### **3.7.1 Test de photolyse du Molsidomine**

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, on met 120 ml de la solution mère de Molsidomine (100 ppm) sous les irradiations ultraviolettes et sous les irradiations visibles en absence de catalyseur. Après 3 heures de réaction, on a obtenu la variation de la concentration du Molsidomine en fonction du temps.

#### **3.7.2 Test d'adsorption du Molsidomine**

Avant d'entamer les tests photocatalytiques, nous avons procédé à des tests d'adsorption, en mettant 120 ml de Molsidomine à des concentrations différentes, en couvrant avec papier aluminium, pour éviter la dégradation avec la lumière, avec la présence de catalyseur à des différentes concentrations, Après 24 heures de réaction, on a obtenu la variation de la concentration du Molsidomine en fonction du temps.

Les tests d'adsorption ont été réalisés comme suivants :

- Test de 1g/L de catalyseur pour des concentrations de Molsidomine 20, 40, 60, 80 et 100 mg/L.
- Test de 0,75g/L de catalyseur pour des concentrations de Molsidomine 60, 80 et 100 mg/L.
- Test de 0,5g/L de catalyseur pour des concentrations de Molsidomine 60,80 et 100 mg/L.

#### **3.7.3 Test de dégradation du Molsidomine en présence des catalyseurs préparés sous les irradiations UV et visible**

La dégradation du Molsidomine se réalise sous l'effet de la réaction photocatalytique à température ambiante, avec deux lampe la premier lampe UV et la deuxième lampe visible (lampe ordinaire). 120 ml de la solution de Molsidomine et la quantité choisie de catalyseur sont introduits dans le photoréacteur.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité jusqu'à l'équilibre à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après l'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à  $t = 0$  min et à  $C_0$ .

La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers durant 4 heures à peu près. Ces échantillons sont centrifugés afin d'éliminer la poudre des catalyseurs. L'absorbance du Molsidomine a été mesurée par un spectrophotomètre.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour les différents catalyseurs.

### 3.8 Le réacteur utilisé pour la dégradation

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur photochimique en verre (bêcher). Les lampes sont immergées en position axiale dans une éprouvette. La solution de Molsidomine 100 ppm est irradiée à la pression atmosphérique sous agitation magnétique avec une vitesse modérée pour que toutes les particules soient irradiées durant toute la durée de l'expérience. Pour éviter l'augmentation de température on a mis le bêcher dans un cristalliseur rempli avec l'eau glacée. On utilise un isolant photique pour éviter la perte de la lumière et on essaie de la concentrer dans une direction.

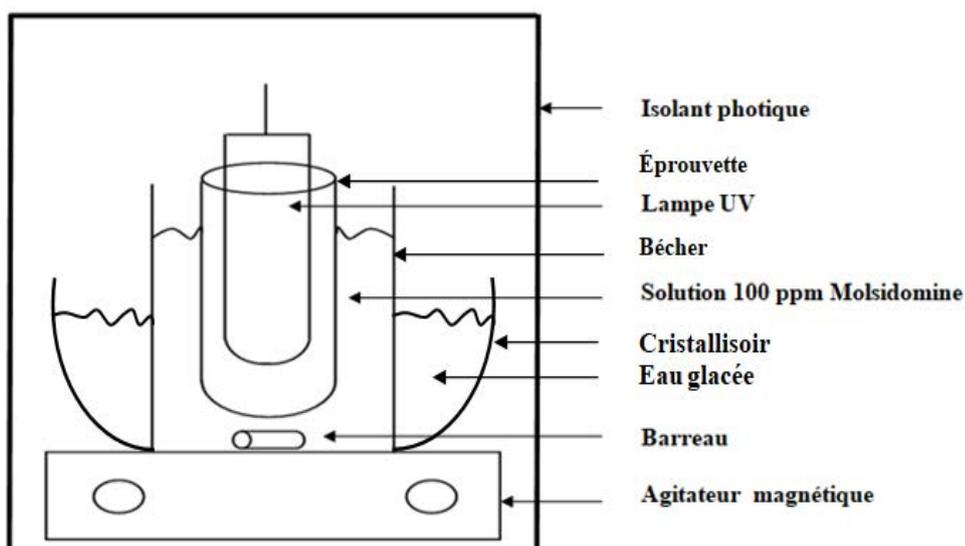


Figure 3.1 : Montage utilisé pour la dégradation de Molsidomine.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre englobe les interprétations des résultats obtenus des différents photocatalyseurs élaborés. En plus, d'une discussion approfondie concernant les différents procédés de dégradation de molsidomine en milieu hétérogène.

#### 4.1 Caractérisations des photocatalyseurs préparés

##### 4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Le Diffractogramme de la bentonite brute et la bentonite purifié ( $\text{Na}^+$ -Mont) (Figure 4.1) indique la disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines (quartz, cristobalite,..).

Le diffractogramme DRX (Figure 4.1) présente les pics à  $2\theta = 7.10^\circ$ ,  $14.24^\circ$ ,  $19.82^\circ$ ,  $28.60^\circ$ ,  $35.12^\circ$ , caractéristiques de la montmorillonite [34].

Les diffractogrammes de la bentonite brute et de  $\text{Na}^+$ -Mont, donnés dans l'intervalle angulaire  $0 < 2\theta < 50$  permet de montrer le changement de la distance basale après modification de la bentonite brute. L'introduction de l'ion sodium dans la structure de la bentonite brute par échange cationique a provoqué une diminution de la distance basale (de  $14,73 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 7^\circ$ ) à  $12,41 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 7,10^\circ$ ) cette diminution est due au déplacement des cations  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  par les ions de sodium  $\text{Na}^+$  [34].

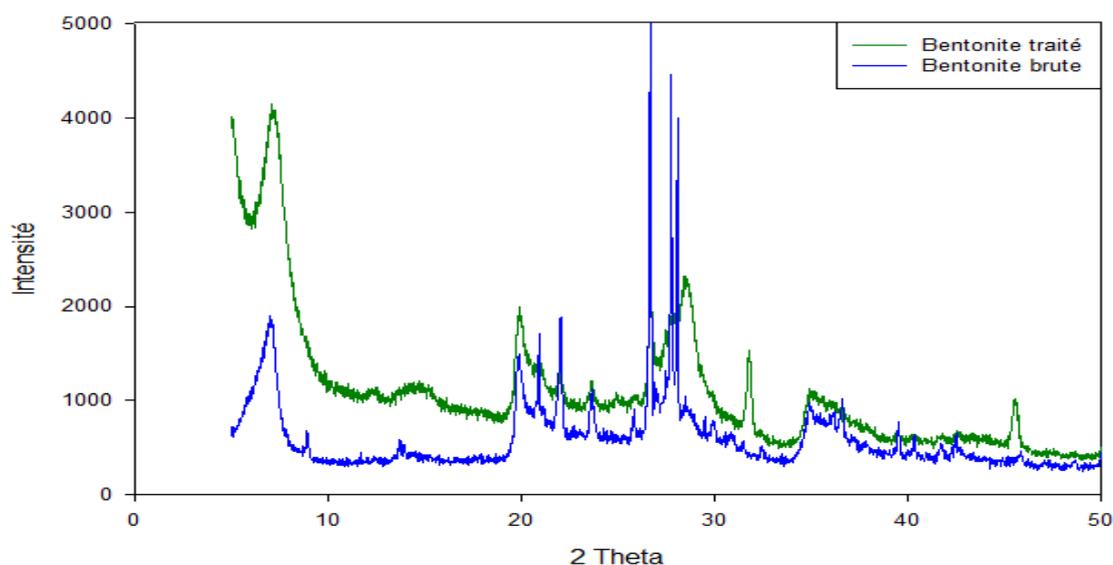
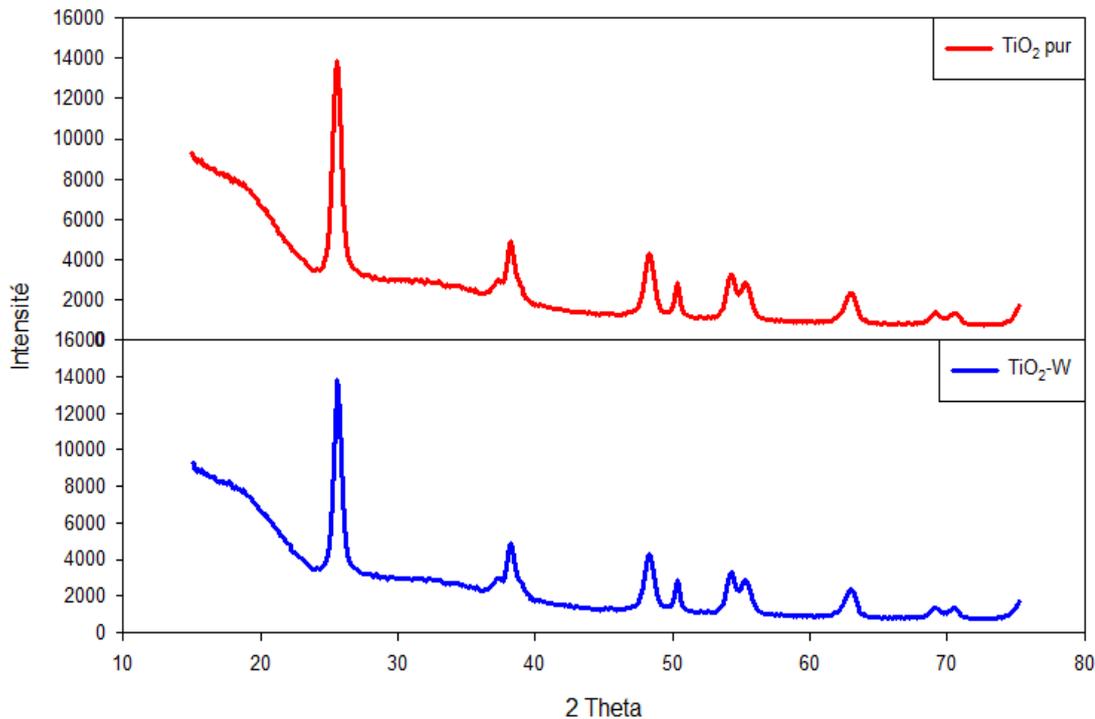


Figure 4. 1 Diffractogramme de la bentonite brute et purifié ( $\text{Na}^+$ -Mont).

Les diffractogrammes DRX d'échantillon  $\text{TiO}_2$  pur et  $\text{TiO}_2\text{-W}$  (5% massique) sont représentés sur les figures 4.2. La présence des pics à  $25,30^\circ$ ,  $37,79^\circ$ ,  $48,03^\circ$ ,  $53,88^\circ$ ,  $55,06^\circ$ ,  $63,18^\circ$  sont indicatifs des (101), (004), (200), (105), (211) et (204) [35] plans cristallins de la phase anatase, la phase la plus stable et la plus photoactive des trois formes de  $\text{TiO}_2$  en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge [36].

Néanmoins, on peut voir que le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-W}$  (5% massique) montre les mêmes pics de diffraction avec du  $\text{TiO}_2$  pur, autrement dit, les pics caractéristiques de  $\text{WO}_3$  ne sont pas observées car le DRX est incapable de détecter des pourcentages faibles de tungstène. En outre, aucun autre pic caractéristique ne peut être trouvé.

En utilisant l'équation de Scherrer  $D = 0,9\lambda / \beta \cos \theta$ , où  $D$  c'est la taille des cristallites (nm),  $\lambda$  c'est la longueur d'onde de rayons X de  $\text{Cu K}\alpha = 0,154$  nm,  $\beta$  c'est la largeur totale de la ligne de direction à la moitié de l'intensité maximale (101) mesurée en radians,  $\theta$  c'est l'angle de Bragg. les tailles cristallines ont été calculés pour le pic le plus intense ( $2\theta = 25,3^\circ$ ), les résultats montrent que le dopage a fait diminuer la taille de ces cristaux de 17 nm au 13nm .les résultats obtenus sont en accord avec plusieurs travaux publiés [37].



**Figure 4. 2 : Diffractogramme du catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-W}$  et  $\text{TiO}_2$  pur.**

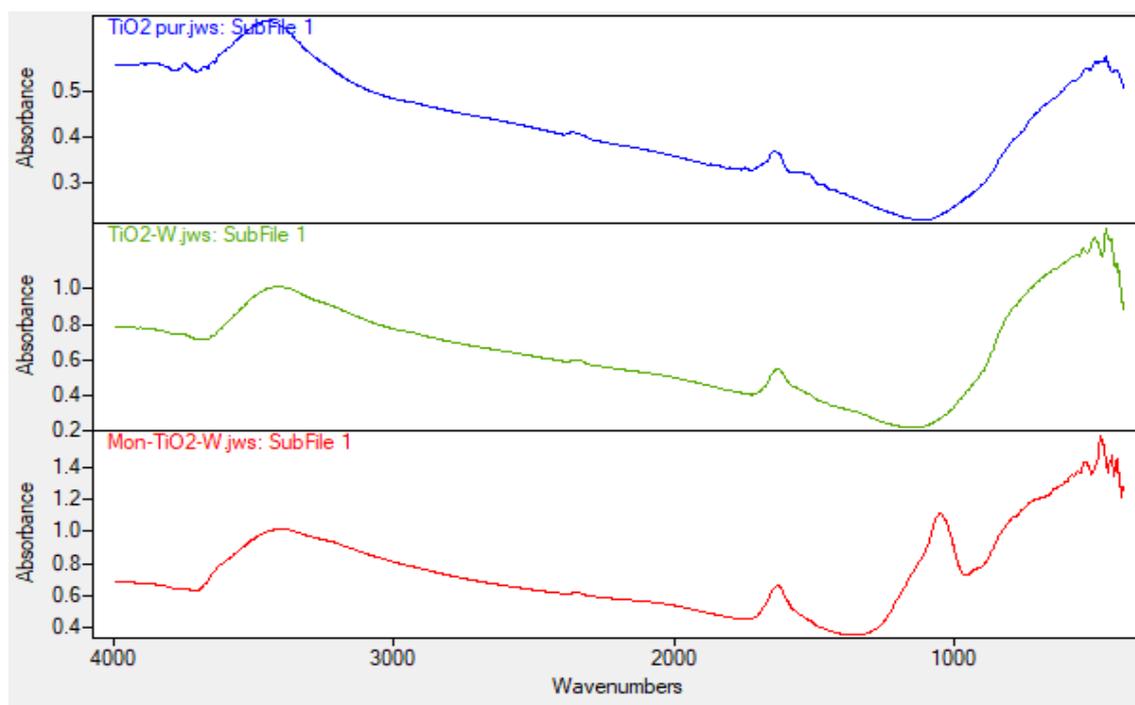
Le tableau suivant représente les différentes caractéristiques de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau 4. 1 : caractéristiques de TiO<sub>2</sub>.**

Structure cristalline	Système cristalline	densité (g/cm <sup>3</sup> )	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma(^{\circ})$
Anatase	Tétragonal	3,9	3,73	9,37	90

#### 4.1.2 Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 4.3 représente les spectres infrarouges des catalyseurs Mont-TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub> pur. On remarque que les spectres IR de TiO<sub>2</sub>-W et TiO<sub>2</sub> pur présentent presque les mêmes bandes d'absorption caractéristiques avec des modifications pour Mont-TiO<sub>2</sub>-W et bien sur il y'a des bandes communes qui apparaissent sur les trois spectres.



**Figure 4. 3 : Spectre infrarouge des catalyseurs Mont-TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub>-W, TiO<sub>2</sub> pur.**

##### 4.1.2.1 Les bandes communes qui apparaissent sur les trois spectres :

La bande située à 3418 cm<sup>-1</sup> caractérise les vibrations de déformation des molécules d'eau. Les vibrations de valence des groupements hydroxyles OH de l'eau de constitution et les vibrations de déformation de l'eau adsorbé entre les feuillets sont caractérisées par la bande à 1638 cm<sup>-1</sup> [37].

#### 4.1.2.2 Les bandes caractérisant la montmorillonite

La bande d'absorption située à  $3418\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH dans les espèces Al-OH et Si-OH [38].

La bande intense située à  $1049\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [38].

Les bandes restantes concernent essentiellement les vibrations de déformation Si-O-Al apparaît à  $530\text{ cm}^{-1}$  et Si-O-Mg à  $475\text{ cm}^{-1}$  [38].

#### 4.1.2.3 La bande caractérisant le TiO<sub>2</sub>

La bande d'absorption située entre  $450$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison Ti-O-Ti et vibration d'élongation de la liaison Ti-O [37] apparaissent dans les spectres de TiO<sub>2</sub> pur et TiO<sub>2</sub>-W.

#### 4.1.3 Point de zéro charge (pH<sub>PZC</sub>)

Sur la figure 4.4 nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition des catalyseurs) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre les courbes obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout des catalyseurs correspond au pH<sub>PZC</sub> des matériaux. Il est de 6,4 pour Mont-TiO<sub>2</sub>-W et de 7,5 pour TiO<sub>2</sub>-W et 6,6 pour TiO<sub>2</sub> pur [39], ainsi pour des pH supérieurs à pH<sub>PZC</sub>, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à pH<sub>PZC</sub> la surface est chargée positivement.

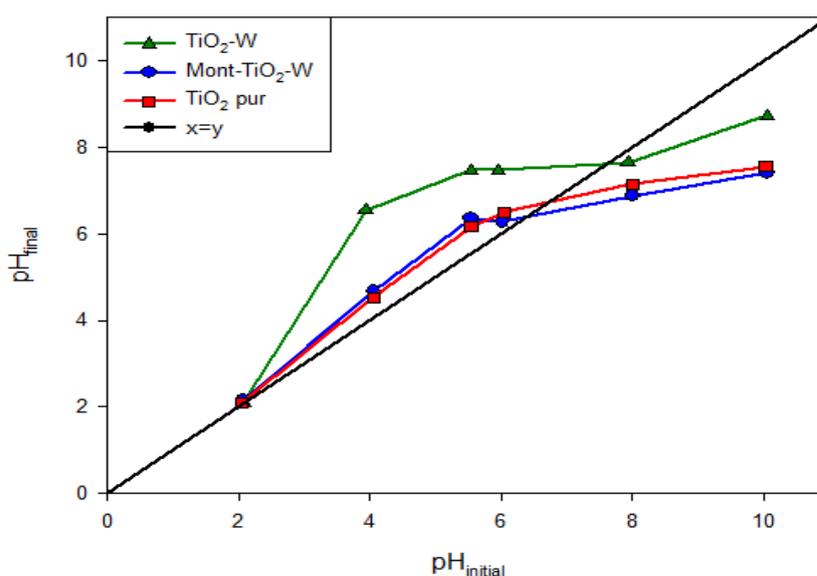


Figure 4. 4 : Point de zéro charge (pH<sub>PZC</sub>) des catalyseurs.

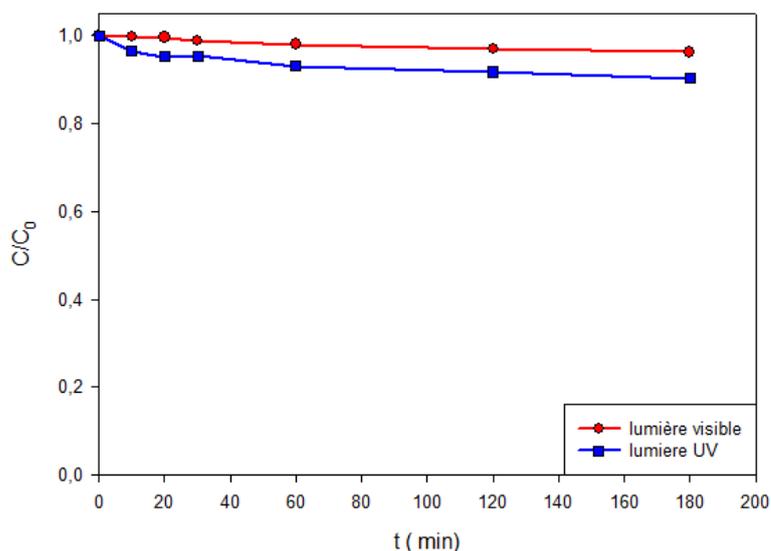
## 4.2 Test photocatalytique

### 4.2.1 Test de photolyse

Les résultats du test de photolyse du Molsidomine sous la lumière visible et la lumière UV en absence du catalyseur sont présentés sur la figure 4.5.

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation du Molsidomine est faible on peut dire que est presque constante au bout de 3 heures d'irradiation de solution Molsidomine de 100 ppm. Donc l'effet des irradiations lumineuses est faible et n'est pas suffisant pour la décomposition de la molécule du Molsidomine.

De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.



**Figure 4. 5 : photolyse de Molsidomine.**

### 4.2.2 Tests d'adsorption

Nous représentons l'adsorption du Molsidomine avec différentes concentrations de catalyseur et différentes concentrations du Molsidomine sous condition d'obscurité.

Le catalyseur utilisé dans les tests d'adsorption est le Mont-TiO<sub>2</sub>-W car d'après les études faites dans le domaine de photocatalyse hétérogène prouvé que la Mont-TiO<sub>2</sub>-W adsorbe plus que le TiO<sub>2</sub>-W et TiO<sub>2</sub> pur [40], donc on essaie de diminuer le taux d'adsorption car ce qui nous intéresse c'est l'accroissement de l'activité photocatalytique.

#### 4.2.2.1 Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 1 g/L de catalyseur (Mont-TiO<sub>2</sub>-W)

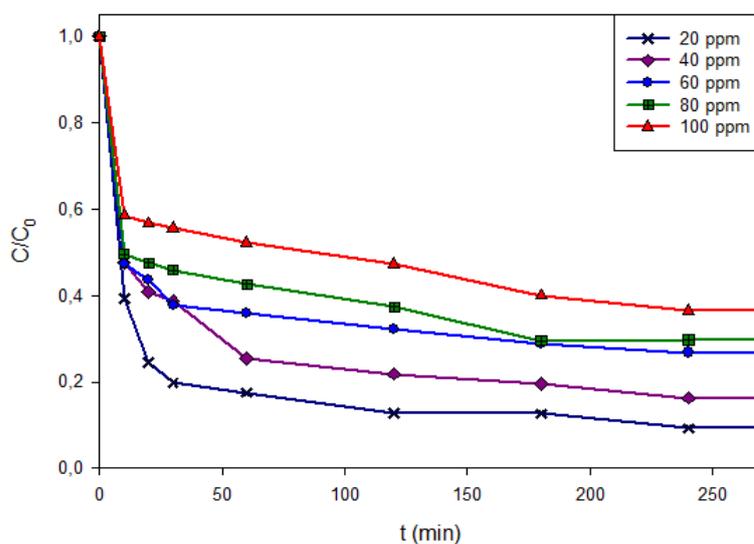
Pour 1 g/L de catalyseur on a testé 5 échantillons avec différentes concentrations de Molsidomine pendant 24 heure (figure 4.6) on observe les résultats suivants :

- 1 g/L de catalyseur et 20 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 91 %.
- 1 g/L de catalyseur et 40 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 84 %.
- 1 g/L de catalyseur et 60 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 73 %.
- 1 g/L de catalyseur et 80 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 70 %.
- 1 g/L de catalyseur et 100 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 62 %.

Comme le pourcentage d'adsorption de Molsidomine (100 ppm) est plus de 62% une adsorption très importante de polluant, et ce qui nous intéresse dans notre travail c'est l'accroissement de l'activité photocatalytique et non pas l'adsorption. C'est pour ça on a choisi de réduire la quantité de catalyseur ce qui entraîne a la diminution de l'adsorption.

#### Remarque

Pour des petites concentrations de polluant, le catalyseur joue un rôle d'adsorbant dans le cas de 20 et 40 mg/L de polluant, l'adsorption atteint jusqu'à 91% et 84% successivement c'est pour ca on a décidé de travailler avec des concentrations plus élevés par la suite.



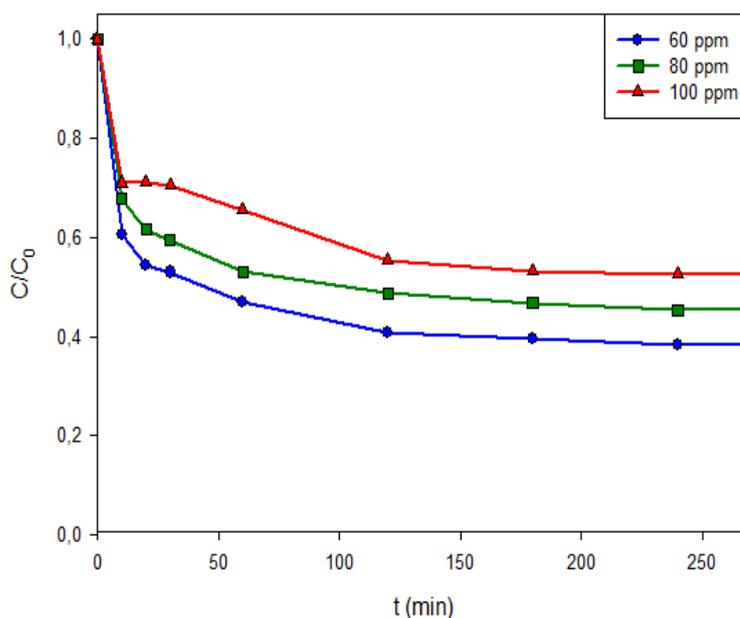
**Figure 4. 6 : Adsorption des différentes concentrations de Molsidomine avec 1 g/L de catalyseur.**

#### 4.2.2.2 Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,75 g/L de catalyseur (Mont-TiO<sub>2</sub>-W)

Pour 0,75 g/L de catalyseur on a testé 3 échantillons avec différentes concentrations de Molsidomine pendant 24 heure (figure 4.7) on a obtenue les résultats suivants :

- 0,75 g/L de catalyseur et 60 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 62 %.
- 0,75 g/L de catalyseur et 80 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 56 %.
- 0,75 g/L de catalyseur et 100 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 50%.

Comme le pourcentage d'adsorption de Molsidomine (100 ppm) est plus de 50%, ça veut dire une adsorption très importante de polluant, et ce qui nous intéresse dans notre travail c'est l'accroissement de l'activité photocatalytique et non pas l'adsorption. C'est pour ça on a choisi de réduire la quantité de catalyseur ce qui entraîne a la diminution de l'adsorption.

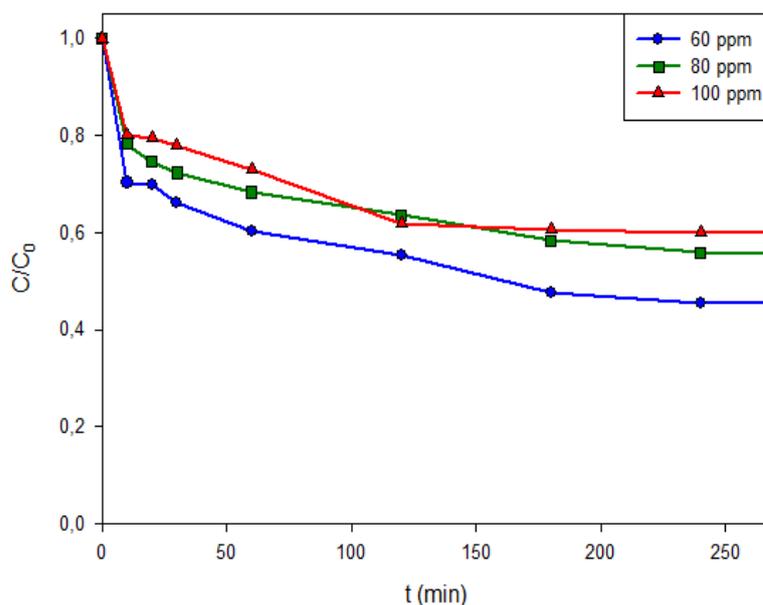


**Figure 4. 7 : Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,75 g/L de catalyseur.**

#### 4.2.2.3 Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,5 g/L de catalyseur (Mont-TiO<sub>2</sub>-W)

Pour 0,5 g/L de catalyseur on a testé 3 échantillons avec différentes concentrations de Molsidomine pendant 24 heure (figure 4.8) et on a obtenue les résultats suivants :

- 0,5 g/L de catalyseur et 60 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 56 %.
- 0,5 g/L de catalyseur et 80 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 47 %.
- 0,5 g/L de catalyseur et 100 ppm de Molsidomine l'adsorption est de 40%.



**Figure 4. 8 : Adsorption de différentes concentrations de Molsidomine avec 0,5 g/L de catalyseur.**

D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements d'adsorption sont grands, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 4 heures, nous pouvons constater aussi que, quelque soit le type de catalyseur, l'allure des courbes est identique.

Le choix de concentration de polluant pour les tests photocatalytiques est la concentration maximale donc 100 ppm, car elle correspond a l'adsorption minimale dans tous les tests, en plus on est intéressé par la photocatalyse donc on aimerait bien que le taux d'adsorption soit minimale.

Le choix de concentration de catalyseur pour les tests photocatalytique est la concentration minimale donc 0,5 g/L. Donc l'optimal c'est la dégradation de 100 ppm de polluant avec 0,5 g/L de catalyseur.

On peut dire, que le catalyseur seul n'arrive pas à éliminer le polluant complètement, donc les irradiations lumineuses sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du Molsidomine.

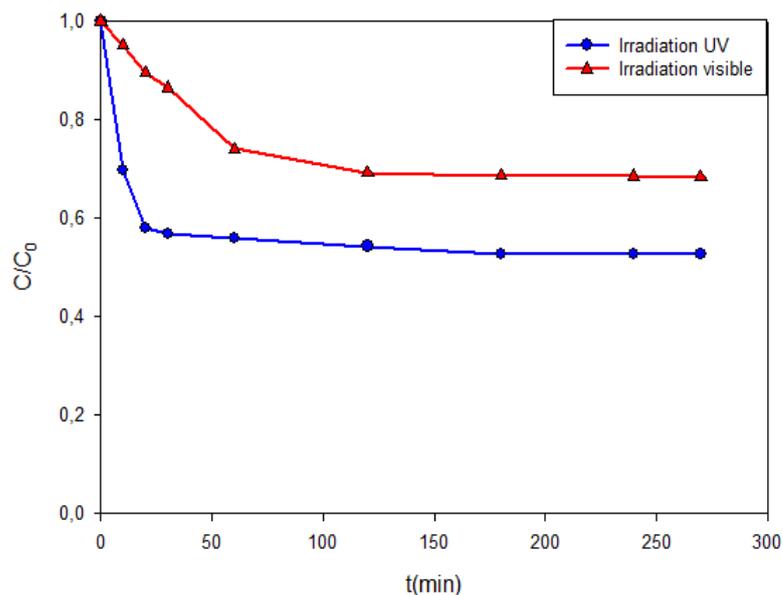
#### **4.2.3 Les tests photocatalytiques**

Pour étudier l'effet des différents catalyseurs  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2\text{-W}$ ,  $\text{Mont-TiO}_2\text{-W}$ , sur la dégradation photocatalytique du Molsidomine, des solutions de 100 ppm sont irradiées sous les irradiations visibles et les irradiations UV pendant 4 heures a peut prêt pour voir l'effet des irradiations et l'effet de catalyseur.

##### **4.2.3.1 Dégradation photocatalytique par $\text{Mont-TiO}_2\text{-W}$ 0,5 g/L**

Le taux de dégradation de 100 ppm du Molsidomine en présence du catalyseur  $\text{Mont-TiO}_2\text{-W}$  est représenté dans la figure 4.9. Après l'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à  $t = 0$  min est de concentration initiale ( $C_0 = 53$  ppm).

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation du Molsidomine n'est que de 47% et 33% sous irradiation UV et visible successivement, et comme la dégradation est faible on peut dire que la quantité de  $\text{TiO}_2$  est faible aussi car c'est lui qui absorbe les irradiations. Pour cela on apte pour les tests suivants d'augmenter la concentration de catalyseur jusqu'à 0,75 g/L pour les tests suivants. En effet une faible concentration ne produit pas suffisamment d'entité oxydante ( $\text{OH}^\cdot$ ) responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la masse du catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleur dégradation photocatalytique.



**Figure 4. 9 : Dégradation photocatalytique de 100 ppm du Molsidomine par Mont-TiO<sub>2</sub>-W (0,5 g/L).**

#### **4.2.3.2 Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par des différents photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV et visible**

Le taux de dégradation de 100 ppm du Molsidomine par les trois photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> pur, TiO<sub>2</sub>-W et Mont-TiO<sub>2</sub>-W sous les irradiations UV et visible sont représentés dans la figure 4.10 et 4.11 respectivement. On a obtenue les résultats suivants :

##### **Irradiations UV :**

- Pour le catalyseur TiO<sub>2</sub>-W la dégradation est de 45% avec un C<sub>0</sub> = 74 ppm.
- Pour le catalyseur Mont-TiO<sub>2</sub>-W la dégradation est de 70% avec un C<sub>0</sub> = 48 ppm.
- Pour le catalyseur TiO<sub>2</sub> pur la dégradation est de 90% avec un C<sub>0</sub> = 78 ppm.

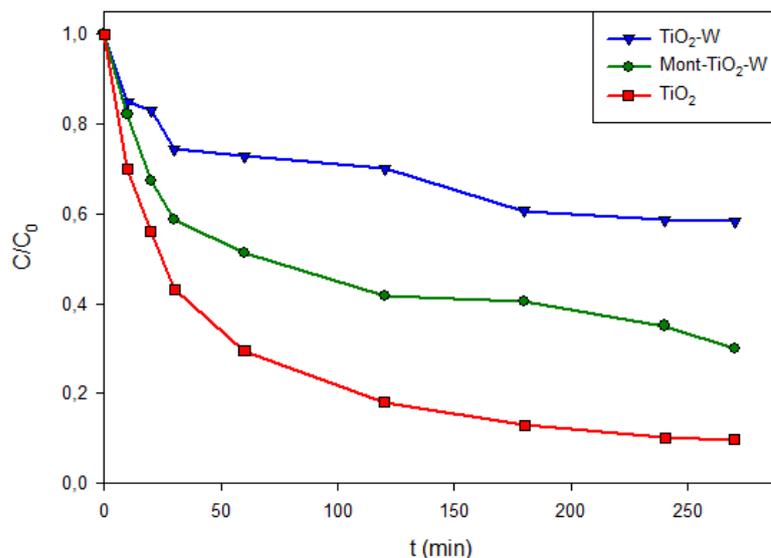
##### **Irradiations visible :**

- Pour le catalyseur TiO<sub>2</sub>-W la dégradation est de 26% avec un C<sub>0</sub> = 74 ppm.
- Pour le catalyseur Mont-TiO<sub>2</sub>-W la dégradation est de 52% avec un C<sub>0</sub> = 48 ppm.
- Pour le catalyseur TiO<sub>2</sub> pur la dégradation est de 65% avec un C<sub>0</sub> = 78 ppm.

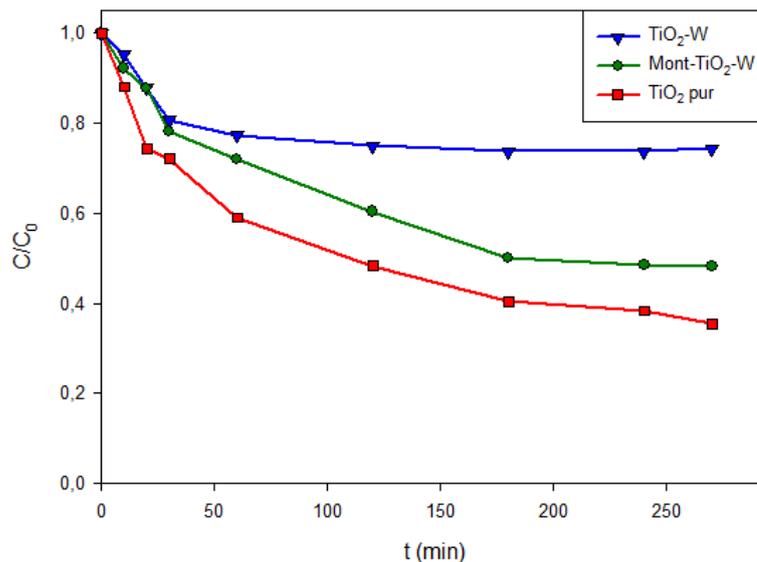
Le tableau suivant représente la dégradation photocatalytique du Molsidomine (100 ppm) par les trois photocatalyseurs (0,75g/L) sous irradiations UV et visible.

**Tableau 4. 2: Dégradation photocatalytique du Molsidomine (100 ppm) par des différents photocatalyseurs (0,75g/L) sous irradiations UV et visible.**

Catalyseur	Irradiation UV	Irradiation visible	C <sub>o</sub>
TiO <sub>2</sub> seul	90%	65%	78
TiO <sub>2</sub> -W	45%	26%	74
Mont-TiO <sub>2</sub> -W	70%	52%	48



**Figure 4. 10 : Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par les trois photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV.**



**Figure 4. 11 : Dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par les trois photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiation visible.**

D'après ces résultats, nous pouvons constater que, quelque soit le type de catalyseur, l'allure des courbes est identique. Par contre la dégradation du Molsidomine avec le catalyseur  $\text{TiO}_2$  pur donne le rendement le plus important.

On remarque que les irradiations UV pour les trois catalyseurs ont donnés les taux de dégradation les plus élevés, 90 %, 45 % et 70 % pour les catalyseurs  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2\text{-W}$  et Mont- $\text{TiO}_2\text{-W}$  respectivement pendant 4 heures et 30 minutes d'irradiations. Alors que les taux de dégradation de Molsidomine avec l'irradiation visible sont moins élevés pour tous les catalyseurs. Le pourcentage le plus élevé parmi les trois catalyseurs est de  $\text{TiO}_2$  pur, qui a la capacité d'absorbé dans l'UV c'est pour ça les résultats obtenus sous irradiation UV sont bons.

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur  $\text{TiO}_2$  pur nous avons procédé au dopage par le tungstène. D'après les résultats obtenus on constate qu'en absence du tungstène, le Molsidomine après 4 heures et 30 min est dégradé jusqu'à 90% sous irradiation UV et jusqu'à 65% sous irradiation visible . Mais en présence du tungstène, le catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-W}$  après 4 heures et 30 min dégrade le Molsidomine jusqu'à 45% et 26% sous irradiation UV et Visible respectivement. On peut dire que l'ajout du tungstène dans les catalyseurs a influencé négativement sur l'activité photocatalytique du Molsidomine. C'est due probablement au dopage, la quantité de tungstène ajouté (5% massique) est très grande donc elle a empêchée la diffusion de la lumière dans la solution à traiter et par conséquent diminuer l'activité photocatalytique de catalyseur.

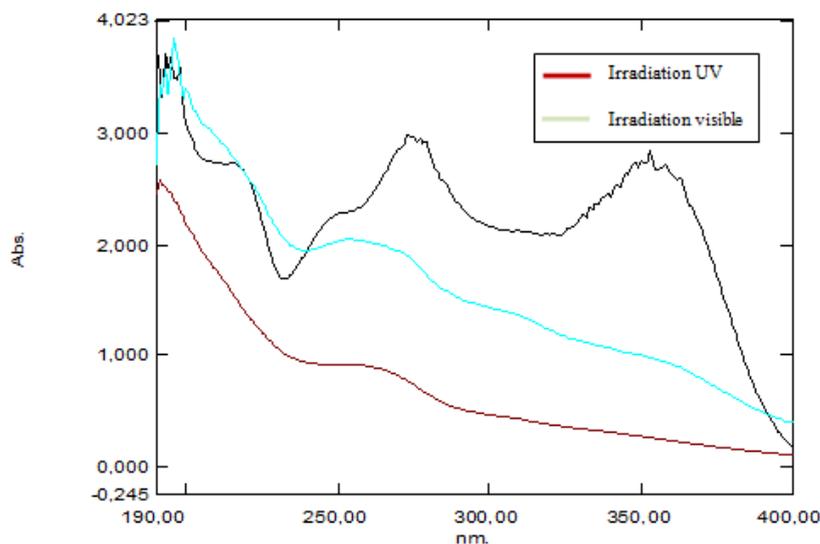
Afin d'améliorer l'activité photocatalytique le catalyseur Mont- $\text{TiO}_2\text{-W}$  est testé, selon les résultats obtenus, le Molsidomine après 4 heures et 30 min d'irradiation est dégradé jusqu'à 70% sous irradiation UV et jusqu'à 52% sous irradiation visible. Ces résultats montrent que la dégradation photocatalytique est faible par rapport à celle du  $\text{TiO}_2$  pur . Mais on peut dire que les résultats de Mont- $\text{TiO}_2\text{-W}$  sont bons car on a choisi le rapport 0,5 massique de  $\text{TiO}_2$ /Mont, donc la concentration de  $\text{TiO}_2$  est inférieure à 0,75 g/L. Donc il est mieux d'utiliser une concentration de Mont- $\text{TiO}_2\text{-W}$  équivalent à la concentration de  $\text{TiO}_2$  pur. En effet une faible concentration ne produit pas suffisamment d'entité oxydante ( $\text{OH}^\cdot$ ) responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la masse du catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleur dégradation photocatalytique.

Ainsi, une augmentation de la concentration de catalyseur favorise en général l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une amélioration de la cinétique de dégradation. Toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation donc le choix de concentration optimal de catalyseur est très important.

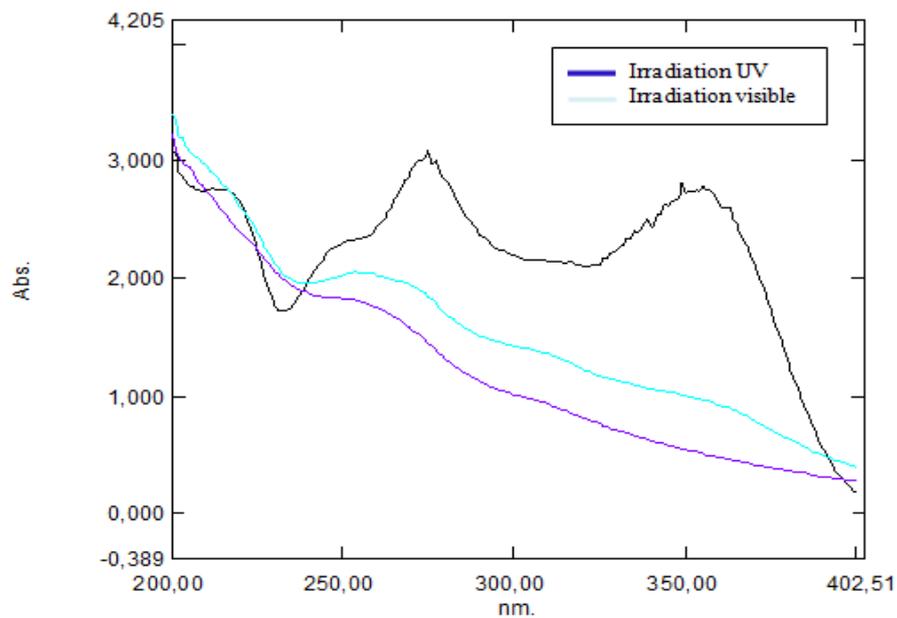
#### **4.2.4 Spectre UV/Vis du Molsidomine (100 ppm) par des différents photocatalyseurs 0,75g/L sous irradiations UV et visible**

Les spectres UV/Vis de TiO<sub>2</sub> pur, TiO<sub>2</sub>-W et Mont-TiO<sub>2</sub>-W sont présentés sur les figures 4.12, 4.13 et 4.14 respectivement.

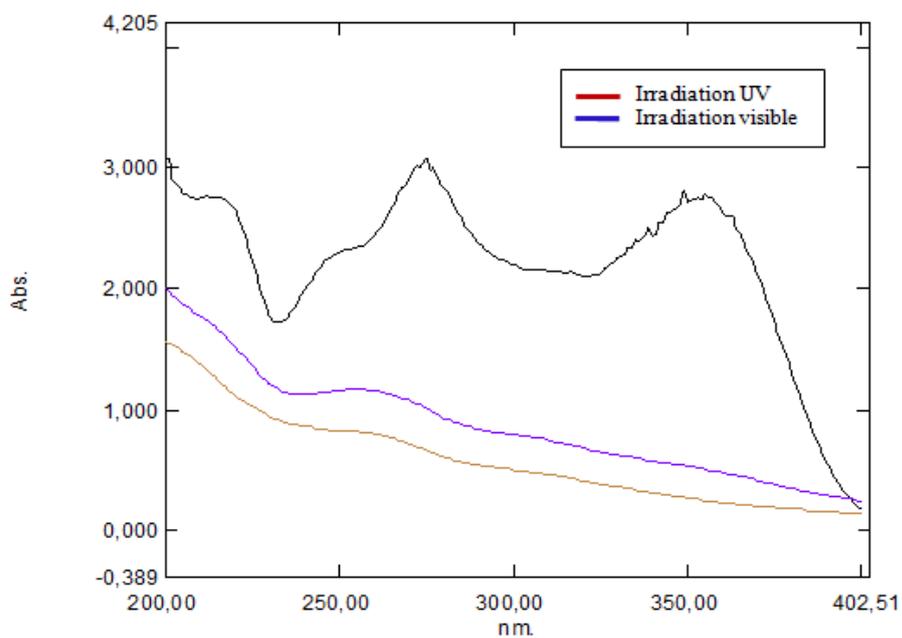
Les spectres montrent les pics à l'état initial (solution 100 ppm de Molsidomine) et à l'état finale (après 4 heures et 30 min de dégradation sous irradiation UV et Visible). On observe qu'il n'y a pas des produits secondaires car le spectre ne représente pas d'autre pics intermédiaires mais ça implique pas l'absence d'autre produits secondaires car UV à des applications limités donc on ne peut pas assurer ces résultats, la confirmation peut être effectuée en utilisant d'autres méthodes tel que COT (carbone organique total).



**Figure 4. 12 : Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par TiO<sub>2</sub> pur.**



**Figure 4. 13 : Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par TiO<sub>2</sub>-W.**



**Figure 4. 14 : Spectre UV/Vis de dégradation photocatalytique de 100 mg/L de Molsidomine par Mont-TiO<sub>2</sub>-W.**

## CONCLUSION

La dégradation photocatalytique des polluants pharmaceutiques dans les milieux aqueux a reçu beaucoup d'attention dans le cadre de la purification des eaux.

L'objectif principal de ce travail est l'élimination photocatalytique du polluant pharmaceutique Molsidomine en utilisant des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane, tungstène et la montmorillonite.

Afin d'étudier l'influence de dopage par tungstène (W), ainsi que l'intercalation entre les feuillets de montmorillonite, sur l'activité photocatalytique, dans ce contexte trois photocatalyseurs ont été synthétisés :  $\text{TiO}_2$  pur,  $\text{TiO}_2$ -W (5% massique),  $\text{TiO}_2$ -W-Mont par la méthode thermique sol-gel.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont montré que les taux de dégradation du Molsidomine sont faibles, ce qui nécessite le recours à un catalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux pour atteindre la minéralisation du polluant.

Pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales des catalyseurs obtenus on a caractérisés par DRX et FTIR.

La caractérisation par DRX nous a montré la phase anatase la forme la plus active de  $\text{TiO}_2$ .

L'influence des paramètres tels que, la concentration de polluant et de catalyseur, la durée du traitement photocatalytique, l'adsorption du polluant, l'effet des irradiations UV et visible sur la dégradation photocatalytique a été étudiée.

Les résultats obtenus montrent que  $\text{TiO}_2$  pur dégrade mieux que les catalyseurs préparés.

Les résultats de photodégradation obtenus indiquent que le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  pur a un bon pouvoir photocatalytique avec une concentration de 0,75 g/L et 100 mg/l de Molsidomine, le taux de dégradation est de 90%.

Les résultats de cette étude ont apporté des nouvelles connaissances concernant l'adsorption et la dégradation du Molsidomine par les différents catalyseurs utilisés.

L'efficacité du catalyseur  $\text{TiO}_2$  pur et Mont- $\text{TiO}_2$ -W a été démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement des procédés photocatalytiques de traitement des eaux.

Enfin l'étude a montré que la méthode thermique sol-gel en utilisant des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane, tungstène, montmorillonite a donné des résultats promoteurs sur l'amélioration de l'activité photocatalytique des catalyseurs et aussi la photodégradation, qui peuvent être développés au fil du temps.

### **Perspectives**

Ce procédé a donné des résultats prometteurs, il peut être développé et par la suite utilisé dans le domaine industriel dans le traitement des eaux, d'autant plus qu'il ne régénère pas d'autres sources polluantes, pour cela on propose les perspectives suivantes :

- Etudier la variation et l'optimisation d'autre pourcentage de dopage.
- Etudier la régénération et la stabilité des photocatalyseurs.
- Utiliser ces photocatalyseurs pour la dégradation d'autres polluants.
- Etudier l'effet de la photodégradation sur deux ou plusieurs médicaments à la fois.

## APPENDICE A

### LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Abs	: Absorbance
Å	: angstrom
BC	: Bande de conduction
BV	: Bande de valence
$C_i$	: Concentration à temps t
C	: Concentration du réactif
$C_0$	: Concentration initiale
COT	: Carbone organique totale
DRX	: Diffraction des rayons X
EBC	: Energie de la bande de conduction
EBV	: Energie de la bande de valence
HCl	: Acide chlorhydrique
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Radical hydroperoxyde
$I_0$	: intensité du faisceau incident
I	: intensité du faisceau transmis
IR	: infra rouge
L	: épaisseur de la cellule
min	: minute
Mont-Na	: Montmorillonite sodique
Mont-TiO <sub>2</sub>	: Montmorillonite pontée par le titane
Mont-Ti-W	: Montmorillonite pontée par le titane et le tungstène
O	: Octaèdre
NaOH	: Hydroxyde de sodium
nm	: Nanomètre

$\text{OH}^\bullet$	: Radical hydroxyles
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	: Point de Charge Zéro
pm	: picomètre
POAs	: Procédés d'oxydations avancées
ppm	: Partie par million
t	: temps
T	: Tétraèdre
$\text{TiO}_2$	: Dioxyde de titane
$\text{TiO}_2\text{-W}$	: Dioxyde de titane dopé par le tungstène
UV	: Ultraviolet
UV-Vis	: Ultraviolet-Vis
W	: Tungstène
$\text{WO}_3$	: Oxyde de tungstène
Zn	: Zinc
$\varepsilon$	: Coefficient d'extinction molaire
$\lambda_{\text{max}}$	: Longueur d'onde maximale
$\theta$	: angle de diffraction entre le faisceau incident et le réseau de plans.

## Appendice B

### COURBE D'ETALONNGE

La longueur d'onde maximale d'absorption de polluant pharmaceutique Molsidomine est : ( $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ ).

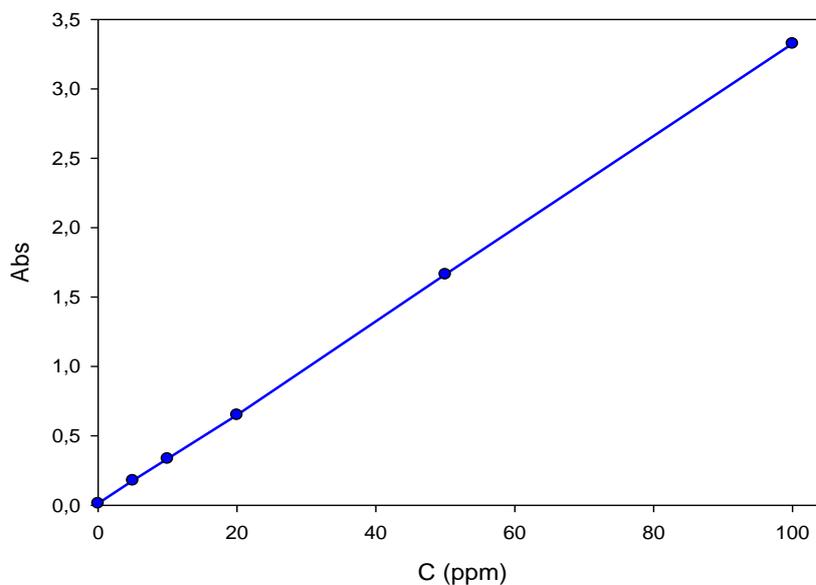
**Tableau 1: Etalonnage de Molsidomine.**

C ( ppm)	0	5	10	20	50	100
Abs	0	0.178	0.335	0.651	1.663	3.326

Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe  $\text{Abs} = f(C)$ .

La courbe d'étalonnage présentée ci-dessous l'équation de cette courbe:

$$\text{Abs} = 0,033C$$



**Figure 1 : Courbe d'étalonnage de Molsidomine.**

## REFERENCES

- [1] Heitz, C., Pierrette, M., Barbier, R., "Les micropolluants d'origine domestique dans l'eau: enquête sur la représentation d'une nouvelle menace". *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*. 17, (2017).
- [2] Boukhatem, H., "Préparation, caractérisation et étude de l'activité photocatalytique de nanocomposites à base de CdS/CuS intercalés dans l'argile et effet de l'addition d'un 3ème cation"Thèse de doctorat université Saad Dahlab de Blida 1 (2018).
- [3] Hignite, C., Azarnoff, D., "Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent". *Life Sciences*. 20: p. 337-341, (1977).
- [4] Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J., Coquery, M., "Occurrence of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers". *Talanta*. 70: p. 739-744, (2006).
- [5] Ramirez, A., Brain, R., Usenko, S., Mottaleb, M., O'Donnell, J., Stahl, L., Wathen, J., Snyder, B., Pitt, J., Perez, P., "Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States". *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28: p. 2587-2597, (2009).
- [6] Defarges, T., Guerbet, M., Massol, J., Aumonier, J., Billon, N., Casellas, C., Gatignol, C., Houeto, P., Journal, R., "Impact des médicaments sur l'environnement: état des lieux, évaluation des risques, communication". *Thérapie*. 66: p. 335-340, (2011).
- [7] Chapuis, C., Guerquin, L., Albaladejo, P., "Les médicaments utilisés en anesthésie sont-ils vraiment des polluants majeurs". *Le Praticien en anesthésie réanimation*. 20: p. 184-187, (2016).
- [8] Xiang, J., Wu, M., Lei, J., Fu, C., Gu, J., Xu, G., "The fate and risk assessment of psychiatric pharmaceuticals from psychiatric hospital effluent". *Ecotoxicology and environmental safety*. 150: p. 289-296, (2018).

- [9] Emmanuel, N., Duranoğlu, D., Beniamin, F., Benea C., "New challenges of water pollution in europe". THE ANNALS OF THE UNIVERSITY OF ORADEA: p. 67, (2016).
- [10] Messin, R., Opolski, G., Fenyvesi, T., Carreer-Bruhwyler, F., Dubois, C., Famaey, J., Géczy, J., "Efficacy and safety of molsidomine once-a-day in patients with stable angina pectoris". International journal of cardiology. 98: p. 79-89, (2005).
- [11] Miklos, D., Remy, C., Jekel, M., Linden, K., Drewes, J., "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment". Water research. 139: p. 118-131, (2018).
- [12] Damardji, B., "Mise en œuvre de procédé de dégradation photocatalytique en phase hétérogène dans l'élimination de colorants organiques" Thèse de doctorat université Saad Dahlab de Blida (Juin 2011).
- [13] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects". Japanese journal of applied physics. 44: p. 8269, (2005).
- [14] Cooper, G., Borish, L., Mascali, J., Watson, C., Kirkegaard, K., Morrissey, L., Tedesco, J., "The photocatalytic production of organic-free water for molecular biological and pharmaceutical applications". Journal of biotechnology. 33(2): p. 123-133, (1994).
- [15] Kitsiou, V., Zachariadis, G., Lambropoulou, D., Tsiplakides, D., Poullos, I., "Mineralization of the antineoplastic drug carboplatin by heterogeneous photocatalysis with simultaneous synthesis of platinum-modified TiO<sub>2</sub> catalysts". Journal of Environmental Chemical Engineering. 6: p. 2409-2416, (2018).
- [16] Boumahdi, N., "Etude de l'influence de l'ajout du tungstène dans une montmorillonite pontée par TiO<sub>2</sub> sur l'élimination photocatalytique du pentachlorophenol dans l'eau", mémoire de magister, Université Saad Dahlab de BLIDA 1, (2008).
- [17] Sihem, H., "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par

des photons de lumière naturelle ou artificielle(UV-A /UV-B)" Thèse de doctorat université Claude Bernard Lyon 1 (2012).

- [18] Merabet, S., "Traitement Des Eaux Par Photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>)": Éditions universitaires européennes, (2017).
- [19] Fouzi, A., "Détoxification Des Eaux Usées Urbaines Par Photocatalyse Solaire". Thèse de doctorat université de Lorraine et de L'Université de Carthage, (2016).
- [20] PASTOR, H., "Propriétés du tungstène et de ses alliages". Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M570): p. M570. 1-M570. 10, (1985).
- [21] Li, K., "Tungsten: its history, geology, ore-dressing, metallurgy, chemistry, analysis, applications, and economics": Reinhold, London: Chapman and Hall, (1955).
- [22] Wang Chun, T., Yih, S., "Tungsten: sources metallurgy, properties and application", New York: Plenum Press, (1979).
- [23] Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M, "Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air". Environmental Chemistry Letters. 2(4): p. 191-194,(2005).
- [24] Sobq. C., S.H., Mert R., "Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature" Tome2, Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, (1982).
- [25] Grim, R., "Clay mineralogy": Mcgraw-Hill Book Company, Inc; New York; Toronto; London,(1953).
- [26] Caillère, S., Hénin, S., "Minéralogie des argiles". Soil Science. 98(3): p. 208, (1964).
- [27] Corriu, R., Nguyễn, T., "Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux": Editions Ecole Polytechnique, (2008).
- [28] Sakka, S., "Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing". Vol. 1. Springer Science & Business Media, (2005).
- [29] Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite". Microporous Materials. 8: p. 141-150, (1997).

- [30] Houari, M., Saidi, M., Tabet, D., Pichat, P., Khalaf, H., "The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr-and Ti/Zr-pillared bentonites as photocatalyst". American journal of applied sciences. 2: p. 1136-1140 ,(2005).
- [31] Xiao, Q., Gao, L., "synthesis of C, W-codoped mesoporous TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity". Journal of Alloys and Compounds. 551: p. 286-292, (2013).
- [32] Khan, H., Rigamonti, M., Patience. G., Gregory., Daria. S., Spray dried TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. Applied Catalysis B: Environmental. 226: p. 311-323, (2018).
- [33] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5353788#section=Top>.
- [34] Huo, M., Guo. O., Jiang. Y., Ju. H., Xue. B., "A facile method of preparing sandwich layered TiO<sub>2</sub> in between montmorillonite sheets and its enhanced UV-light photocatalytic activity". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 358: p. 121-129, (2018).
- [35] Hanawal, J., Rinn. H., Frevel. L., "Chemical analysis by X-ray diffraction". Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 10: p. 457-512, (1938).
- [36] Renata, K., Boštjan. K., Goran. D., Jože. D., Albin. P., "Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants". Applied Catalysis B: Environmental. 181: p. 465-474,(2016).
- [37] Khan, H., Rigamonti. M., Patience. H., Gregory. S., Daria. C. , "Spray dried TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark". Applied Catalysis B: Environmental. 226: p. 311-323 (2018).
- [38] Nayak, P., Singh.K., "Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR". Bulletin of Materials Science. 30(3): p. 235-238, (2007).
- [39] Chou, J., Liao, L., Study on pH at the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method. Thin Solid Films. 476: p. 157-161, (2005).
- [40] Yuan, L., Huang, D., Guo, W., Yu, J., "TiO<sub>2</sub>/montmorillonite nanocomposite for removal of organic pollutant". Applied Clay Science. 53: p. 272-278, (2011).