الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département - Génie des Procédés -

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme

Master 02

-Filière -

Génie des Procédés

-Spécialité -

Traitement des eaux

- Thème -

Application des procédées d'oxydation avancées pour éliminer le paracétamol

Etude bibliographique sur les procédées d'oxydation avancées

Réalisé par

BOUZEBOUDJA Aicha Ainouna

Les membres de Jury :(04)

Dr CHEIKH Assira	Présidente
Dr CHEKIR Nadia	Promotrice
Pr ZEMMOURI Hassiba	Examinatrice
Mme OUARKOUB Samia	Examinatrice

Alger, le 25 /06 /2024(14)

Année universitaire 2023/2024

Résumé :

Les rejets industriels pharmaceutiques représentent une préoccupation croissante en matière de pollution environnementale. Parmi les principaux contaminants émergents, le paracétamol se distingue comme un polluant d'importance, dont les effets sur l'écosystème sont de plus en plus étudiés. Ce mémoire propose une étude bibliographique approfondie sur les effets environnementaux du paracétamol et explore les méthodes potentielles pour son élimination efficace.

Une solution prometteuse réside dans l'application des procédés d'oxydation avancée, notamment la photocatalyse hétérogène. Ce procédé implique l'utilisation de catalyseurs pour accélérer la dégradation des composés organiques présents dans les eaux usées pharmaceutiques. L'efficacité de la photocatalyse hétérogène dépend de divers facteurs, tels que la nature du catalyseur, le pH du milieu réactionnel, la concentration de paracétamol et la source de lumière utilisée.

Ce mémoire examine en détail ces différents facteurs influençant l'efficacité des procédés d'oxydation avancée dans l'élimination du paracétamol. En outre, il met en lumière les défis potentiels associés à la mise en œuvre de ces techniques à l'échelle industrielle, notamment en termes de coûts et de faisabilité technique.

En conclusion, l'application des procédés d'oxydation avancée, en particulier la photocatalyse hétérogène, offre un potentiel considérable pour atténuer les impacts environnementaux des rejets industriels pharmaceutiques contenant du paracétamol. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser ces techniques et les adapter aux contraintes spécifiques des installations pharmaceutiques.

Abstract:

Pharmaceutical industrial wastewater discharge has become an increasing concern in environmental pollution. Among the major emerging contaminants, paracetamol stands out as a significant pollutant, the effects of which on the ecosystem are increasingly being studied. This thesis provides an in-depth literature review of the environmental effects of paracetamol and explores potential methods for its effective removal.

A promising solution lies in the application of advanced oxidation processes, notably heterogeneous photocatalysis. This process involves the use of catalysts to accelerate the degradation of organic compounds present in pharmaceutical wastewater. The effectiveness of heterogeneous photocatalysis depends on various factors such as the nature of the catalyst, pH of the reaction medium, paracetamol concentration, and the light source used.

This thesis thoroughly examines these different factors influencing the effectiveness of advanced oxidation processes in paracetamol removal. Additionally, it highlights potential challenges associated with implementing these techniques on an industrial scale, particularly in terms of costs and technical feasibility.

In conclusion, the application of advanced oxidation processes, especially heterogeneous photocatalysis, holds considerable potential in mitigating the environmental impacts of pharmaceutical industrial wastewater containing paracetamol. However, further research is needed to optimize these techniques and adapt them to the specific constraints of pharmaceutical facilities

ملخص

أصبح تصريف مياه الصرف الصناعي الصيدلاني مصدر قلق متزايد في التلوث البيئي.و من بين الملوثات الناشئة الرئيسية ،حيث يبرز الباراسيتامول بين الملوثات الناشئة الرئيسية ، حيث يتم دراسة آثاره على النظام البيئي بشكل متزايد. يقدم هذا البحث استعراضاً شاملاً للدراسات الأدبية حول الآثار البيئية للباراسيتامول ويستكشف الطرق المحتملة لإزالته بفعالية . الحلل الواعد يكمن في تطبيق عمليات التأكسد المتقدمة، لاسيما الاكسدة الضوئية الغير متجانس. ينطوي هذا العملية على استخدام محفزات لتسريع تحلل المركبات العضوية الموجودة في مياه الصرف الصناعي الصيدلاني. تعتمد فعالية الاكسدة الغير متجانس على عوامل متعددة مثل طبيعة المحفز، درجة الحموضة في وسط التفاعل، تركيز الباراسيتامول، ومصدر الضوء المستخدم.

يفحص هذا البحث بتفصيل هذه العوامل المختلفة التي تؤثر على فعالية عمليات التأكسد المتقدمة في إزالة الباراسيتامول. بالإضافة إلى ذلك، يسلط الضوء على التحديات المحتملة المرتبطة بتنفيذ هذه التقنيات على نطاق صناعي، خاصة من حيث التكاليف والجدوى التقنية.

في الختام، يعتبر تطبيق عمليات التأكسد المتقدمة، خاصة الاكسدة الضوئية الغير متجانس ذو إمكانات كبيرة في التخفيف من التأثيرات البيئية لمياه الصرف الصناعي الصيدلانية التي تحتوي على الباراسيتامول. ومع ذلك، يجب إجراء المزيد من البحوث لتحسين هذه التقنيات وتكييفها مع القيود الخاصة لمرافق الصناعات الدوائية.

Remerciement

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mes parents, mon père et ma mère, pour leur soutien constant et leur amour inconditionnel.

Sans leur encouragement et leur confiance en moi, je ne serais pas arrivé à atteindre ce moment. Je les remercie également de leurs sacrifices et de leur dévouement pour ma formation et mon éducation.

Je voudrais également remercier mes frères, Mohamed et Saleh, pour leur présence et leur amour. Ils ont été des sources de motivation et de soutien tout au long de mon parcours scolaire.

Je suis reconnaissant de leur amour et de leur confiance en moi. Je leur suis reconnaissant de m'avoir permis de poursuivre mes rêves et de réaliser mes objectifs.

Je les remercie de tout mon cœur et je leur souhaite tout le bonheur et la réussite qu'ils méritent.

Sommaire

Application des procédées d'oxydation avancées pour éliminer le paracétamol 1
Etude bibliographique sur les procédées d'oxydation avancées 1
Introduction 2
I.1. Rejet pharmaceutiques 4
I.1.1. Composition des médicaments 4
I.1.2. Présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement 4
Produits Pharmaceutiques 5
I.1.3. Toxicité de produits pharmaceutiques 5
I.1.4. Effet de rejet phamceutiques sur L'environnement 6
I.1.5. le paracétamol 6
I.1.5.1.Définition 6
I.1.5.2.Action thérapeutique et élimination 7
I.1.5.3. Impact éco toxicologique sur l'environnement 7
I.1.6.Méthodes de traitement des eaux pharmaceutiques 7
II.1. Procédées d'oxydation avancées 10
II.1.1. Principe de Fonctionnement 10
II.1.2. Classification des POA 10
II.2. Applications des procédées d'oxydation avancées 11
Technique 12
Avantages 12
Inconvénients 12
II.3. Rôle, avantages et inconvénients des POA 13
II.4. Radicaux hydroxyles 14
II.4.1.Description et caractéristiques d'OHo : 14
II.4.2.Réactivité des radicaux hydroxyles : 14
III.1. Photocatalyse hétérogène : 16
III.1.1.Catalyse 16
III.1.2.Catalyseurs utilisés 16
III.1.3. Dioxyde de titane 17
III.1.3.1. Propriétés du dioxyde de titane (TiO2) 17
III.1.4. Photocatalyse : 18
III.1.4.1 Aspect cinétique de la photocatalyse 18
III.1.5. Source lumineuse 19
III.1.5.1. Irradiation solaire 19

III.1.5.2.Irradiation artificielle 19
III.2. Facteurs influençant la photocatalyse 20
III.2.1. Masse de catalyseur 20
III.2.2. Concentration initiale 20
III.2.3.Intensité de flux du rayonnement lumineux 21
III.2.4. Température : 21
III.2.5. pH : 21
III.3. Élimination du paracétamol par photocatalyse hétérogène 22
III.3.1. Influence du pH sur l'élimination du paracétamol 22
III.3.2.Influence de la Concentration Initiale 22
III.3.3.Effet du Catalyseur 22
Conclusion 25

Liste des figures :

Figure 1 différents Procédés d'oxydation avancés (Coquery, 2010). *11*
Figure 2 le mécanise de la photocatalyse par TiO_2. ..... *19*

Liste des tableaux

Tableau 1Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement (Boulassel, 2013). *4*
Tableau 2 Comparaison des procédés d'oxydation avancée (Gaffour, 2011). *12*
Tableau 3 Principaux avantages et inconvénients des POA (Crini, Badot, 2007). *13*
Tableau 4 Positions de bandes pour quelques matériaux semi-conducteurs : B.C., B.V., Eg et λ [Malato et al. 2009]. *16*

Liste des abréviations

DCO : demande chimique en oxygène
DBO5 : demande biologique en oxygène
H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène.
OH• : Radicaux hydroxyles
POA : procédées d'oxydation avancées
TiO_2 :dioxyde de titane
UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV
UVsolaire : Ultraviolet naturel solaire.
λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Introduction

Introduction

Depuis plusieurs décennies Les activités anthropiques impactent les écosystèmes , posant de r problèmes environnementaux en ce qui concerne la biodiversité et les ressources d'eau .

Parmi ces contaminants, certaines substances, dites émergentes parce que leur détection à l'état de trace dans les écosystèmes est devenue possible par le développement de nouvelles techniques analytiques, inquiètent actuellement la communauté scientifique. Parmi ces contaminants émergents, Les rejets industriels, l'usage sans modération de pesticides dans l'agriculture, de produits pharmaceutiques ainsi que l'accumulation des déchets ménagers sont essentiellement à l'origine de la contamination des réserves mondiales d'eau. Ces phénomènes, conjugués à une forte croissance démographique

La pollution de l'eau est donc une altération qui rend son utilisation dangereuse perturbant la vie aquatique. Plusieurs pays du Sud se voient entrainés dans une situation de «stress hydrique». Hormis sa grande richesse aquatique, l'Algérie est l'un de ces pays fortement atteint par cette insuffisance en eau. En effet, depuis les années 1980, elle accumule d'énormes retards pour satisfaire la demande des citoyens en eau : en 1962, le ratio des ressources en eau par habitant et par an étant de 1500 m3 a atteint les 720 m3 en 1990, les 630 m3 en 1998 puis a chuté actuellement jusqu'à 500 m3. Ce déficit hydrique est un motif de préoccupation pour le gouvernement Algérien, qui à l'instar des autres pays, promulgue la mise en place de plusieurs programmes d'action dans le domaine de purification des eaux de rejets. Les stations de traitement, les plus récentes, ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables et les procédés mis en place tels que les traitements physico-chimiques ou biologiques sont coûteux et consommateurs d'énergie. Pour faire face à cette situation, il est primordial de développer de nouvelles techniques de dépollution moins coûteuses et faiblement dépendantes des combustibles fossiles à travers de nouveaux modèles de gestion intégrés dans une conception de développement durable. Parmi ces nouvelles techniques, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) qui appartiennent à la dernière génération des techniques mises au point dans ce domaine. Ils ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2, H_2O et composés inorganiques. Parmi ces procédés, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. (Chekir.N et all,2017)

Dans cette étude, nous allons explorer les procédés d'oxydation avancée, avec un accent particulier sur la photocatalyse. Ces techniques innovantes sont essentielles pour le traitement et la purification des eaux, permettant la dégradation efficace des contaminants organiques. La photocatalyse, en particulier, utilise des matériaux semi-conducteurs activés par la lumière pour générer des espèces réactives capables de décomposer les polluants. Cette étude vise à analyser les mécanismes, les applications pratiques et les avantages des procédés d'oxydation avancée, en mettant en lumière leur rôle crucial dans la protection de l'environnement.

Chapitre I : généralités sur les rejets pharmaceutiques

I.1. Rejet pharmaceutiques

I.1.1. Composition des médicaments

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain appelée le principe actif et une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients utilisés dans la formulation pour faciliter la préparation et l'emploi du médicament et assurer sa conservation. L'ensemble du principe actif et des excipients constitue la forme pharmaceutique, c'est à dire le médicament dans sa forme destinée à être administrée.

Le principe actif peut être d'origines différentes telles que (Dangoumau, 2006) :

- Végétale: digitaline, quinine, taxol, morphine
- Animale: héparine, insuline, hélicidine.
- Minérale: fer, magnésium, phosphore, calcium, mercure...etc
- Microbiologique: antibiotiques, immunosuppresseurs…
- Synthétique: copies de substances existantes ou synthèse de molécules renouvelées.

I.1.2. Présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement

Les premières recherches de traces de médicaments dans l'environnement remontent aux années 1980. Depuis, de nombreuses études ont montré la présence de résidus médicamenteux à des concentrations pouvant varier du mg/l à plusieurs µg/l dans des eaux de surface ou des eaux souterraines (ANSES, 2011). dans l'environnement et dans les eaux usées (tableau 1).

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement est due aux différentes sources: humaines (l'excrétion de médicaments ou de leurs métabolites qui ne sont pas absorbés par le corps humain mais plutôt évacués via les toilettes), l'agriculture et plus exactement l'élevage (médicaments vétérinaires et de l'aquaculture), et de l'industrie (résidus de fabrication de produits pharmaceutiques). Les rejets domestiques et usées peuvent se comporter plusieurs polluants dans sa composition y compris les PP. Dans le corps humain, c'est le système digestif qui est responsable à leur utilisation, leur destruction puis l'évacuation de leurs déchets vers les réseaux d'assainissement parles eaux usées municipales (et sur les sols en ce qui concerne les animaux).

L'existence du paracétamol dans les ordures, les eaux d'évacuation sert à prévoir avant analyse et de confirmer par la suite via les travaux effectués que les eaux de surface sont beaucoup plus touchées par ce type de pollution. (Medjdoub, Fatma, 2018).

Tableau 1 Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement (Boulassel, 2013).

Classes Thérapeutiques	**Produits Pharmaceutiques**
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, exythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin
Antidépressifs	Mianserin
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptiques	Carbamazépine
Antiinflammatoires/ Analgésiques	Acide asetylsalicylique (Aspirine), Diclofenac, Ibuprofène, Acetaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogénes et Hormones	17-β-estradiol,17-α-ethinylestradiol,Diethylstibestrol,Estrone, Diethylstilbestrol acetate
β – Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosémid
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

I.1.3. Toxicité de produits pharmaceutiques

La toxicité est définie comme la capacité d'une substance à produire des effets nocifs chez un organisme vivant. Ces effets néfastes sont généralement liés à la dose, à la voie d'absorption et même aux durées de la prise ou de la mise on contact avec cette source de pollution qui reste toujours étrangère au corps de l'individu. (Mariam bouziani, 2016.) Comme toute substance chimique, les produits pharmaceutiques peuvent être des agents de toxicité, des maladies chroniques et même de décès. Donc, selon les conséquences provenant des médicaments, on distingue qu'il existe :

***Toxicité aiguë :** c'est le résultat de la prise d'une grande quantité de produit en une seule ou plusieurs fois très rapprochées. Les signes cliniques de ce type de toxicité se manifestent rapidement après l'ingestion de la substance toxique.

***Toxicité chronique :** dans ce cas, la toxicité est normalisée et les doses prises par le consommateur plusieurs fois sont non létales, puisqu'elles ne dépassent pas le seuil admissible.

***La toxicité subaigüe :** contrairement au premier type, la toxicité subaigüe permet d'identifier et de prévoir les organes cibles par la matière nocive sur lesquels elle agit. (Isabelle, Héléne, 2008.)

I.1.4. Effet de rejet phamceutiques sur L'environnement

Ces produits amènent des inquiétudes quant aux conséquences d'une exposition, même à faible concentration, sur la vie aquatique et la santé humaine. Plusieurs études ont soulevé des inquiétudes. Le Diclofenac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, a également été trouvé à causer du stress oxydatif (réponses adaptatives antioxydantes et dommages peroxydants) chez le poisson zèbre à des concentrations environnementales réalistes (E. Touraud et all, 2011) .Au niveau de la santé humaine, les effets possibles sont beaucoup moins évidents même si les produits pharmaceutiques sont détectés dans l'eau potable (M. Vasquez et all, 2014). Actuellement, l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) a déclaré que les faibles concentrations détectées sont peu susceptibles de provoquer un effet (S. Bio and B. Nunes, 2020). Pourtant, des recherches se poursuivent à ce sujet et découvrent certains faits inquiétants : Kaushik et al. ont démontré récemment par exemple que les médicaments psycho actifs contenus dans l'eau potable pourraient potentiellement avoir un impact sur le cerveau d'un embryon (développement, croissance et régulation de systèmes neuronaux) (P. E. Stackelberg, 2004). Les composés pharmaceutiques, selon leurs résultats, pourraient traverser les barrières maternelles biologiques et altérer in vitro certains mécanismes génétiques et molécules impliquées (P. E. Stackelberg, 2004) Un autre aspect inquiétant des composés pharmaceutiques est l'augmentation constante de leur consommation. Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs tels que le vieillissement et l'augmentation de la population, les changements dans la pratique clinique où il pourrait y avoir plus de prescriptions qu'avant pour certains cas, la venue de nouvelles molécules sur le marché grâce à la recherche et développement, etc. (S. A. Kraemer, et all, 2019) En effet les eaux usées générées par l'industrie pharmaceutique ont un impact environnemental important et nécessitent des méthodes d'élimination efficaces et des approches d'atténuation à la source pour réduire les effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine.

I.1.5. le paracétamol

I.1.5.1.Définition

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques, qui se trouve abondement dans les pharmacies sous plusieurs formes (sirop, comprimés, suppositoires) liée à d'autres additifs. C'est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé dans le monde. Il est utilisé dans le traitement des douleurs d'intensité légère à modérée quand une action antiinflammatoire n'est pas nécessaire (Pharmacomedicale.orgmedicaments/par-specialites/itm/paracetamol) Le paracétamol est un analgésique du palier 1, selon la classification de

l'OMS qui comporte 3 paliers de 1 à 3. Il possède également une bonne efficacité comparable à celle de l'aspirine. (Sante. Le figaro.fr/sante/traitement/analgésiques paracétamol/définition).

I.1.5.2.Action thérapeutique et élimination

Cela fait plus d'un siècle qu'utilise le paracétamol en thérapeutique, pour ses propriétés antipyrétiques et analgésiques. Cela dit, son mécanisme d'action reste néanmoins un sujet controversé et au stade hypothétique. Cependant, de récentes études convergent sur le fait que le paracétamol a principalement une activité au niveau du système nerveux central (Bedjaoui Faris, 2013) Le mécanisme d'action complet responsable des effets thérapeutiques et des effets secondaires du paracétamol reste à être avantage préciser. En effet, toutes les hypothèses posées n'ont pas encore été démontrées chez l'Homme (Claire Collin, 2012).

I.1.5.3. Impact éco toxicologique sur l'environnement

Selon les études, le paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Ce produit est connu aussi sous le nom d'acétaminophène qui se transformerait, sous l'action de l'hypochlorite, en 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine (Napqi). La première molécule est suspectée d'être génotoxique et mutagène, tandis que la seconde est toxique pour le foie. De ce fait, il est nécessaire de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux usées et qui faisait l'objectif de plusieurs études pas tellement anciennes et récentes. Pour des faibles concentrations inférieures à quelques mg/L, le paracétamol peut perturber les systèmes vitaux tels que le système endocrinien réduction/augmentation de la fertilité, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, perturbations du métabolisme stéroïdien) dans les organismes aquatiques. (Medjdoub, Fatma, 2018).

I.1.6.Méthodes de traitement des eaux pharmaceutiques

Les méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques des eaux usées sont variées et incluent :

- **Procédées d'oxydation avancée (POA):** est une technologie qui utilise des catalyseurs pour dégrader les composés organiques dans les eaux usées. Elle a été testée avec succès pour éliminer des produits pharmaceutiques tels que le benzène, le xylène, le dichlorométhane, le tétrachlorométhane, le butanone et le paracétamol (Valérie Boucher, 2021)
- **Adsorption :** L'adsorption est un processus qui utilise des matériaux poreux pour retenir les composés pharmaceutiques dans les eaux usées. (Abolghasem Alighardashie et all.2008)
- **Traitement biologique :** La biodégradation est un processus naturel où des micro-organismes dégradent les composés organiques. (Abolghasem Alighardashie et all.2008)
- **Épuration par filtration :** La filtration est un processus qui utilise des filtres pour retenir les particules et les composés pharmaceutiques dans les eaux usées. (Abolghasem Alighardashie et all.2008)

- **Épuration par évaporation :** L’évaporation est un processus qui utilise la chaleur pour vaporiser les composés organiques, ce qui les rend plus faciles à éliminer. (Abolghasem Alighardashie et all.2008)
- **Prétraitement des eaux usées hospitalières :** Les hôpitaux peuvent jouer un rôle important dans la charge de composés pharmaceutiques dans les eaux usées. Un prétraitement des eaux usées hospitalières par POA ou d'autres méthodes peut aider à réduire la quantité de produits pharmaceutiques qui rejoignent les eaux usées municipales.

Ces méthodes peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison pour éliminer efficacement les produits pharmaceutiques des eaux usées.

Chapitre II :applications des procédés d’oxydation avancée pour l’élimination des polluants pharmaceutiques

II.1. Procédées d'oxydation avancées

Les POA sont des procédés physicochimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et liquides. Ils sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés récalcitrants, toxiques ou non-biodégradables. Les POA sont des technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité. Les études sur les POA ont commencé en 1989 et depuis le nombre d'études ne cessent de croître en raison de l'efficacité de ces procédés et les nombreux polluants qu'ils peuvent dégrader (Bouanimba, 2014).

II.1.1. Principe de Fonctionnement

Le principe de fonctionnement des POA est basé sur la production efficace «in situ» des espèces oxydantes hautement réactives en particulier les radicaux hydroxyles (OH°) en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau, ces radicaux ont pour caractéristique principale de présenter un électron libre unique à la place d'une paire d'électrons. Cette caractéristique est exprimée par un point (OH°) dans la formule brute. Cet électron confère au radical OH° sa forte réactivité (Bouanimba, 2014). Les POA transforment les polluants de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composés minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques) (Velichkova, 2014).

Le radical OH° est doté par diverses caractéristiques telles que (Bouanimba, 2014):

- ✓ Un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V), et une durée de demi-vie de l'ordre de 10^{-} s ;
- ✓ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ✓ Non sélectif ;
- ✓ Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;
- ✓ Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- ✓ Être relativement simple à générer et à manipuler ;
- ✓ Être le plus rentable possible et efficace pour les polluants récalcitrants.

II.1.2. Classification des POA

Dans les POA, l'activation de la formation des radicaux hydroxyles peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Les POA se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion fer ferreux ou le fer ferrique ou hétérogène comme le dioxyde de titane) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique) (figure 1) (Velichkova, 2014). Ainsi, On peut distinguer cinq types de POA, parmi les plus connus (Dirany, 2010) :

1) POA basés sur la photolyse du H_2O_2 (i.e., UV/ H_2O_2) ;

2) POA basés sur l'ozonation (i.e., O_3, O_3/UV, O_2/ H_2O_2, O_3/ H_2O_2 /UV) ;

3) POA basés sur la réaction de fenton (i.e., Fe^{2+}/ H_2O_2, Fe^{2+}/ H_2O_2 /UV, Fe^{3+}/ H_2O_2 /UV) ;

4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO_2/UV) ;

5) POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-fenton).

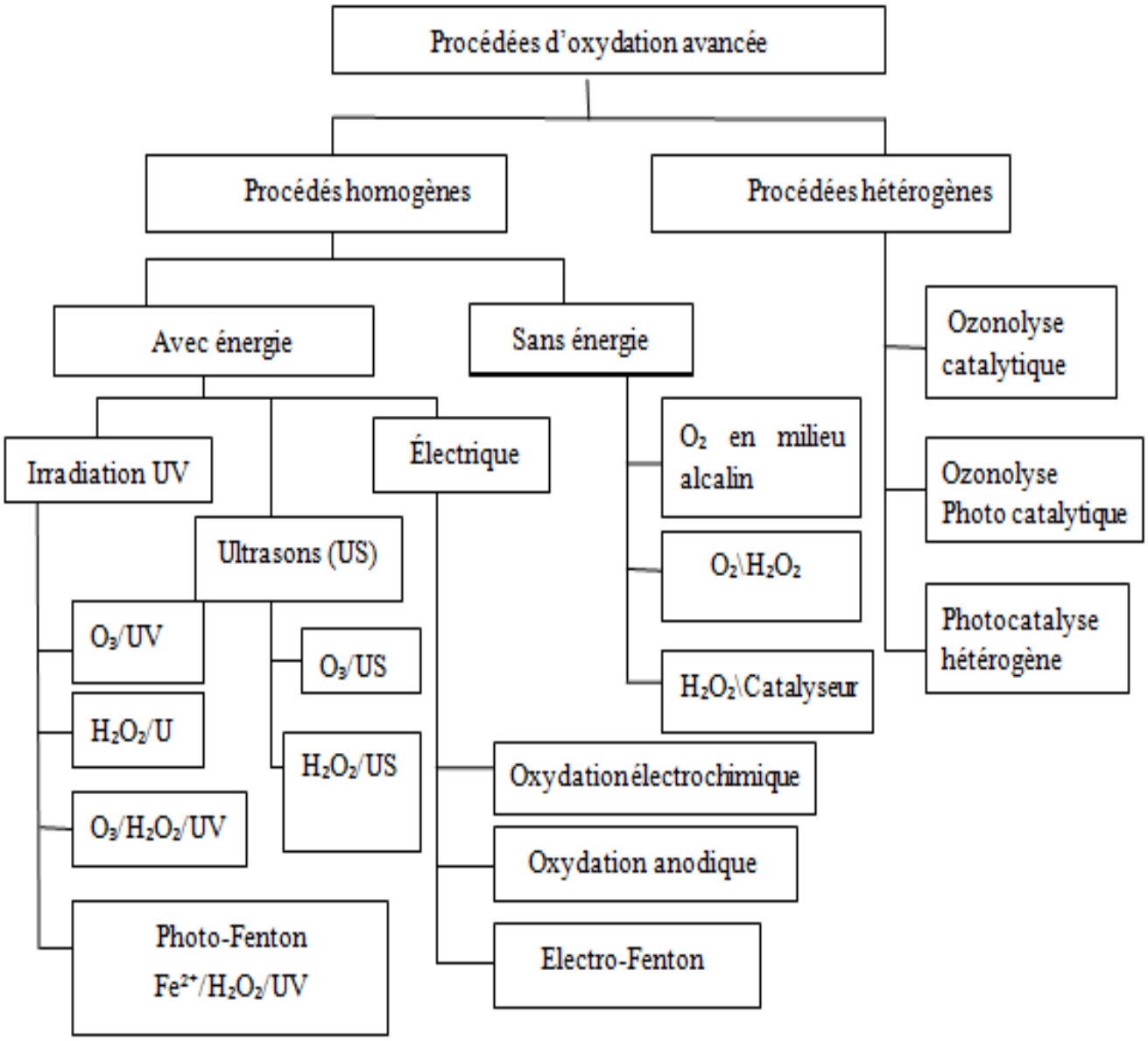


Figure 1 différents Procédés d'oxydation avancés (Coquery, 2010).

II.2. Applications des procédées d'oxydation avancées

Chaque Type d'oxydation avancée peut présenter des avantages ou des inconvénients (tableau 2) C'est la nature du polluant, le milieu aqueux, les moyens techniques et économiques qui conditionnent le choix d'un procédé ou un autre.

Tableau 2 Comparaison des procédés d'oxydation avancée (Gaffour, 2011).

Technique	Avantages	Inconvénients
Ozonation	-Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	-Courte durée de vie. - Produit relativement cher.
H_2O_2	-cout très adorable	Stabilité l'état pur donc nécessite d4utiliser un catalyseur
Fenton	-Efficace pour l'élimination des colorants. -Résistant à la biodégradation.	-Nécessité d'un apport constant en H_2O_2. -Régénération du catalyseur.
O_3/UV	-Oxydant puissant. -Production relativement simple. -Formation de H2O	-Traitement très onéreux. -Réactions limitées par le transfert de masse de l'O_3 -Dégradation plus lente que radicaux OH°. -Efficacité et durée de vie de lampe limitée. -Faible pénétration des UV dans les eaux troubles. -Minéralisation incomplète
Photochimie	-Elimination des colorants sans production de boue.	-Investissement de base relativement élevé; formation de sous produits.
H_2O_2/UV	-Source directe de radicaux hydroxyles. -Activation par UV et/ou sel de fer (II, III).	-Transport, stockage et manipulation de H_2O_2. -Ajout de réactif chimique. -Efficacité et durée de vie de lampe limitée.
H_2O_2/Fe^{2+}/UV	Rendement quantique de la photolyse ≈1.	-Coefficient d'absorption H_2O_2 faible. -Eaux usées troubles posent des problèmes.
Electro-fenton	-Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{2+}, Fe^{3+} par exemple). -Simple utilisation. -Minéralisation efficace des produits aromatiques.	-Efficacité de courant diminue au court du traitement. -Evolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts. -Précipitation de Fe^{3+}pour des pH trop élevés
Electrochimie	-Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants.	-Coût énergétique élevé.
Photocatalyse hétérogène	-Installation simple.	-Application industrielle

(UV/TiO_2)	-Dégradation efficace des polluants organiques. -Pas d'additif chimique. -TiO_2 synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique	problématique à cause du rendement quantique faible. -Limitation par le transfert de masse. -Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. -Colmatages des filtres. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Eaux usées troubles posent des problèmes.
Sonochimie	- minéralisation complète. -Pas d'additif chimique.	-Procédé coûteux. -Pression et température élevées.

II.3. Rôle, avantages et inconvénients des POA

- Suivant la nature des effluents à traiter, les POA peuvent être utilisés pour (tableau 2) (Murati, 2012).
- Décolorer les eaux résiduaires (industrie textile, papeterie, etc.) ;
- Oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitement de surface).
- La diversité de technologies utilisées.
- Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micropolluants avant un traitement biologique.
- Augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO5/DCO) avant un traitement biologique.
- Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents ayant une forte teneur en DCO (plusieurs $g.l^{-1}$).

L'importance des POA est qu'ils présentent plusieurs avantages pour la dépollution des eaux. Cependant, ces procédés souffrent de quelques inconvénients dont le principal est les contraintes techniques (tableau 3) (Crini, Badot, 2007).

Tableau 3 Principaux avantages et inconvénients des POA (Crini, Badot, 2007).

Avantages	Inconvénients
-Production in-situ des radicaux réactifs -Pas ou peu de produits chimiques utilisés -Minéralisation des polluants -Pas de production de boues -Dégradation rapide - couplage avec un traitement biologique	Procédés émergents -Problèmes économiques (réactifs+énergie) -Contraintes techniques -Non adaptés au traitement de grands volumes

II.4. Radicaux hydroxyles

II.4.1.Description et caractéristiques de OH° :

Le radical hydroxyle (OH^o) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome MILLET M. (1992a, b) Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (MAESTRE P. 1991). et (PULGARIN et all1994). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux

II.4.2.Réactivité des radicaux hydroxyles :

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène (DORÉ M ,1989). . Les équations (1) et (2) ont été proposées par StRiolo (STRIOLO P,1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH^o sur le composé organique R

$$R+OH^o \rightarrow ROH° \rightarrow \text{produit hydroxylés} \quad (1)$$

2^{e} cas : élimination d'un atome d'hydrogène

$$RH2 + OH° \rightarrow (RH°) + H_2O \rightarrow \text{produits oxydés} \quad (2)$$

Dans les deux cas, les composés organiques réactifs se forment, et ceux-ci peuvent ensuite interagir avec d'autres composés réactifs de manière diverse. Dans le premier cas, ils peuvent réagir avec d'autres radicaux, aboutissant à une réaction de terminaison, ou bien avec un autre oxydant moléculaire présent dans la solution, ce qui entraîne une réaction de pro

Chapitre III : Photocatalyse hétérogène.

III.1. Photocatalyse hétérogène :

Avant de nous intéresser donc à la photocatalyse proprement dite, il nous semble nécessaire de définir succinctement la catalyse et son fonctionnement.

III.1.1.Catalyse

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation. Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction, il participe à la réaction mais ne fait ni partie des produits, ni des réactifs. Il est régénéré à la fin de la réaction. Il augmente la vitesse de la réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction et en abaissant son énergie d'activation ou énergie libre de Gibbs.

Ce faisant, il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Il faut rappeler cependant que le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre totale de Gibbs de la réaction qui est une fonction d'état du système. Il n'a donc pas d'effet sur la constante d'équilibre. On distingue différents types de catalyse :

- La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.
- La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes). Les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui rend ces dernières plus réactives.
- La catalyse enzymatique où le catalyseur est sous forme de protéine appelée enzyme.

III.1.2.Catalyseurs utilisés

En photocatalyse hétérogène, une large gamme de semi-conducteurs peut être utilisée comme photocatalyseurs comme par exemple TiO2, ZnO, ZnS, WO3, Fe2O3, CdS etc. Le Tableau 2.1 résume les valeurs des potentiels de bande de conduction (B.C.), de bande de valence (B.V.), les valeurs de bande interdite (Eg) et les longueurs d'onde (λ) d'excitation des principaux solides semi-conducteurs.

Tableau 4 Positions de bandes pour quelques matériaux semi-conducteurs : B.C., B.V., Eg et λ [Malato et al. 2009].

Semi conducteurs	BV (V/ENH+-0.1 V)	BC (V/ENH+ 0.1 V)	Eg (eV)	Langueurs d'onde d'excitation (nm)
TiO_2	+3.1	-0.1	3.0	380
SnO_2	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	2.8	440
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO_3	+3.1	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+2.2	-1.0	2.3	540

Le photocatalyseur idéal doit posséder les caractéristiques suivantes : avoir une inertie chimique et biologique, être stable envers la photo corrosion, avoir une bonne activité photocatalytique, être non toxique et avoir un coût acceptable [Houas et al. 2001; Penula et Barcelo. 1998].

III.1.3. Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus largement utilisé [Gaya et Abdullah. 2008; Fujishima et al. 2000; Malato et al. 2009]. Il est chimiquement et biologiquement inerte, très stable, non toxique et n'est pas cher. Il est produit industriellement depuis le 20ème siècle comme pigment pour les peintures blanches, il est utilisé dans la cosmétique et comme colorant dans l'alimentation. Il existe sous différentes formes cristallines dont les plus connues sont: le rutile, l'anatase, la brookite, mais seules les 2 premières ont une activité photocatalytique [Al Rasheed. 2005; Linsebligler et al. 1995; Blake et al. 1999].

III.1.3.1. Propriétés du dioxyde de titane (TiO2) : (Chantal GUILLARD et all, 2010)

1. **Spectre d'absorption** : Le TiO_2 absorbe efficacement la lumière UV, en particulier dans la plage de longueurs d'onde de l'UV-C (300-400 nm).
2. **Génération de radicaux hydroxyles** : Sous irradiation UV, le TiO2 génère des radicaux hydroxyles (•OH) qui sont des espèces oxydantes très réactives, capables de dégrader une large gamme de polluants organiques.
3. **Stabilité et non-toxicité** : Le TiO_2 est un matériau stable chimiquement et photo chimiquement. Il est également non toxique, ce qui en fait un photocatalyseur de choix pour des applications environnementales.
4. **Immobilisation** : Le TiO_2 peut être facilement immobilisé sur différents supports (verre, céramique, polymères, etc.) sous forme de couches minces ou de particules, facilitant son utilisation dans des réacteurs photocatalytiques.
5. **Coût et disponibilité** : Le TiO_2 est un matériau peu coûteux et largement disponible, ce qui favorise son utilisation à grande échelle
6. **Influence de la température de recuit :** La température de recuit influence les propriétés du TiO_2, notamment la cristallinité et la taille des cristallites. Une température de recuit ₂élevée peut favoriser la formation de la phase rutile, tandis qu'une température de recuit basse peut favoriser la formation de la phase anatase.
7. **Influence du dopage :** Le dopage avec des éléments tels que l'aluminium (Al) ou le tin (Sn) peut influencer les propriétés du TiO_2, notamment la cristallinité et la taille des cristallites. Le dopage avec Al peut améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO_2.

8. **Effet sur les polluants :** Le TiO_2 est efficace pour dégrader une large gamme de polluants organiques, tels que les composés organiques volatils (COV), les polluants inorganiques et les microorganismes.
9. **Limites :** Les photocatalyseurs à base de TiO_2 peuvent avoir des limites, notamment en termes de durée de vie, de coût et de performances en fonction des conditions d'utilisation

III.1.4. Photocatalyse :

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. L'objectif de l'utilisation de cette méthode dans le cas du traitement des eaux est de réduire la teneur en composés organiques présents dans l'échantillon (CHEN et al. 2000; HERRMANN et al. 2007).

III.1.4.1 Aspect cinétique de la photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus : l'un physique et l'autre chimique. Le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Les 5 étapes décrivant la cinétique (Chergui-Bouafia et Alloune. 2007; Herrmann. 2010) peuvent se résumer ainsi :

1-Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.

2-Adsorption sur le catalyseur.

3-Réactions d'oxydoréductions en surface.

4-Désorption du produit de la réaction.

5-Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

L'adsorption est une étape très importante durant la dégradation photocatalytique, le polluant doit s'adsorber sur le semi-conducteur pour se dégrader. Il existe deux types d'adsorption :

1) La physisorption, ou adsorption physique, due à des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Elle est non spécifique, réversible, généralement rapide et a une enthalpie de 8 à 10 kcal mol-1.

Les composés s'adsorbent alors en constituant des couches simples ou multiples.

2) La chimisorption induit la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal mol-1. Elle est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface. Alors que le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite

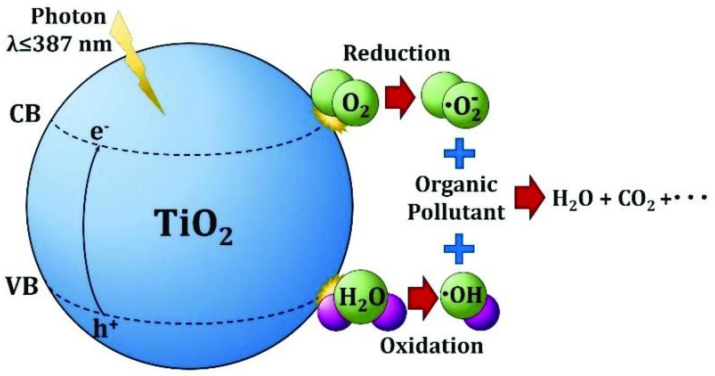


Figure 2 le mécanise de la photocatalyse par TiO_2.

III.1.5. Source lumineuse

III.1.5.1. Irradiation solaire

Le soleil est une source inépuisable d'énergie, émettant chaque année environ 1,5 x 10^18 kWh, soit environ 28 000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations solaires ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm, mais sont réduites à 300-3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface de la Terre en raison de l'absorption par les composés atmosphériques.

Les radiations solaires peuvent être divisées en deux catégories : les radiations directes, qui atteignent la Terre sans être absorbées ou dispersées, et les radiations diffuses, qui sont dispersées par l'atmosphère. La photocatalyse hétérogène utilise l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V. pour produire des réactions chimiques. Le rayonnement U.V. est divisé en trois régions suivant les effets qu'il produit :

- UV-A (315-400 nm) : le moins nuisible, utilisé pour exciter des matériaux fluorescents et émettre une lumière visible. C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse, car il est absorbé par le semi-conducteur TiO_2.
- UV-B (280-315 nm) : la plus destructrice, capable de créer des dommages aux tissus biologiques et de provoquer des cancers. Ce domaine de rayonnement est complètement absorbé par l'atmosphère.
- UV-C (100-280 nm) : complètement absorbée par l'air, formant de l'ozone lorsqu'elle entre en collision avec de l'oxygène.

Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau, car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

III.1.5.2.Irradiation artificielle

Les sources artificielles d'irradiation sont variées et utilisées dans différents domaines, notamment le traitement des cancers, le diagnostic médical, l'irradiation industrielle, le

contrôle non destructif, et les applications scientifiques. En 1997, Augugliaro et al. (V. AUGUGLIARO) ont relevé quatre types de sources de radiation. Ce sont :

- **Lampes à arc :** Utilisées pour produire des radiations dans des processus photocatalytique.
- **Lampes fluorescentes :** Utilisées pour produire des radiations dans la région visible et dans le proche U.V.
- **Lampes incandescentes :** Utilisées pour produire des radiations par chauffage à haute température.
- **Lasers :** Utilisés pour produire des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

Cependant, il convient de noter que les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont les plus utilisées (M. STYLIDI et all, 2003) (M. EL MADANI, et all, 2006)

En effet, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

III.2. Facteurs influençant la photocatalyse

La réaction photocatalytique fait intervenir plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et des photons. Ainsi plusieurs facteurs affectent le processus photocatalytique comme la masse de catalyseur mise en jeu, la concentration initiale en polluant, l'intensité du flux lumineux, la température, le pH. On développera le rôle de quelques facteurs, les plus évoqués dans la littérature :

III.2.1. Masse de catalyseur

Une augmentation de la masse du catalyseur (généralement du dioxyde de titane TiO2) entraîne généralement une amélioration du taux de conversion ou de dégradation du polluant. Cela s'explique par le fait qu'il y a plus de sites actifs disponibles pour la réaction.

Cependant, au-delà d'une certaine masse optimale, l'efficacité n'augmente plus ou même diminue. Cela peut être dû à un phénomène de turbidité qui limite la pénétration de la lumière, ou à une agglomération des particules de catalyseur qui réduit la surface spécifique, donc Une masse trop faible limite la réaction, tandis qu'une masse trop élevée n'apporte plus d'amélioration. (Mohamad Ali Al Sawah et all ,2010)

III.2.2. Concentration initiale

La concentration initiale du polluant doit être optimisée pour chaque système afin de maximiser l'efficacité de la photocatalyse.

Plusieurs études ont montré que : (Ziat Omar et all ,2018) (O. Benhabiles et all, 2015)

- Une augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne généralement une diminution du taux de dégradation. Cela s'explique par le fait qu'à forte concentration, le polluant absorbe une partie du rayonnement UV, limitant ainsi l'activation du photocatalyseur.

- Cependant, une trop faible concentration initiale peut aussi réduire l'efficacité, car il y a moins de molécules de polluant à dégrader par rapport à la quantité de radicaux hydroxyles générés.

Il existe donc une concentration optimale du polluant qui maximise le taux de dégradation. Cette concentration dépend du système étudié (nature du polluant, du photocatalyseur, des conditions opératoire.

III.2.3.Intensité de flux du rayonnement lumineux

L'effet de l'intensité lumineuse sur l'efficacité d'un photocatalyseur peut être catégorisé en trois groupes (Riaz et Park 2020) :

- **Faible intensité lumineuse :** Le taux de réaction augmente linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse car la formation de paires électron-trou est prédominante et la recombinaison des paires électron-trou est négligeable ;
- **Intensité lumineuse intermédiaire :** Le taux de réaction dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse car à ce stade, la séparation et la recombinaison des paires électron-trou sont en compétition ;
- **Intensités lumineuses élevées :** Le taux de réaction est indépendant de l'intensité lumineuse, une intensité accrue entraînant une augmentation du taux de réaction jusqu'à ce que la limite de transfert de masse soit atteinte. D'autre part, à une irradiation de haute intensité, le transfert d'électrons du catalyseur à l'oxygène conduit à la génération d'O_2•, qui est l'étape limitante en termes de vitesse.

III.2.4. Température :

La température influence significativement l'efficacité de la photocatalyse, avec une augmentation de l'activité à des températures basses et une diminution à des températures élevées. L'optimum de température varie en fonction du système étudié, il est généralement situé entre 25 et 50 °C, et l'augmentation de la température peut influencer les propriétés du catalyseur comme la cristallinité, la taille des cristallites et la morphologie. Par exemple, l'ajout d'Al à TiO_2 peut améliorer la cristallinité et la taille des cristallites à des températures élevées (Yu-Wen Chen * and Yu-Hsuan Hsu, 2021)

III.2.5. pH :

pH influence significativement l'efficacité de la photocatalyse hétérogène, avec une amélioration de l'efficacité à des pH acides et une réduction à des pH basiques, les résultats des études de (H .CHENINI1et all, 2011) montrent que :

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène est généralement améliorée à des pH acides. Cela est dû au fait que les ions hydroxyles (OH-) sont moins présents, ce qui réduit l'absorption de l'énergie lumineuse par les ions hydroxyles, permettant ainsi une plus grande quantité d'énergie disponible pour la réaction de dégradation. Et elle est réduite à des pH basiques. Cela est dû au fait que les ions hydroxyles sont plus abondants, ce qui réduit la quantité d'énergie disponible pour la réaction de dégradation.

III.3. Élimination du paracétamol par photocatalyse hétérogène

Les études ont montré que la photocatalyse hétérogène est efficace pour éliminer le paracétamol des eaux contaminées. Par exemple, une étude a montré que la photo dégradation du paracétamol en présence de TiO_2 a permis d'obtenir des taux d'élimination de 100% après une durée de traitement de 130 minutes, avec une dose optimale de 0,05 g/L de TiO_2 (Valérie Boucher,2021)

III.3.1. Influence du pH sur l'élimination du paracétamol

L'influence du pH sur l'élimination du paracétamol par photocatalyse hétérogène a également été étudiée. Les résultats ont montré que l'élimination du paracétamol est peu influencée par la variation du pH, sauf pour des valeurs très basses (pH < 4) où la vitesse initiale de dégradation diminue Valérie Boucher(2021)

III.3.2.Influence de la Concentration Initiale

La concentration initiale du paracétamol affecte la vitesse de dégradation. Une diminution de la concentration initiale améliore la dégradation, avec un taux d'abattement de 99% à 38% pour des concentrations allant de 2,5 à 40 mg/L sous rayonnement par lampe. Nadia CHEKIR et all (2019)

III.3.3.Effet du Catalyseur :

L'utilisation de catalyseurs dopés, comme le 4% Ag/TiO2, améliore significativement la dégradation du paracétamol, avec un taux de dégradation augmenté de 20% par rapport au catalyseur PC500. 5Nadia CHEKIR et all (2019)

Etat de l'art et travaux antérieurs

Derman et al (2022), dans cette étude, ont montré que la dégradation photocatalytique du paracétamol a été examinée en utilisant des semi-conducteurs sous irradiation UV-B et solaire. Les matériaux semi-conducteurs, tels que Bi_2O_3, ZnO, TiO_2 et ZrO_2, ont été synthétisés par différentes méthodes. Ces photocatalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques. Les résultats ont montré une dégradation totale du paracétamol à 25 ppm en 90 minutes avec les photocatalyseurs Bi_2O_3 et ZnO sous irradiation UV-B. Bi_2O_3 a présenté le taux de dégradation le plus élevé parmi les matériaux testés. Malgré sa faible surface spécifique.

Behravesh et al en **2020** ont comparé les performances des composites ZnO-Z et TiO_2-Z synthétisée à partir de boues de taille de pierre comme support pour TiO_2 et ZnO dans la dégradation photocatalytique d'un médicament à base d'acétaminophène et de codéine sous rayonnement UV et solaire. Les résultats ont montré que le ZnO-Z était plus efficace que le TiO_2-Z dans les deux conditions d'irradiation. Les conditions optimales pour la synthèse du ZnO-Z ont été déterminées. Les données expérimentales ont été ajustées par un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, montrant qu'il n'y avait pas de différence significative

entre l'irradiation UV et solaire. La régénération des composites a montré une stabilité acceptable avec une légère diminution de la performance photocatalytique. Ces résultats suggèrent que la lumière solaire naturelle est une source prometteuse pour la dégradation des produits pharmaceutiques dans l'eau.

Safitri et al (2017) ont présenté une étude sur la dégradation du paracétamol par photolyse sous différentes sources d'irradiation, à savoir la lumière UV, la lumière visible et la lumière solaire, avec et sans l'ajout du catalyseur TiO_2 codopé C-N. Les résultats montrent que l'efficacité de la dégradation du paracétamol est significativement améliorée en présence du catalyseur. Sous irradiation UV, 4 mg/L de paracétamol sont dégradés à 45,48 % après 120 minutes sans catalyseur, tandis que l'utilisation de 20 mg de catalyseur entraîne une augmentation du pourcentage de dégradation à 69,31 %. De même, sous irradiation visible, le pourcentage de dégradation du paracétamol passe de 16,96 % sans catalyseur et de 34,29 % avec catalyseur .La dégradation de PCT par la lumière solaire est initialement de 12,27 % en absence de catalyseur, mais elle augmente significativement jusqu'à 70,39 % en présence de TiO_2.

CONCLUSION

Conclusion

La qualité des eaux naturelles peut être altérée par l'activité humaine. Cette détérioration est due à la présence des sels minéraux en grandes quantités et/ou matières organiques qui doivent être réduits ou éliminés complètement. En vue de résoudre ce problème, les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tels que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée. Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation du paracétamol par des procédés d'oxydation avancée : la photocatlyse hétérogène.

Nous avons travaillé à une température ambiante et nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels sur les POA tels que l'efficacité et les paramètres influençant chaque procédé.

Des études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour l'élimination du paracétamol. La dégradation de cette substance est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces entités actives sont capables de détruire la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant qui est très élevé, de leur réactivité et de leur no sélectivité vis-à-vis des matières organiques. Dans le cas de la photolyse, les résultats montrent que la minéralisation du paracétamol est défavorable dans un milieu alcalin et à grande concentration de matière à dégrader. Ce procédé permet d'atteindre un taux de destruction de 78% après 120 mn d'irradiation ultraviolette (λ= 254nm)

Dont l'objectif d'exploiter les ressources naturelles, de réduire la quantité des déchets rejetés dans l'environnement et de les réutiliser. Pour voir son efficacité dans le domaine de la photocatalyse, ce photocatalyseur a été appliqué pour la dégradation du paracétamol en utilisant l'irradiation solaire comme source d'excitation.

L'ajout de ce semi conducteur au milieu réactionnel traité par l'irradiation solaire est favorable pour une quantité appropriée de masse de catalyseur. En travaillant sous les conditions opératoires suivantes : concentration de Paracétamol optimale, pH du milieu, et une concentration de catalyseur optimale, une dégradation totale de la matière organique est atteinte.

L'objectif principal dans notre étude est de bien arriver à la minéralisation de ce polluant organique et la formation des produits finaux qui sont l'H_2O et le CO_2. Il ne peut être vérifié que par la mesure de la DCO.

La synthèse d'un photocatalyseur qui ne coûte pas cher et qui ne demande qu'une source naturelle gratuite pour son action photo catalytique, est un bon travail et une bonne innovation. Il pourra être largement appliqué dans les prochains travaux de l'épuration des eaux et pourquoi pas à l'utiliser dans les unités de traitement des eaux dans les industries.

Référence :

Abolghasem Alighardashi, Marie-Noëlle Pons et Olivier Potier, Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique

Occurence and fate of pharmaceutical substances in urban wastewater, a litterature mini-review.2008

Al-Rasheed, R. A. (2005). Water treatment by heterogeneous photocatalysis: An overview. Saline water conversion corporation (SWCC) acquired experience symposium. Jeddah. 14p.

Bedjaoui Faris ;Etude de la cinétique de la libération du paracétamol greffe sur le poly (acide lactique), 2013

Behravesh S, Mirghaffari N, Alemrajabi AA, Davar F, Soleimani M. Photocatalytic degradation of acetaminophen and codeine medicines using a novel zeolite-supported TiO_2 and ZnO under UV and sunlight irradiation. Environ Sci Pollut Res Int. 2020 Jul;27(21):26929-26942. doi: 10.1007/s11356-020-09038-y. Epub 2020 May 8. PMID: 32385818.

Blake, D. M., Maness, P.-C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., & Jacoby, W. A. (1999). Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Separation & Purification Reviews, 28(1), 1-50.

Bouanimba N., « Étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO2 » Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, 2014.

Boulassel A., « Évaluation de la toxicité de deux médicaments : le Paracétamol et l'Ibuprofène, sur un modèle cellulaire : Paramecium tetraurelia. Essai à l'échelle subcellulaire », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2013.

Chantal GUILLARD, Benoit KARTHEUSER, Sylvie LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants,2010

CHEN D., M. SIVAKUMAR et A.K. RAY (2000). Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation. Dev. Chem. Eng. Mineral Process, 8, 505-550

Chergui-Bouafia.S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation pour le traitement des eaux usées : principe et applications. Revue des énergies renouvelables ICRESD-07, Tlemcen, 163170

Claire Collin Le surdosage en paracétamol consécutif à une algie dentaire. Enquête épidémiologique et revue de littérature, 2012.

Coquery M., Ruel S. M., « L'eau, sa purification et les micropolluants », 2010.

Crini G., Badot P. M., « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsrption et oxydation chimique » ; presses universitaires de FrancheComté, Paris, 2007.

Dangoumau J., « Pharmacologie générale » Département de pharmacologie - Université Victor Segalen Bordeaux 2. Edition 2006.

Derman, Akşit., Gulin, Selda, Pozan, Soylu. (2022). Photocatalytic degradation of paracetamol by semiconductor oxides under UV and sunlight illumination. Turkish Journal of Chemistry, 46(6):1866-1874. doi: 10.55730/1300-0527.3486

Dirany A., « Etudes cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfamethoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'´evolution de la toxicité lors du traitement », Thèse de doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, 2010.

DORÉ M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505 p

E. Touraud, B. Roig, J. P. Sumpter and C. Coetsier, Int. J. Hyg. Environ. Health, 2011, 214, 437-441.

Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1), 1-21.

Gaffour H., « Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée » Mémoire de Magister : Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen, 2011

Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9(1), 1-12.

H .CHENINI1 , K .DJEBBAR1 , T .SEHILI1 , A.BOUCHOUL2 , D.A.ROUAG 2, INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATIONNELS SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE '' L' ORANGE G '' EN PRÉSENCE D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE DIOXYDE DE TITANE,2011

HERRMANN J.M., C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, B.T. HOAI, H. LACHHEB, E. PUZENAT et C. UILLARD (2007). Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. J. Hazard. Mater., 146, 624629.

Herrmann, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. Applied Catalysis B: Environmental, 99(3-4), 461-468

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental, 31(2), 145-157.

Isabelle, Héléne, Pharmacologie générale toxicology, 2008.

KONDARIDES, X. E. VERYKIOS (2003); Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO2 suspensions; International Journal of Photoenergy 5, 59 – 67

Linsebligler A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chemical Reviews, 95, 735-758.

M. Vasquez, A. Lambrianides, M. Schneider, K. Kümmerer and D. FattaKassinos, J. Hazard. Mater., 2014, 279, 169-189

MAESTRE P. (1991). Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p

Medjdoub, Fatma, 2018.,Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents ; types d'adsorbants naturels, 2018

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, 147(1), 1-59.

Marcoux M. A., Matias M., Olivier F., « Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets Analyse et prospective » ; Ecogeos RECORD, juin 2012.

Mariam bouziani ,Traitement de l'acétaminophéne par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résiduelle, 2016.

M. EL MADANI, C. GUILLARD, N. PEROL, J. M. CHOVELON, M. EL AZZOUZI, A. ZRINEH, J. M. HERMANN (2006); Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution I n presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers; Applied Catalysis B: Environmental 65, 70 – 76

MILLET M. (1992a). L'oxygène et les radicaux libres (1re partie). Bios, 23, 67-70,,

MILLET M. (1992b). L'oxygène et les radicaux libres (2e partie). Bios, 23, 45-50..

Mohamad Ali Al Sawah a , Dominique Richard a,*, Claude De Bellefon a,Jean-Marc Chovelon b, Corinne Ferronato, De´ gradation photocatalytique des ions ammonium en pre´ sencede TiO_2dope,2010

Murati M., « Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mesotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée » ; Thèse de Doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, 2012.

Nadia Chekir1 , Djilali Tassalit2 , Ouassila Benhabiles2 ,Nachida Kasbadji Merzouk2 , Nour elimen Bendjebbas1 , Hayat Ghebghoub1 , Influence du Dopage du Dioxyde de Titane Sur la Dégradation Des Substances Pharmaceutiques,2019

O. Benhabiles# , N. Chekir, D. Tassalit, S. Mahidine, N. Kasbadji Merzouk, Degradation Solaire d'un Polluant Pharmaceutique sur un Support Photocatalytique ,2015.

P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson and D. B. Reissman, Sci. Total Environ., 2004, 329, 99-113.

Penula G. A., & Barcelo, D. (1998). Photosensitized degradation of organic pollutants in water: processes and analytical applications. Trends in analytical chemistry, 17(10), 605–612

PULGARIN C, N. ADLER, P. PERINGER et C. COMNINELLIS (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Res., 28, 887-893]

Riaz S, Park S-J (2020) An overview of TiO2 -based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. J Ind Eng Chem 84:23–41

S. A. Kraemer, A. Ramachandran and G. G. Perron, Microorganisms, 2019, 7, 180.

S. Bio and B. Nunes, Environ. Toxicol. Phar., 2020, 103394.

Safitri, V. Y., Santoni, A., Wellia, D. V., Khoiriah, K., & Safni, S. (2017). Degradation of Paracetamol by Photolysis Using CN-Codoped TiO2. Molekul, 12(2), 189-195.

STRIOLO P. (1992). Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France

Traitement de l'acétaminophéne par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résiduelle, mariam bouziani, 2016.

***V.AUGUGLIARO**, V. LODDO, M. SCHIAVELLO (1997), Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering 3, 169 – 189 [124] M. STYLIDI, D. I.*

***Valérie Boucher**, ÉLIMINATION DES COMPOSÉS PHARMACEUTIQUES DES EAUX DE REJETS HOSPITALIERS PAR OXYDATION PAR VOIE HUMIDE, Sherbrooke, Québec, Canada, septembre 2021*

***Velichkova** F. A., « Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques » ; Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2014.*

***Yu-Wen Chen *** and Yu-Hsuan Hsu, Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO2 with Pd and Cu Cocatalysts,2021*

***ZIAT Omar** , AISSANI Abdallah, ,Etude de l'influence de dopage par oxyde de tungstène (WO₃)* sur l'activité photocatalytique de nano composites à base de TiO_2_Montomoullone ,2018.