

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA  
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénierie

Département : Génie des Procédés

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Elaboration d'un catalyseur à base de TiO<sub>2</sub> supporté sur du verre-Application à la photodégradation de l'Ibuprofène présent dans les effluents aqueux**

Présenté par : Dhia Eddine SASSANE

Walid REHAIM

Encadrant : *M<sup>me</sup> Nabila KHELLAF* Professeur Université Badji Mokhtar – Annaba

**Jury de Soutenance :**

TOUBAL Abdel Aziz	Professeur	Université	Président
KHELLAF Nabila	Professeur	Université	Encadrant
FERTIKH Nadia	Professeur	Université	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

## Remerciements

Avant tout, éloge à Dieu le tout puissant pour tout ce qu'il m'a donné et pour m'avoir accordé la force, le courage et la santé pour compléter ce travail.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Génie des Procédés, de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.

J'aimerais remercier tout particulièrement notre encadreur, le professeur **M<sup>me</sup> KHELLAF Nabila**, d'avoir bien voulu, nous accueillir, nous encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, nous proposer ce thème et nous diriger pour sa bonne réalisation. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses orientations et pour son aide.

Je tiens à remercier aussi le professeur **SAMMAR Mohamed El Hadi**, chef d'équipe du laboratoire de recherche du département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba.

Je remercie la Doctorante **ROUBAH Ikram** pour toute l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté durant la réalisation de ce travail et toutes les équipes travaillant au département surtout les responsables des laboratoires et en particulier les laboratoires **25, 31 et 35**, pour l'aide technique qu'il nous a fournie.

Je remercie avec gratitude l'ensemble des enseignants ayant contribué à notre formation universitaire, spécialement **Dr. FERKOUS Hamza** et **Mr. DRIS Samir**.

Ce projet n'aurait pas pu être réalisé sans la contribution du laboratoire **Sols et développement durable** du département de Biologie de Annaba.

Un grand merci à mes parents pour leurs soutiens et encouragements qu'ils m'ont apportés.

Dhia eddine et Walid

Un spéciale merci à **MEZLINI Aya** pour sa grande contribution dans ce travail, je serai toujours reconnaissant de l'effort qu'elle a déployé pour m'aider, celle qui a été toujours près de moi et m'a donné l'espoir, celle à qui j'exprime ma profonde gratitude et affection.

Dhia Eddine

## Liste des tableaux :

Tableau I.1- Quelques classes thérapeutiques de médicaments .....	9
Tableau I.2- Produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde et détectés dans l'environnement aquatique (IWW 2014) [1] .....	14
Tableau I.3 - Ordres de grandeur des concentrations dans les différents compartiments [9] .....	15
Tableau I.4 - Présence de médicaments dans les eaux de rivières (exprimées en µg/L) .....	15
Tableau I.5 - Présence de médicaments dans les effluents de stations d'épuration (Concentrations exprimées en µg/L) [19] .....	16
Tableau I.6 - Données de concentrations (µg/L) de substances médicamenteuses dans les eaux côtières et dans différents estuaires européens [10] .....	18
Tableau I.7 - Gamme de concentrations de médicaments (en µg/L) mesurées sur différents estuaires français [10] .....	18
Tableau I.8. Concentrations en ibuprofène mesurées dans le milieu aquatique.[64] .....	20
Tableau I.9 - Quelques exemples des effets nocifs des produits pharmaceutiques sur certains organismes [1] .....	22
Tableau I.10 - Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [12] .....	24
Tableau I.11 - Voies de dégradation photocatalytique du paracétamol, diclofénac et ibuprofène.[65]. .....	35
Tableau II.1- Energie de la bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [25] .....	42
Tableau II.2- Caractéristiques des procédés CVD et ALD [32].....	52
Tableau III.1. Produits chimiques utilisés dans le présent travail .....	53
Tableau III.2. Propriétés physicochimiques de l'ibuprofène [39,40].....	64
Tableau III.3. Propriétés physicochimiques de l'oxyde de titane [41,42] .....	66
Tableau III.4. Propriétés granulométriques et cristallographiques de l'oxyde de titane .....	66
Tableau III.6. Paramètres de travail du MEB .....	75
Tableau III.7. Caractéristiques et conditions d'analyses HPLC [48] .....	77

## Liste des Figures

Figure I.1 – Mode d’action de l’ibuprofène [7] .....	10
Figure I.2 - Voies d’émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l’environnement [1].....	11
Figure I.3- Schéma représentatif des sources et principales voies de contamination par les effluents pharmaceutiques [8] .....	12
Figure I.4- Présence des produits pharmaceutiques à l’échelle mondiale [1] .....	13
Figure I.5- Présence de composés pharmaceutiques dans les sédiments de certains sites (les mesures exprimées en ng/g de sédiments) [19] .....	21
Figure I.6 - Différents procédés d’oxydation avancée.....	25
Figure I.29 - Photo-excitation d’un semi-conducteur [12] .....	30
Figure II.1- Principaux processus apparaissant après activation photonique d’un semi-conducteur : (a) génération e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> ; (b) oxydation d’un donneur (D) ; (c) réduction d’un accepteur (A) ; (d) et (e) recombinaison des paires e <sup>-</sup> /h <sup>+</sup> , respectivement, à la surface et au sein du cristal [27]. .....	39
Figure II.2- Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse [28]. .....	41
Figure II.3- Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec divers couples redox à pH 0 [27].....	42
Figure II.4- Les procédés CVD et PVD [31].....	44
Figure II.5- Schéma représentatif de la technique CVD [31].....	45
Figure II.6- Schéma de la méthode OMCVD [33]. .....	46
Figure II.7- schéma de la méthode PE CVD [34].....	46
Figure II.8- Schéma de principe du dépôt par laser CVD [37].....	47
Figure II.9- Schéma présentant l’évaporation sous vide [35].....	48
Figure II.10- Pulvérisation cathodique [31].....	49
Figure II.11- Schéma de principe du dépôt par évaporation par arc électrique [36]. .....	49
Figure II.12- Représentation schématique du principe sol-gel .....	50
Figure II.13- Méthode dip-coating .....	51
Figure II.14- Technique ALD [31].....	51
Figure II.15-Techniques et procédés de dépôt de couches minces [32]. .....	53
Figure II.16-Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique [30] .....	53
Figure II.17- Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [25]. ...	55
Figure II.18- Spectre d’absorption du TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) déposés sur une plaque de verre avec une densité surfacique de 1 mg/cm <sup>2</sup> [27]. .....	59
Figure II.19- Effet de l’humidité relative sur différents types de supports photocatalytiques : (a) TiO <sub>2</sub> sous forme de poudre ; (b) TiO <sub>2</sub> sous forme de film [27]. .....	60
Figure III.1. Structure chimique de l’ibuprofène.....	65
Figure III.2. Dépôt de TiO <sub>2</sub> sur une fine couche de silicone supporter sur le verre .....	68

Figure III.3. Dispositif expérimental pour la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène.....	69
Figure III.4. Protocole expérimental pour l'élaboration des essais de dégradation photocatalytique de l'ibuprofène .....	70
Figure III.5. Spectre UV-visible d'une molécule [49].....	72
Figure III.6. Principe de la technique DRX [51] .....	74
Figure III.7. Principe de la technique MEB [53].....	75
Figure III.8. Détails d'un Microscope Optique [21].....	76
Figure III.9. Principe de la méthode CLHP [55]. .....	78
Figure IV.1. Exemple de catalyseur déposé par silicone à chaud sur du verre .....	81
Figure IV.2. Les différents domaines de l'UV et du visible [57].....	81
Figure IV.3. Spectre d'absorption de l'ibuprofène dans l'UV .....	82
Figure IV.4. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ibuprofène par spectrophotométrie UV-vis... 82	
Figure IV.5. Cinétique de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV, visible et solaire .....	83
Figure IV.6. Rendement de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV, visible et solaire.....	84
Figure IV.7. Cinétique de dégradation de l'ibuprofène en présence de TiO <sub>2</sub> supporté sur du verre pour différentes concentrations initiales.....	85
Figure IV.8. Rendement de dégradation de l'ibuprofène en présence de TiO <sub>2</sub> supporté pour différentes concentrations initiales .....	85
Figure IV.9. Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en fonction de la quantité de TiO <sub>2</sub> déposé sur du verre.....	86
Figure IV.10. Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en fonction de la dose du catalyseur TiO <sub>2</sub> .....	87
Figure IV.11. Différents types de pores présents sur la couche de silicone .....	87
Figure IV.12. Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxydants.....	88
Figure IV.13. Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxydants.....	89
Figure IV.14. Mécanisme de TiO <sub>2</sub> catalytique : hv <sub>1</sub> : TiO <sub>2</sub> pure, hv <sub>2</sub> : metal-doped TiO <sub>2</sub> et hv <sub>3</sub> : non-metal doped TiO <sub>2</sub> [61].....	90
Figure IV.15. Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxyde de titane dopé	91
Figure IV.16. Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxyde de titane dopé pour un temps de traitement de 60 min .....	91

## Sommaire

Résumé.....	1
ملخص.....	2
Introduction générale.....	3
I. Les produits pharmaceutique des polluants préoccupant .....	5
I.1 - Introduction .....	6
I. 2 - Généralités sur les substances pharmaceutiques.....	7
I.2.1 - Définition.....	7
I.2.2 - Historique.....	7
I.2.3 - Classification des médicaments.....	8
I.3 - L'ibuprofène : utilisation et mode d'action.....	9
I.4 - Nos médicaments peuvent-ils être dangereux ? .....	11
I.4.1 - Voies d'émission des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	11
I.4.2 - Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	12
I.4.3 - Niveaux environnementaux des médicaments dans les milieux aquatiques.....	14
I.4.3.1 - Concentration des médicaments dans les eaux superficielles.....	15
I.4.3.2 - Concentrations des médicaments dans les eaux souterraines.....	17
I.4.3.3 - Concentrations des médicaments dans les eaux estuariennes et côtières.....	17
I.4.3.4 Concentrations des médicaments dans les sédiments.....	21
I.4.4 - Quels effets ces produits ont-ils sur les espèces aquatiques ?.....	21
I.4.5 - Quels sont les risques pour la santé humaine ?.....	23
I.5 - Procédés de dégradation des produits pharmaceutiques.....	23
I.5.1 - Procédés d'oxydation chimique en phase homogène .....	26
I.5.1.1 - Réactif de Fenton : couplage $H_2O_2/Fe^{2+}$ .....	26
I.5.1.2 - Procédé de peroxonation $H_2O_2/O_3$ .....	26
I.5.2 - Procédés photocatalytiques en phase homogène .....	27
I.5.2.1 - Couplage peroxyde/ultraviolet ( $H_2O_2/UV$ ) .....	27
I.5.2.2 - Couplage ozone /ultraviolet ( $O_3/UV$ ) .....	28
I.5.2.3- Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ).....	28
I.5.2.4 - Photolyse .....	29
I.5.2.5 - La radiolyse .....	29
I.5.3 - Procédés photocatalytiques en phase hétérogène .....	29
I.5.4 - Procédés d'oxydation sonochimique .....	31
I.5.5 - Procédés d'oxydation électrochimique.....	32

1.5.5.1 - Oxydation anodique directe.....	33
1.5.5.2 - Oxydation anodique indirecte.....	33
1.5.5.3 - Electro –Fenton.....	33
I.6. Dégradation photocatalytique de quelques molécules médicamenteuses .....	34
Conclusion.....	36
II. La photocatalyse hétérogène .....	37
II.1- Introduction .....	38
II.2- Historique .....	38
II.3- Principe de la photocatalyse .....	39
II.4- Différentes types de photocatalyseurs .....	41
II.5- Cas des semi-conducteurs déposés en couche minces (techniques de dépôt) .....	43
II.5.1- Les dépôts en phase vapeur .....	43
II.5.2- Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel.....	50
II.5.3- La technique ALD.....	51
II.5.4- Avantages et inconvénients des différents procédés.....	52
II.6- Mécanisme de dégradation de composés organiques par photocatalyse et facteurs influençant un procédé.....	53
II.6.1- Influence de la concentration en catalyseur.....	54
II.6.2- Influence de pH .....	54
II.6.3- Influence du flux lumineux .....	55
II.6.4- Influence de la structure cristalline du catalyseur .....	55
II.6.5- Influence de la composition aqueuse.....	56
II.6.6- Influence de l’oxygène dissous .....	56
II.6.7- Influence de la température .....	57
II.6.8- Influence de la concentration de polluants .....	57
II.6.9- Influence de la surface spécifique et de la taille des particules .....	58
II.6.10- Influence du transfert de matière.....	58
II.6.11- Influence de la longueur d’onde.....	58
II.6.12- Influence de l’humidité relative.....	59
II.8- Conclusion.....	60
III. Matériels et méthodes expérimentale .....	62
III.1. Introduction .....	63
III.2. Produits chimiques et matériaux utilisés.....	63
III.2.1. Ibuprofène .....	64
III.2.2. Systèmes catalytiques.....	65

III.2.3.Dépôt catalytique.....	67
III.3. Dispositif et protocole expérimentaux.....	68
III.3.1. Dispositif expérimental .....	68
III.3.2. Protocole expérimental.....	69
III.3.2. Exploitation des résultats.....	70
III.4. Techniques analytiques .....	70
III.4.1. Analyse de l'ibuprofène par spectrophotométrie UV-vis.....	71
III.4.2. Mesure du pH.....	73
III.4.3. Analyse des catalyseurs par DRX .....	73
III.4.4. Analyse des catalyseurs par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	74
III.4.5. Analyse des catalyseurs par microscopie optique .....	75
III.4.6. Analyse des sous-produits de dégradation par HPLC .....	76
IV. Etude expérimentale de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène en solution aqueuse .....	79
IV.1. Introduction.....	80
IV.2. Quelques caractéristiques du système catalytique .....	80
IV.3. Analyse de l'ibuprofène dans la solution contaminée.....	81
IV.3.1. Balayage spectral UV-vis.....	81
IV.3.2. Courbe d'étalonnage .....	82
IV.4. Facteurs influençant la photodégradation de l'ibuprofène.....	83
IV.4.1. Effet de l'énergie lumineuse (UV, visible, solaire).....	83
IV.4.2. Effet de la concentration initiale du polluant .....	84
IV.4.3. Effet de la quantité de catalyseur déposé.....	85
IV.4.4. Effets des accepteurs d'électrons sur la photodégradation de l'ibuprofène .....	88
IV.4.5. Effets du dopage du semi-conducteur .....	89
IV.5. Conclusion .....	92
Conclusion générale .....	93
Reference bibliographique.....	95
Annexe .....	102



---

## Résumé

Cette étude entre dans le cadre de la dégradation photocatalytique d'un composé organique d'origine pharmaceutique, l'ibuprofène. Les expériences sont élaborées dans un réacteur batch animé d'une lumière UV en présence de TiO<sub>2</sub> supporté sur du verre par une fine couche de silicone à chaud. Cette configuration a l'avantage majeur d'une séparation facile du photocatalyseur de la solution traitée par rapport à un système hétérogène avec catalyseur en suspension.

Les résultats révèlent que le catalyseur était très actif sous irradiations UV ; la quantité de catalyseur utilisé correspondait à une densité catalytique de 24 g/m<sup>2</sup>. L'addition des oxydants H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> comme agents générant des radicaux hydroxyles montre qu'après une heure de traitement, une augmentation nette dans la cinétique de dégradation est observée. De plus, la modification des propriétés physico-chimiques du catalyseur par dopage avec du phosphore améliorerait le rendement catalytique de l'opération.

Ce travail a été élaboré durant la période de propagation de la pandémie de la Covid-19.

**Mots clés :** Ibuprofène, Photodégradation, TiO<sub>2</sub> supporté oxydant, dopage, Silicone.

## ملخص

بشكل أساسي ، تقع دراستنا في إطار التحلل التحفيزي الضوئي لأحد المركبات العضوية الصيدلانية ، الإيبوبروفين ، مثال على الملوثات المتبقية المعروفة ، التجارب التي أجريت في مفاعل دفعي متحرك بواسطة ضوء الأشعة فوق البنفسجية في وجود  $TiO_2$  ، مدعومًا بتقنية ترسيب جديدة ، بواسطة طبقة رقيقة من السيليكون الساخن ، تلبس على الزجاج وتميز النتائج التي تم الحصول عليها . يتميز هذا التكوين بميزة رئيسية تتمثل في سهولة فصل المحفز الضوئي عن المحلول المعالج مقارنةً بنظام غير متجانس مع محفز معلق . مثل جميع أنظمة التفاعل ، يتم تضمين معلمات مختلفة في التحفيز الضوئي غير المتجانس ، فنحن نحدد موقع :مصدر الإشعاع ، سواء الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية أو الشمسية ، وكمية المحفز المعني والتركيز الأولي للملوث أو أفضل عائد هو أقل كمية . إضافة المؤكسدات ؛  $H_2O_2$  و  $K_2S_2O_8$  كعوامل تولد جذور الهيدروكسيل يظهر أنه بعد ساعة واحدة من التلاعب يتم الحصول على زيادة كبيرة في حركية التحلل ، في الواقع ، يؤدي تعديل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز عن طريق المنشطات إلى تحسين الكفاءة التحفيزية في فترة زمنية قصيرة ، وهذا يحتاج إلى عمل متعمق للغاية من أجل فهم أفضل لما يجب القيام به في هذه الحالة .

على الرغم من الصعوبات الكبيرة المعترف بها بسبب الأزمة بسبب كوفيد 19 - حيث لم تتمكن من تمييز سطح المحفز وتحديد المنتجات الثانوية المتولدة ولكننا نجحنا في إثبات فعالية إجراءنا بالمقارنة مع دراسات أخرى .

**الكلمات المفتاحية :** التحلل الضوئي . دعم . مؤكسد . منشطات . سيليكون .

---

## Introduction Générale

L'importance du développement du secteur de l'industrie pharmaceutique induit de grands problèmes par la présence de résidus médicamenteux dans les différents niveaux environnementaux (cours d'eau, mers, sols, ...) et cela aura des effets néfastes sur la vie humaine en général et sur la santé en particulier.

A l'échelle mondiale, les eaux de surface sont les plus infectées car très chargées de différentes substances nocives provenant des effluents industriels pharmaceutiques, hospitaliers et domestiques. L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence des produits pharmaceutiques nocifs dans les écosystèmes est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement surtout où la caractéristique la plus importante pour ces polluants est la plus ou moins stabilité chimique donc la difficulté de les décomposer naturellement. A cela s'ajoute le phénomène de résistance à ces produits qui peut se manifester chez certains constituants de la biocénose.

Des procédés de traitement des polluants d'origine pharmaceutique ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier. Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation de produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique. L'oxydation chimique visant à la minéralisation ou la production de composés inoffensifs ou biodégradables par l'utilisation d'oxydants apparaît comme une méthode appropriée. D'autre part, les travaux récents effectués par Procédés d'Oxydation Avancée portant sur l'élimination de l'ibuprofène ont conduit à des résultats prometteurs. Ces procédés génèrent *in-situ* des radicaux hydroxyles ( $^{\circ}\text{OH}$ ) qui sont des oxydants très forts ( $^{\circ}\text{OH}$  est le second plus fort oxydant après le fluor) qui sont capables de minéraliser n'importe quel polluant organique ou organo-minéral.

La photocatalyse fait partie de techniques POAs. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide (exemple le  $\text{TiO}_2$ ) et un rayonnement lumineux (UV par exemple). Elle permet la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà

---

prouve son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides, les colorants, les hydrocarbures, les molécules médicamenteuses, ...).

Dans cette perspective, nous nous intéressons dans la présente étude à la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène choisi comme molécule modèle des polluants pharmaceutiques, en présence d'un catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  supporté sur des lames de verre. Nous avons donc élaboré une nouvelle méthode de dépôt du semi-conducteur par l'intermédiaire de la silice sur le verre et avons appliqué ce système catalytique à l'élimination de l'ibuprofène présent dans une solution contaminée. L'effet de certains paramètres influençant l'oxydation photocatalytique et la déterminer des conditions optimums ont fait l'objet du travail expérimental accompagnant cette étude.

Dans le présent mémoire comprenant une partie théorique (Chapitres I et II) et une partie expérimentale (Chapitres III et IV) et une partie Annexe, nous étudions :

- Les différents produits pharmaceutiques et leur présence dans l'environnement ainsi que les procédés d'oxydation avancée (**Chapitre I**).
- Le principe de la photocatalyse, les semi-conducteurs et les technologies de dépôt de catalyseurs (**Chapitre II**).
- Le matériel et la méthode expérimentale de travail, ainsi que les produits utilisés et les techniques analytiques (**Chapitre III**).
- Les résultats de l'étude expérimentale de la dégradation de l'ibuprofène accompagnés d'observations, interprétations et discussions (**Chapitre IV**).
- La conclusion générale qui résumera succinctement les résultats essentiels du présent projet; cette conclusion est accompagnée de perspectives pouvant servir de suite à cette étude.
- Les annexes qui rassembleront quelques éléments complémentaires à l'étude.

**Les produits  
pharmaceutiques :  
Des  
Polluants pr éoccupants !**

---

---

## I.1 - Introduction

Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels de la médecine moderne qui apportent d'importants bienfaits à la société. Environ **4000 principes pharmaceutiques** actifs sont administrés à l'échelle mondiale dans les médicaments sur ordonnance, les médicaments thérapeutiques en vente libre et dans les médicaments vétérinaires. Leurs principes actifs comprennent une variété de produits chimiques synthétiques fabriqués par les sociétés pharmaceutiques dans le monde industrialisé comme dans les pays en voie de développement à un rythme de **100 000 tonnes** chaque année. Tandis que les produits pharmaceutiques sont strictement réglementés pour en contrôler l'efficacité et assurer la sécurité du patient, les effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement naturel n'ont pas encore été suffisamment étudiés et ne sont pas couverts par un accord ou un arrangement international.

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de **résidus de produits pharmaceutiques** ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études aient démontré que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème.

L'évaluation des risques potentiels de dommages à long terme sur la santé de quantités infimes de produits pharmaceutiques dans l'eau potable est un véritable défi, d'autant plus que l'eau potable ne fait pas l'objet d'un suivi systématique en ce qui concerne ces résidus. Cette situation a suscité des inquiétudes dans l'opinion publique sur la qualité hygiénique et esthétique de l'eau potable.

Avec un meilleur accès aux soins de santé dans les pays développés et une population vieillissante dans les pays industrialisés, la production, l'utilisation et l'élimination des produits pharmaceutiques devraient augmenter. En conséquence, de plus en plus de produits pharmaceutiques seront rejetés dans l'environnement, à moins que des mesures adéquates ne soient prises pour gérer les risques associés [1].

---

## I. 2 - Généralités sur les substances pharmaceutiques

### I.2.1 - Définition

Le terme «**produits pharmaceutiques**» couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement des milliers de **molécules actives** sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [2]. Dans le code de la santé publique française, on entend par médicament toute substance ou composition possédant des **propriétés curatives** ou **préventives** à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique. Les produits utilisés pour la désinfection des locaux et pour la prothèse dentaire ne sont pas considérés comme des médicaments.

Les **produits pharmaceutiques**, qui sont conçus pour être des substances **biologiquement actives**, peuvent aussi être source de **préoccupation** par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement.

En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations **biotiques** et/ou **abiotiques** ; parmi les transformations abiotiques, la **photodégradation** est le processus d'élimination le plus important, ce qui peut conduire parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux [2].

### I.2.2 - Historique

Au début du XXe siècle, n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de molécules de synthèse, et une centaine de produits naturels. Le XXe siècle a vu l'essor des médicaments à base de molécules de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques. Depuis peu, les protéines, sont de plus en plus utilisés comme médicament. Au XXIe siècle,

---

nous utilisons des centaines de molécules de synthèse. Il ne reste que très peu de remèdes courants d'origine exclusivement naturelle [2].

### **I.2.3 - Classification des médicaments**

Afin de faciliter leurs applications thérapeutiques, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisés en groupes et sous-groupes selon les critères de classification suivant [3] :

- Le mode d'action,
- L'origine,
- La nature chimique,
- La modalité d'action,
- Le spectre d'action.

Le tableau ci-après résume quelques classes de médicaments avec quelques exemples pour chaque classe [4,5].



**Tableau I.1-** Quelques classes thérapeutiques de médicaments

Classe	Exemple	Classe	Exemple	
<b>Analgésiques et Antalgiques</b>	❖ Aspirine	<b>Anticoagulants</b>	❖ Warfarine	
	❖ Paracetamol		<b>Anticonvulsivants</b>	❖ Carbamazépine
	❖ Phenazone	<b>Anti-diabétiques</b>		❖ Metformine
	❖ Tramadol		<b>Antifongiques</b>	❖ Amphotéricine B
<b>Anti rythmiques</b>	❖ Amiodarone	<b>Antigoutteux</b>		❖ Allopurinol
<b>Antiasthmatique</b>	❖ Salbutamol		<b>Antihistaminiques</b>	❖ Cimetidine
		<b>Antibiotiques</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ <b>Aminoglycosides</b></li> <li>❖ Apramycine</li> <li>❖ Kanamycine</li> <li>❖ <b>B-Lactamines, Penicillines</b></li> <li>❖ Amoxicilline</li> <li>❖ Ampicilline</li> <li>❖ <b>Cephalosporines</b></li> <li>❖ Cefaclor</li> <li>❖ Cefalexine</li> <li>❖ <b>Sulfonamides</b></li> <li>❖ Sulfaméthoxazole</li> <li>❖ Sulfachloropyridazine</li> <li>❖ <b>Fluoroquinolones</b></li> <li>❖ Ciprofloxacine</li> <li>❖ Erythromycine</li> <li>❖ <b>Macrolides</b></li> <li>❖ Erythromycine</li> <li>❖ Tylosine</li> </ul>
<b>Antifongiques</b>	<b>Anti-inflammatoires Non-stéroïdiens</b>		❖ Aspirine	
		<b>Antiseptiques</b>	❖ Acide salicylique	
<b>Antibiotiques</b>	❖ Ibuprofène		<b>Antiseptiques</b>	
		<b>Antibiotiques</b>		
<b>Antibiotiques</b>	<b>β-bloquants</b>		❖ Bisoprolol	
		<b>Antibiotiques</b>	<b>β-bloquants</b>	
<b>Antibiotiques</b>	<b>Bronchodilatateurs</b>			
		<b>Antibiotiques</b>	<b>Régulateurs lipidiques</b>	
<b>Antibiotiques</b>	<b>Stéroïdes et hormones</b>			
		<b>Antibiotiques</b>	<b>Stéroïdes et hormones</b>	
<b>Anticancéreux</b>	❖ Cyclophosphame			
		<b>Anticancéreux</b>	❖ Ifosfamide	<b>Stimulants système nerveux centrale</b>

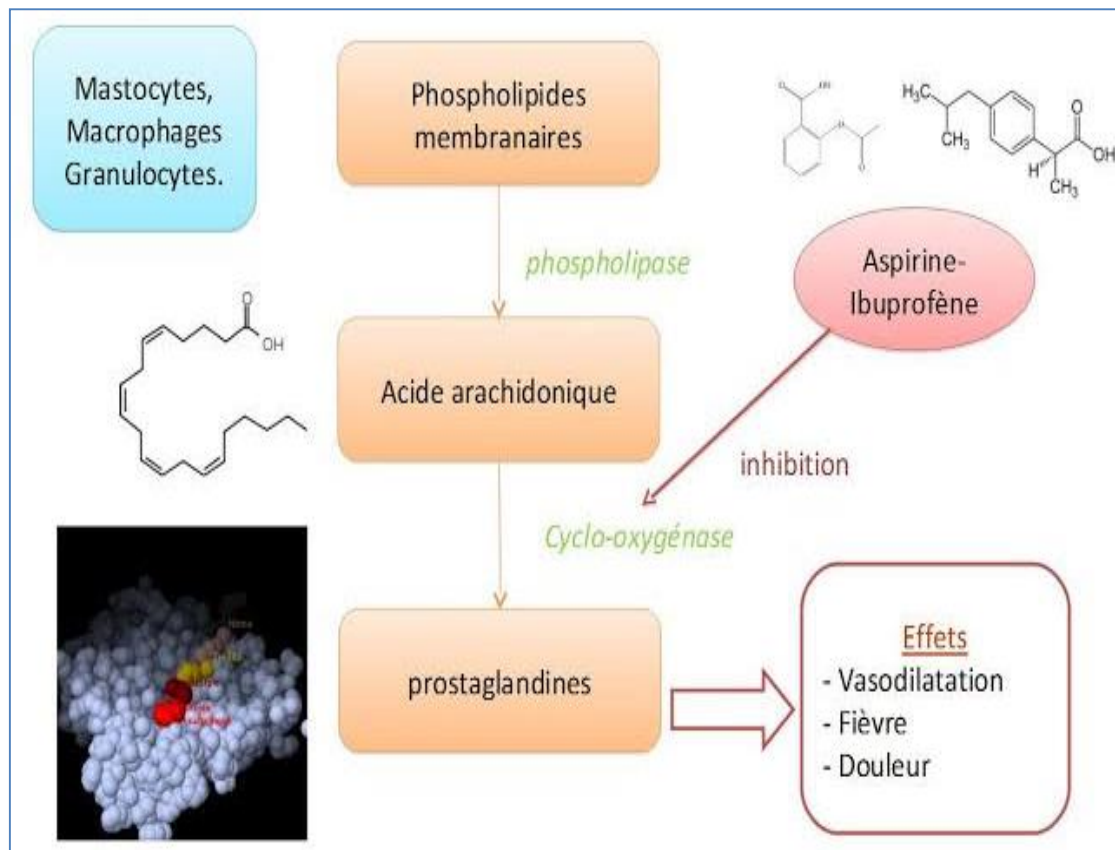
### I.3 - L'ibuprofène : utilisation et mode d'action

L'ibuprofène fait partie de la classe des AINS (anti-inflammatoires non-stéroïdiens). Cette classification désigne tout le groupe de médicaments présentant des propriétés antipyrétiques (contre la fièvre), antalgiques (contre la douleur) et anti-inflammatoires (contre l'inflammation). Ces médicaments fonctionnent tous de la même façon, en inhibant la synthèse de prostaglandines à l'origine de la douleur et de l'inflammation [6]. Les

prostaglandines sont des molécules naturelles qui sont produites dans le corps humain lors d'une blessure ou d'une infection. Lorsque les prostaglandines sont sécrétées, elles rendent les nerfs de la zone très sensibles à la douleur, ce qui permet au corps de se rendre compte que quelque chose ne va pas.

Les prostaglandines aggravent également l'inflammation. La production de prostaglandines explique par exemple pourquoi la cheville enfle et se raidit en cas d'entorse [6].

L'ibuprofène agit sur les prostaglandines en bloquant leur production ; il agit sur la douleur et la soulage efficacement. Il inhibe une enzyme (la cyclo-oxygénase) responsable d'une cascade de réactions (**Figure I.1**). Cette cascade est à l'origine de la synthèse de prostaglandines qui sensibilisent les récepteurs des fibres nerveuses à l'action algogène (qui favorise la douleur) de certaines substances [6].



**Figure I.1** – Mode d'action de l'ibuprofène [7]

## I.4 - Nos médicaments peuvent-ils être dangereux ?

### I.4.1 - Voies d'émission des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Après le passage dans le corps, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous une forme active inchangée soit sous la forme d'une substance métabolisée.

Les eaux d'égouts municipaux collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains (et leurs métabolites) administrés dans les ménages, les hôpitaux et dans les soins aux personnes âgées. Les médicaments **non utilisés** qui sont éliminés de façon inappropriée dans les **évier**s et les **toilettes** terminent eux aussi dans les eaux d'égouts municipaux.

Les installations conventionnelles de traitement des eaux d'égout, y compris les procédés par **boues activées**, n'éliminent pas complètement les produits pharmaceutiques des eaux usées : les taux d'élimination oscillent entre moins de **20%** et plus de **80%** pour certains produits pharmaceutiques.

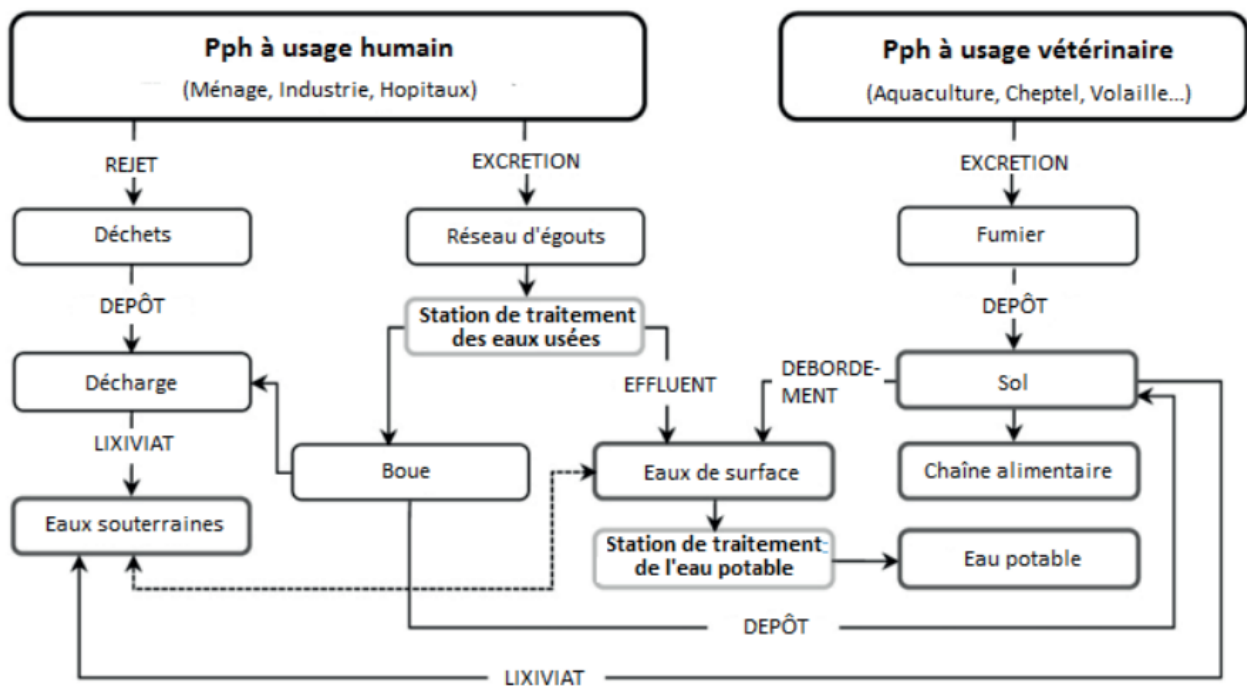
Ainsi, les résidus sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines aquifères (**Figure I.2**). De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants.



**Figure I.2** - Voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement [1]

Les produits **pharmaceutiques vétérinaires** utilisés dans l'élevage animal sont rejetés dans les sols dans lesquels le fumier est utilisé comme engrais. Avec le temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou s'écoulent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface (**Figure I.3**); ils peuvent également être assimilés par les plantes. Aussi, les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface.

Au niveau de l'environnement, les réactions de transformation et de dégradation modifient la mobilité, la persistance et le devenir des résidus des produits pharmaceutiques [1].



**Figure. I.3-** Schéma représentatif des sources et principales voies de contamination par les effluents pharmaceutiques [8]

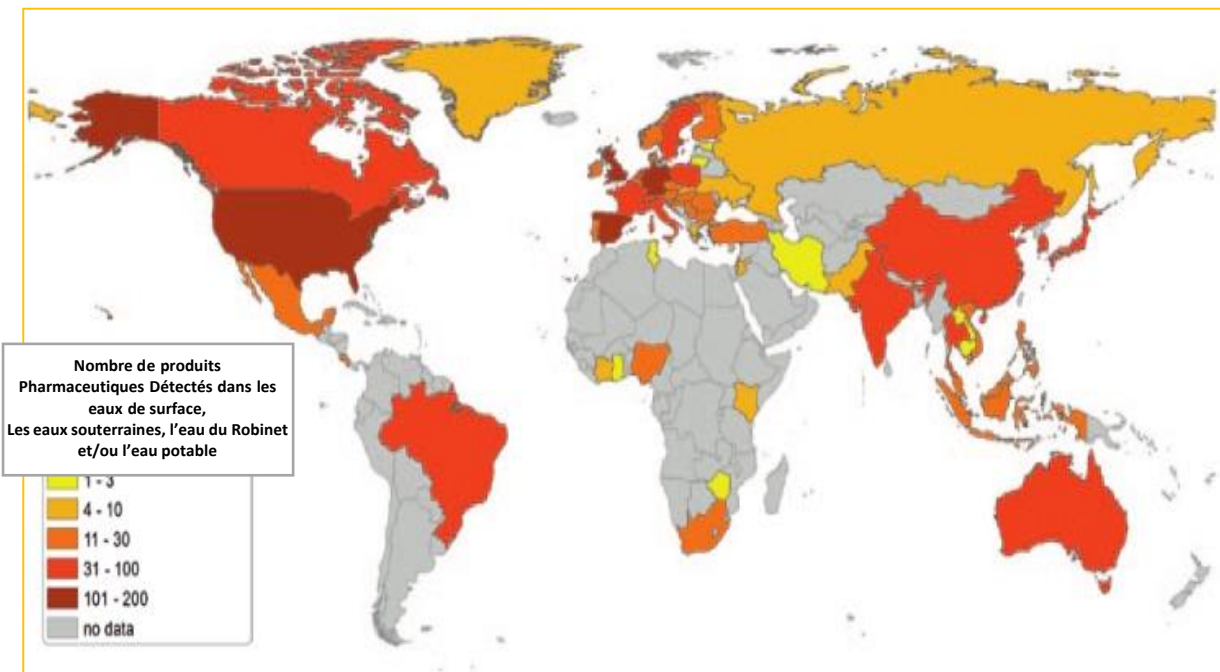
#### I.4.2 - Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Un nombre croissant d'études démontrent que les résidus de produits pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement à l'échelle mondiale. S'appuyant sur une analyse de plus de **1000** publications internationales, des résidus de produits pharmaceutiques ont été détectés dans **71** pays à travers le monde (**Figure I.4**) appartenant à tous les cinq groupes régionaux des Nations Unies [1].

Les produits pharmaceutiques ont principalement été détectés dans les eaux de surface et les effluents d'eaux usées, mais ils ont également été décelés dans les eaux souterraines, le fumier et d'autres matrices environnementales. Plus de **600 substances pharmaceutiques actives** (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) ont été décelés dans l'environnement. Ces substances appartiennent à une variété de groupes thérapeutiques tels que les **antibiotiques**, **analgésiques**, **bêta-bloquants**, produits à usage **radiologique** et **œstrogènes synthétiques**.

Alors que la plupart des observations ont été publiées dans les pays industrialisés, les campagnes de surveillance sont de plus en plus menées dans les pays émergents et en voie de développement [1]. Ces campagnes ont révélé l'envergure mondiale de la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Par exemple, le **diclofénac**, un **anti-inflammatoire non stéroïdien**, a été détecté dans l'environnement aquatique de plus de 50 pays à travers le monde.

Un certain nombre de produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés à la fois dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement (**Tableau I.2**). Les différences régionales au niveau des modes de consommation médicale, de l'accès aux soins de santé et du traitement des eaux usées contribuent à expliquer les variations d'un pays à l'autre.



**Figure I.4-** Présence des produits pharmaceutiques à l'échelle mondiale [1]

**Tableau I.2-** Produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde et détectés dans l'environnement aquatique (IWW 2014) [1]

Produit pharmaceutique	Classe thérapeutique	Nombre de pays dans lesquels les produits pharmaceutiques ont été détectés dans l'environnement aquatique
Diclofenac	Analgésiques	50
Carbamazépine	Médicaments	48
<b>Ibuprofène</b>	<b>Analgésiques</b>	<b>47</b>
Sulfaméthoxazole	Antibiotiques	47
Naproxène	Analgésiques	45
Œstrone	Œstrogènes	35
Œstradiol 17-β	Œstrogènes	34
Éthinylestradiol 17-α	Œstrogènes	31
Triméthoprime	Antibiotiques	29
Paracétamol	Analgésiques	29
Acide clofibrigue	Hypolipémiants	23
Ciprofloxacine	Antibiotiques	20
Ofloxacine	Antibiotiques	16
Œstriol	Œstrogènes	15
Norfloxacine	Analgésiques	15
Acide acétylsalicylique	Antibiotiques Analgésiques	15

Dans les rivières et les lacs qui captent les eaux usées, les produits pharmaceutiques sont souvent détectés dans des concentrations de **0,1 à 1,0 µg/L**. Cependant, les concentrations maximales peuvent être considérablement plus élevées dans les zones de population dense ou situées en aval des installations de traitement des eaux usées. Les données disponibles sur les produits pharmaceutiques contenus dans le fumier et les sols sont moins nombreuses, mais des résidus ont été détectés dans 28 pays, spécialement autour des élevages intensifs d'animaux [1].

#### **I.4.3 - Niveaux environnementaux des médicaments dans les milieux aquatiques**

Environ 3000 substances pharmaceutiques sont utilisées dans l'Union Européenne. La molécule de loin la plus utilisée en France est le **paracétamol** avec 3300 tonnes vendues par an. Une dizaine d'autres produits dépassent ou approchent les 100 tonnes annuelles [9]. Tous ces produits ainsi que leurs produits de dégradation peuvent se retrouver dans l'eau. C'est donc plusieurs milliers de molécules différentes qui sont susceptibles d'agir sur les espèces sensibles : des analgésiques, des antibiotiques, des anti-inflammatoires, des anticancéreux, des

hormones, etc. [9]. Les ordres de grandeur des concentrations dans les différents compartiments sont donnés dans le **Tableau I.3**.

**Tableau I.3 - Ordres de grandeur des concentrations dans les différents compartiments**  
[9]

Urines	1 mg/L
Eaux résiduaires (entrée STEP)	10 µg/L, soit 1 mg/ 100 L
Eaux épurées (sortie STEP)	1 µg/L, soit 1 mg/ m <sup>3</sup>
Eaux superficielles (rivières, lacs, ...)	10 à 100 ng/L, soit 1 mg pour 10 à 100 m <sup>3</sup>
Eaux de consommation	1 ng/L, soit 1 mg pour 1000 m <sup>3</sup>

#### **I.4.3.1 - Concentration des médicaments dans les eaux superficielles**

En fonction des apports (STEP et autres) et des phénomènes de dégradation, les concentrations vont varier dans les écosystèmes aquatiques (**Tableaux I.4 et I.5**). Les **AINS** à la fois fortement consommés et relativement rémanents sont systématiquement retrouvés à des taux de l'ordre du **µg/L** [10].

Aux Etats-Unis, **ils** ont entrepris entre 1999 et 2000 un premier inventaire de la contamination des eaux de **139 rivières** de **30 états**. Parmi les **95 substances** diverses qui étaient recherchées, 82 ont été retrouvées dans des eaux utilisées pour l'alimentation en eau potable. En France, **ils** ont décelé la présence de **carbamazépine**, **diclofénac** et **paracétamol** dans les eaux de l'Hérault, fleuve côtier de la Méditerranée [10].

**Tableau I.4 - Présence de médicaments dans les eaux de rivières (exprimés en µg/L)**

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées (µg/l)
<b>Antidépresseur</b>	Carbamazépine	<b>1,10</b>
	Diazépam	<b>0,06</b>
	Caféine	<b>0,05</b>
<b>Hypolipémiant</b>	Bézafibrate	<b>3,10</b>
	Gemfibrozil	<b>0,51</b>
	Ac. chlofidrique	<b>0,55</b>
<b>Broncho-dilatateurs</b>	Salbutamol	<b>0,19</b>
<b>Bêtabloquant</b>	Propranolol	<b>0,59</b>
	Metoprolol	<b>22,00</b>
<b>Agent de contraste</b>	Iopromide	<b>0,09</b>
	Iopamidol	<b>0,18</b>
<b>Anti-inflammatoire</b>	Aspirine	<b>4,10</b>
	Paracétamol	<b>0,11</b>
<b>Anti-inflammatoires non stéroïdiens</b>	Naproxène	<b>0,39</b>
	Kétoprofène	<b>0,12</b>
	Indométhacine	<b>0,20</b>
	<b>Ibuprofène</b>	<b>0,53</b>
	Diclofénac	<b>1,20</b>

**Tableau I.5 - Présence de médicaments dans les effluents de stations d'épuration (Concentrations exprimés en µg/L) [19]**

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées (µg/l)	
Carbamazépine	Antidépresseur	6,5	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Bézafibrate	Hypolipémiant	4,6	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Gemfibrozil		1,5	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Ac. clofibrique		1,6	(Stumpf <i>et al.</i> , 1996)
Salbutamol		0,2	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Terbutaline	Broncho-dilatateurs	0,1	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Propranolol	Bêtabloquant	0,3	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Metoprolol		22	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Iopromide	Agent de contraste	11	(Ternes & Hirsch, 2000)
Iopamidol		15	(Ternes & Hirsch, 2000)
Ifosfamide	Antinéoplasique	29	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Aspirine	Analgésique	54	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Paracétamol	Anti-inflammatoire	6	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Naproxène	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	2,6	(Tixier <i>et al.</i> , 2003)
Kétoprofène		0,4	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Indométhacine		0,6	(Ternes <i>et al.</i> , 1998)
Ibuprofène		4,6	(Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
Diclofénac		2,5	(Drewes <i>et al.</i> , 2002)



#### **I.4.3.2 - Concentrations des médicaments dans les eaux souterraines**

Il a été observé une contamination des nappes suite à la percolation des eaux de pluies *via* des déchetteries anciennes enfouies, ce qui a entraîné une contamination des nappes profondes. Des composés comme la **carbamazépine**, faiblement dégradés dans la station d'épuration (**moins de 10%**), résistent à l'étape de percolation (**5% de dégradation supplémentaire**) et vont donc se retrouver dans la nappe où leur décroissance va rester très faible (**moins de 30% d'élimination en 100 jours**). Les concentrations mesurées dans les nappes peuvent alors s'avérer non négligeables, puisque **ils** ont trouvé en 2004 des teneurs en **carbamazépine** variant entre 110 et **980 ng/L** pour des eaux traitées par percolation depuis plus de **75 jours** [10].

#### **I.4.3.3 - Concentrations des médicaments dans les eaux estuariennes et côtières**

La littérature sur les niveaux de présence des médicaments dans les eaux estuariennes et marines est beaucoup plus limitée. La variabilité des eaux en fonction des conditions hydroclimatiques, la dilution des apports côtiers nécessitant des méthodes d'analyses des traces (de l'ordre du **ng/L**), l'identification des compartiments environnementaux cibles sont autant de difficultés limitant les recherches. Toutefois les teneurs élevées en ibuprofène dans l'estuaire de la Tamise (**928 ng/L**) et de la Tyne (**755 ng/L**), ainsi que la contamination par d'autres molécules comme le tamoxifène (**27 à 712 ng/L**), le propranolol (**35 à 107 ng/L**), et le triméthoprime (**4 à 19 ng/L**) (**Tableau I.6**).

En **Mer du Nord**, on trouve des concentrations d'**acide clofibrique** comprises entre **0,01 et 1,35 ng/L** dans les eaux côtières de salinité supérieure à **30 ‰** et non décelables dans la partie centrale de la **Mer du Nord**. D'autres études en **Mer du Nord** ont permis de détecter l'**acide clofibrique** à des concentrations variant de **0,5 à 7,8 ng/L** [10].

**Tableau I.6** - Données de concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) de substances médicamenteuses dans les eaux côtières et dans différents estuaires européens [10]

Classes Thérapeutiques	Molécules	Eaux côtières Mer du Nord	Estuaire Tamise	Estuaire Tyne
AINS	Ibuprofène			<0,008-0,928
	Diclofénac			<0,008-0,195
	Kétoprofène			
	Aspirine			
	Naproxène			
Analgésique	Dextropropoxyphène			<0,008-0,033
Anticonvulsivant	Carbamazépine			
Hypolipémiants	Gemfibrozil			
	Ac.clofibrigue	0,00135		<0,02-0,111
Bêta-bloquants	Propranolol		0,035-0,107	<0,004-0,056
Antibiotique	Triméthoprim		0,004-0,019	<0,004-0,569
Anticancéreux	Tamoxifène		0,027-0,712	<0,004-0,071

Les contaminations sont comparées à des estuaires atlantiques par les produits pharmaceutiques (**Tableau I.7**): l'estuaire de la Seine en tant que zone fortement anthropique est très étudié du point de vue de la contamination chimique. Il a été noté une contamination généralisée du bassin versant de l'estuaire par les substances pharmaceutiques. L'estuaire de la **Gironde** est le moins touché le débit important du fleuve limitant certainement l'impact des STEP s'y déversant.

Les estuaires de la Loire et de l'Adour également objets de campagnes d'échantillonnage. Sur la Loire les concentrations sont faibles. Le petit estuaire de l'Adour montre des fluctuations saisonnières en fonction de la variation de la population des stations balnéaires [10].

**Tableau I.7** - Gamme de concentrations de médicaments (en  $\mu\text{g/L}$ ) mesurés sur différents estuaires français [10]

Composés	Gironde	Loire	Adour	Seine
Aspirine	< 0,002 - 0,004	<0,002 - 0,027	0,008 - 0,028	< 0,002-0,196
Caféine	< 0,001 - 0,031	< 0,001 - 0,073	0,001 - 0,016	0,040 - 0,860
Diclofénac	< 0,002 - 0,004	<0,002 - 0,006	0,008 - 0,023	0,008 - 0,380
Gemfibrozil	<0,002 - 0,004	< 0,002 - 0,005	< 0,002 - 0,009	0,003 - 0,126
Ibuprofène	< <b>0,002 - 0,003</b>	<b>0,002 - 0,009</b>	<b>0,014 - 0,037</b>	<b>0,005 - 0,610</b>
Kétoprofène	<0,002 - 0,024	< 0,002 - 0,009	< 0,002 - 0,003	0,003 - 0,078
Naproxène	<0,002 - 0,007	< 0,002 - 0,008	0,001 - 0,006	0,003 - 0,185
Carbamazépine	< 0,001 - 13	< 0,001 - 0,228	< 0,001 - 0,008	0,003 - 0,164

---

En Méditerranée, en 2006, au niveau de la calanque de Cortiou, émissaire des effluents de la STEP de Marseille, une campagne de mesures effectuée par l'Université de Bordeaux a montré de très fortes teneurs aussi bien pour les composés les plus dégradables dans les stations d'épuration (aspirine, ibuprofène, caféine, paracétamol) que pour les composés les plus persistants (diclofénac, kétoprofène). La concentration la plus forte est relevée pour le paracétamol avec 250 µg/L d'eau de mer à quelques centaines de mètres du rejet. Ces chiffres élevés sont dus à l'absence de traitement biologique secondaire dans cette STEP qui devait être mise aux normes en 2007 [10].

Certains produits pharmaceutiques ont une fonction endocrinienne, ce qui signifie qu'ils affectent le système hormonal. On citera par exemple les contraceptifs, certains traitements contre le cancer, les médicaments pour le traitement des maladies du système nerveux et de la glande thyroïdienne et plusieurs médicaments vétérinaires. On a découvert que certains produits pharmaceutiques perturbateurs du système endocrinien ont des effets nocifs sur la faune et la flore à de très faibles concentrations, comme par exemple la féminisation de poissons mâles, la prévention de la reproduction ou le déclenchement d'un effondrement de la population. Ces produits pharmaceutiques sont un sous-groupe des produits chimiques perturbateurs endocriniens.

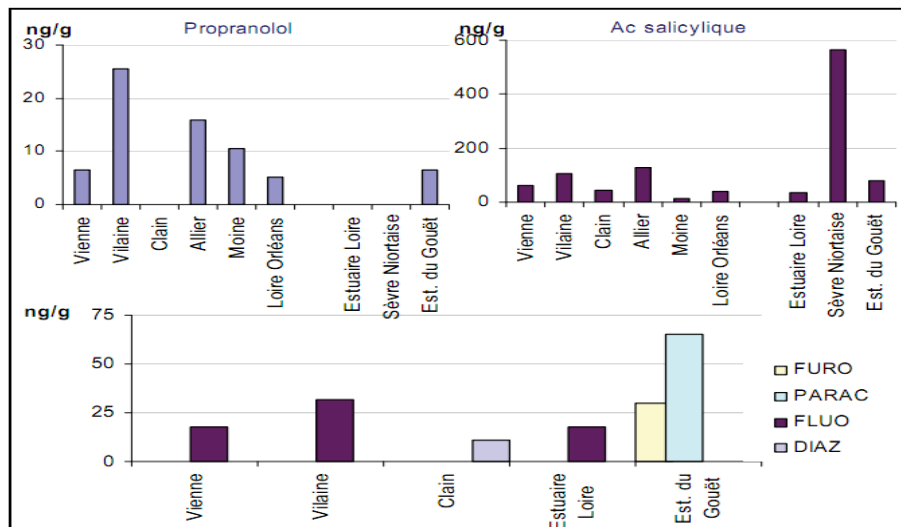
**Tableau I.8. Concentrations en ibuprofène mesurés dans le milieu aquatique.[64]**

	Localisation	Concentration en ibuprofène [ng/L]
<b>Eaux de surface &amp; eaux souterraines</b>	France (Hérault)	n.d. à 4,5
	France (Bassin Artois-Picardie)	non détecté (limites de quantification des laboratoires trop hautes)
	Allemagne (Rhin)	70
	Europe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 395 (moyenne)</li> <li>• 6 (médiane)</li> <li>• 31 323 (max)</li> </ul>
	Allemagne (Berlin)	n.d. à 200
	France	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 109 (moyenne)</li> <li>• 5 600 (maximale)</li> </ul>
<b>Eaux de boisson</b>	France	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 19 (max eaux brutes)</li> <li>• traces (eaux traitées)</li> </ul>
	France (bassin Seine Normandie)	non détecté
<b>Stations d'épuration</b>	France	<ul style="list-style-type: none"> <li>• entrée : 97 (moy) et 2 191 (max)</li> <li>• sortie : 101 (moy) et 1 820 (max)</li> </ul>
	Synthèse Bibliographique (littérature internationale)	<b>entrée</b> : 14 600 (moy), 3 200 (med) et 83500 (max)  <b>sortie</b> : 1960 (moy), 800 (med) et 24 600 (max)
<b>Estuaires</b>	France	entre 0 et 45 (Seine)
<b>Eaux marines</b>	France	0 (moy) et 21 (max)
	Royaume-Uni	< 8 et 2 370 avec 247 (med)

n.d. : non détecté

#### I.4.3.4 Concentrations des médicaments dans les sédiments

Les données mesurées dans ce compartiment sont quasi inexistantes. Dans le cadre d'une étude de la distribution du 17 bêta-estradiol (E2) en rivière, ils montrent que le sédiment du lit des rivières joue le rôle de réservoir environnemental pour E2, EE2 et l'estrone (E1) en raison de la faible polarité de ces composés, l'adsorption apparaît être un processus cumulatif dans cette couche sédimentaire. On trouve également quelques données sur des substances antiparasitaires notamment l'ivermectine, dans le sédiment des bassins d'aquaculture, phénomène lié à la lipophilie élevée de ce produit, spécialement en conditions anaérobiques [10].











**Figure I.5-** Présence de composés pharmaceutiques dans les sédiments de certains sites (les mesures exprimées en ng/g de sédiments) [19]

#### I.4.4 - Quels effets ces produits ont-ils sur les espèces aquatiques ?

Plusieurs études ont mis en évidence des altérations de populations aquatiques liées de façon certaine à la présence des substances actives dans l'eau (**Tableau I.8**). On peut par exemple citer :

- Des perturbations de la reproduction des animaux (poissons, batraciens, mammifères marins), pouvant aller jusqu'au changement de sexe et associés à la présence d'œstrogènes
- Des modifications des populations bactériennes, avec en particulier un développement des bactéries résistantes aux antibiotiques, associées à une pression de sélection due à la présence permanente d'antibiotiques dans l'eau ;
- Des modifications du comportement de poissons, par exemple perches rendues plus agressives du fait de la présence d'antidépresseurs dans l'eau, etc. [9].

**Tableau I.9** - Quelques exemples des effets nocifs des produits pharmaceutiques sur certains organismes [1]

				
<b>Produit pharmaceutique</b>	Diclofenac	Éthinyloestradiol 17 $\alpha$	Diclofenac	Sulfonamide
<b>Classe thérapeutique</b>	Analgésiques	Œstrogène synthétique	Analgésiques	Antibiotique
<b>Organisme non-cible</b>	Vautour (Gyps bengalensis)	Embryons de tête-de-boule (Pimephales promelas)	Truite arc-en-ciel (Oncorhynchus mykiss)	Maïs (Zea mays) Saule (Salix fragilis)
<b>Effets</b>	Effondrement de la population en raison d'une maladie rénale	Effondrement de la population en raison de la féminisation de poissons mâle	Fortes réactions du foie, des reins et des branchies	Effets nocifs sur la croissance des racines Dégénérescence du maïs à des concentrations élevées
<b>Type d'étude</b>	Faune et flore	Expériences sur des lacs entiers	Laboratoire	Serre
				
<b>Produit pharmaceutique</b>	Fluoxétine	Oxazépam	Ivermectine	Enrofloxacin, ciprofloxacin
<b>Classe thérapeutique</b>	Antidépresseur	Anxiolytiques	Parasitocides vétérinaires	Antibiotique
<b>Organisme non-cible</b>	Grenouille léopard (Rana pipiens)	Perche européenne (Perca fluviatilis)	Mouche à ordure et scarabée bousier	Cyanobactérie (Anabaena flosaquae) Lentille d'eau
<b>Effets</b>	Développement retardé des têtards	Comportement et taux d'alimentation altérés	Mortalité des œufs et des larves	Inhibition de la croissance
<b>Type d'étude</b>	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire et terrain	Laboratoire

---

### **I.4.5 - Quels sont les risques pour la santé humaine ?**

Les risques pour l'homme sont à la fois directs et indirects. Le principal risque indirect est lié au développement de souches de bactéries résistantes aux antibiotiques. Ce risque est réel et des mesures ont été prises pour limiter la présence de résidus antibiotiques dans les milieux aquatiques (en particulier réglementation, voire interdiction, de leur utilisation comme complément alimentaire dans l'élevage des animaux).

Les risques directs sont liés à l'exposition chronique de l'homme aux résidus de médicaments, par contact avec l'eau ou par consommation d'eau et/ou de poissons. Il a été démontré que les doses susceptibles d'être ingérées restaient éloignées des doses thérapeutiques. Le risque direct semble donc faible.

Malgré tout, des effets toxiques restent possibles du fait du caractère chronique de l'exposition, des risques d'accumulation dans la chaîne alimentaire et dans le corps humain et de potentiels effets cocktail. Ce risque est d'autant plus important que l'exposition existe à chaque âge de la vie et que par exemple les bébés et les enfants peuvent être extrêmement sensibles à certaines molécules. La vigilance est donc nécessaire [9].

### **I.5 - Procédés de dégradation des produits pharmaceutiques**

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en **CO<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>O** et **composés inorganiques**. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques [12].

Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , pour dégrader les polluants organiques (**Figure I.5**). De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (**Tableau I.9**). L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à  $5 \text{ g/L}$ , il devient peu intéressant d'utiliser des TOA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent [12].

**Tableau I.10** - Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [12]

Couple (red/ox)	Réactions	Potentiel (V/ENH) 25 °C
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Br}_2/\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53
<b><math>\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>2,81</b>
$\text{O}_3/\text{O}_2$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05



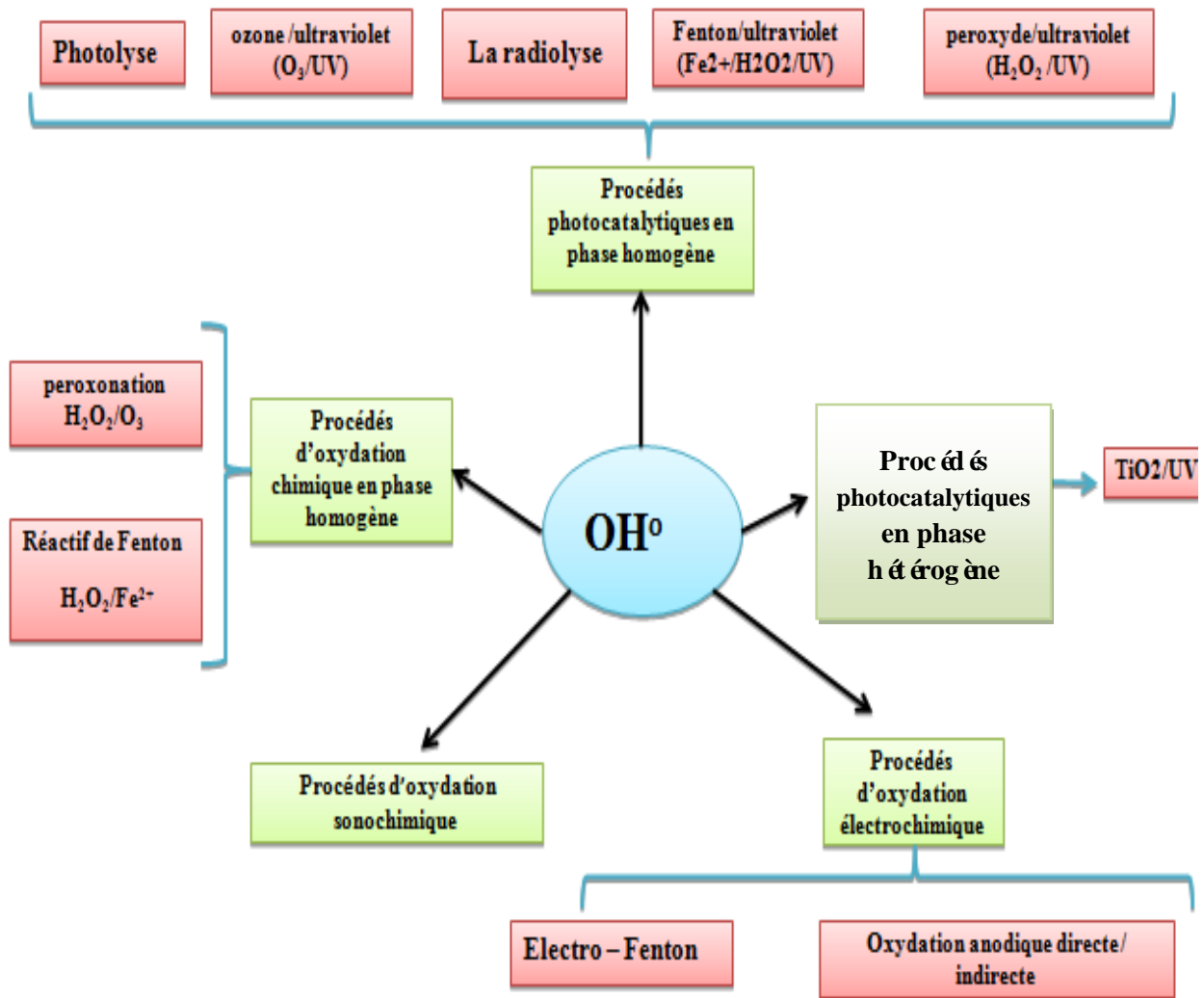
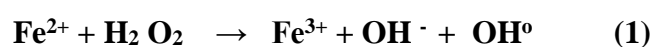


Figure I.5 - Différents procédés d'oxydation avancée

## I.5.1 - Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

### I.5.1.1 - Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexé. La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux a été initialement proposée. La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et en milieu suffisamment acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ), cette réaction devienne très rapide.

Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont **Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al**, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [12].

### I.5.1.2 - Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles. Ce procédé qui a fait ses preuves au niveau industriel [12].

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée ( $\text{HO}_2^-$ ;  $\text{pK}_a = 11,6$ ) sur l'ozone pour former des radicaux libres ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ) selon la réaction suivante :



Une fois libérés lors de la réaction de  $\text{HO}_2^-$  avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale. Le pH est alors de **7,7** et le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  est égal à **0,5**.

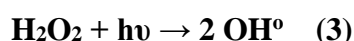
## I.5.2 - Procédés photocatalytiques en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- Photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader ;
- Oxydation par action directe des oxydants  $O_3$  et  $H_2O_2$  ;
- Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles [12].

### I.5.2.1 - Couplage peroxyde/ultraviolet ( $H_2O_2$ /UV)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre **200** et **300 nm** provoque une coupure homolytique de la liaison **O — O** de la molécule de  **$H_2O_2$**  et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène principalement :



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde [12].

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne [12].

### I.5.2.2 - Couplage ozone /ultraviolet (O<sub>3</sub>/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à **253,7 nm**. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.

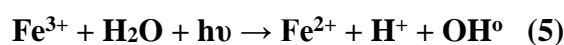


Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). Ils ont étudié la performance du couplage O<sub>3</sub>/UV pour l'oxydation de plusieurs COCV (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, TCE, PCE, 1,1,2-TCA etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl<sub>3</sub>, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH<sup>°</sup>) contribuait à l'oxydation de CHCl<sub>3</sub>, 1,1,2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE. Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination de CCl<sub>4</sub>.

Par ailleurs ils ont étudié également le couplage UV/O<sub>3</sub> à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur les composés non chlorés organiques volatils. Par ailleurs, ce couplage (O<sub>3</sub>/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides, perturbateurs endocriniens, composés pharmaceutiques, surfactants, colorants, nitrobenzène et antibiotiques [12].

### I.5.2.3- Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



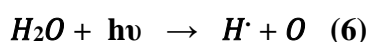
En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe<sup>3+</sup> (réaction plus lente). Ainsi,

---

d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement  $\text{Fe}^{2+}$  sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [12].

#### **I.5.2.4 - Photolyse**

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm ; le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle [16].



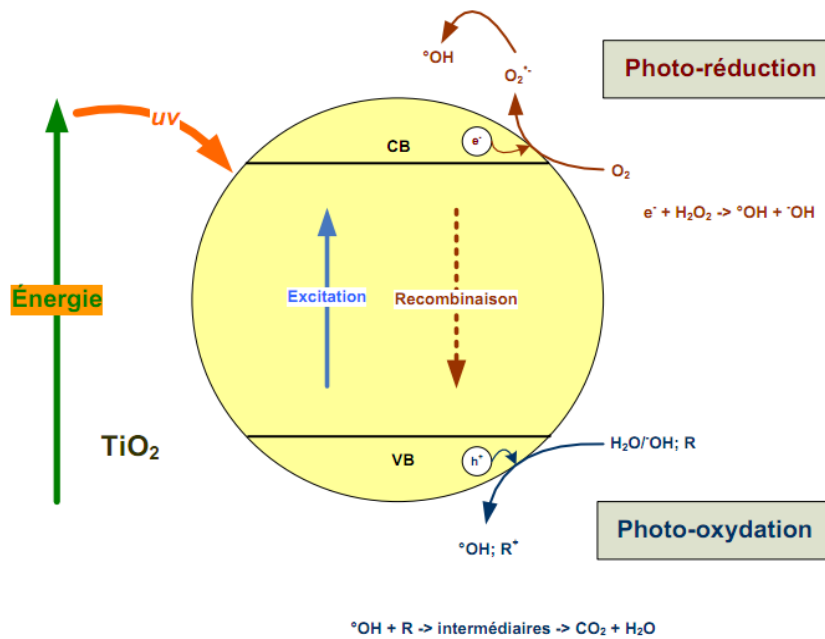
#### **I.5.2.5 - La radiolyse**

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par Giesel en irradiant de l'eau pure par les rayonnements D de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très **hétérogène**, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse » [18].

### **I.5.3 - Procédés photocatalytiques en phase hétérogène**

#### **A - Réactivités des procédés photocatalytiques**

La **photocatalyse hétérogène** est une technologie basée sur l'**irradiation** d'un catalyseur, en général un **semi-conducteur** (ex.  $\text{TiO}_2$ ), qui peut être **photo-excité** pour former des sites **électro-donneurs** ou **électro-accepteurs** d'électrons et ainsi induire des réactions d'**oxydoréduction**. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au **gap** d'énergie entre la **bande de valence** et la **bande de conduction**, des paires **d'électron-trou** se créent dans le **semi-conducteur** (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré sur la **Figure I.6**:



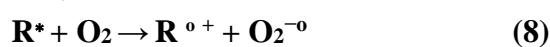
**Figure I.6 - Photo-excitation d'un semi-conducteur [12]**

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (**TiO<sub>2</sub>**) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est **chimiquement** et **biologiquement inerte**, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et **actif** d'un point de vue **photocatalytique**.

De plus, il s'agit d'un des rares **semi-conducteurs** possédant un **gap** d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ( $E_{\text{gap}} = 3,2 - 3,0 \text{ V}$ ), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0% (**UV < 380 nm**). Suite à l'irradiation du semi-conducteur, les **photo-trous** formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyle à la surface de TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>4+</sup>OH) pour former des radicaux hydroxyle (Ti<sup>4+</sup>OH<sup>•</sup>). La dégradation de polluants contenus dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyle [12].

L'utilisation du catalyseur lors du processus photocatalytique peut s'effectuer de deux manières différentes, soit sous une forme dispersée, ou soit sous une forme fixe (support catalytique).

L'avantage du catalyseur sous forme dispersée réside dans sa **simplicité d'utilisation** et sa **surface spécifique importante**. De plus, une aération peut être couplée au processus pour limiter la recombinaison des paires électrons-trous et favoriser la dispersion du catalyseur. Cependant, les performances du réacteur peuvent être affectées à cause d'une faible efficacité d'irradiation liée à l'opacité du matériel catalytique, ainsi qu'à l'encrassement de la source lumineuse. Les réacteurs utilisant un catalyseur fixe n'ont pas ce genre de contraintes et n'exigent pas de séparation des fines particules catalytiques en fin du procédé, mais sont soumis à la nécessité d'obtenir une couche catalytique stable et active. La quantité et le type de catalyseur dépendent de la source d'irradiation, du type et de la concentration du polluant, ainsi que du réacteur. Le réacteur doit être conçu de telle sorte que l'irradiation soit uniforme sur la surface entière du catalyseur. Le pH optimal du milieu dépend fortement du type de polluant. Ainsi, pour des polluants faiblement acides, le rendement photocatalytique augmente en faisant baisser le pH car cela diminue sa polarité et ainsi facilite son adsorption sur le catalyseur, et inversement pour des polluants faiblement basiques. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiances émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, le polluant organique (R) est d'abord photo-excité, lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau et conduire à la formation de sous-produits [12].



## **I.5.4 - Procédés d'oxydation sonochimique**

### **A - Mécanisme réactionnel des ultrasons en milieu aqueux**

Les **ultrasons** sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux

---

modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ( $\text{HO}^\circ$ ,  $\text{HO}_2^\circ$  et  $\text{O}^\circ$ ) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration. L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Aussi, les ultrasons peuvent avoir dans l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes. Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température et de pression. Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse. Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz [12].

### **I.5.5 - Procédés d'oxydation électrochimique**

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [12].



### I.5.5.1 - Oxydation anodique directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>; Ti/RuO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Gr, etc.) sont couramment utilisées. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables. Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement peuvent être oxydées par voie électrochimique directe. L'oxydation se fait généralement en deux étapes :

- Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode



- Oxydation de produits organiques R par les radicaux



Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries.

### I.5.5.2- Oxydation anodique indirecte

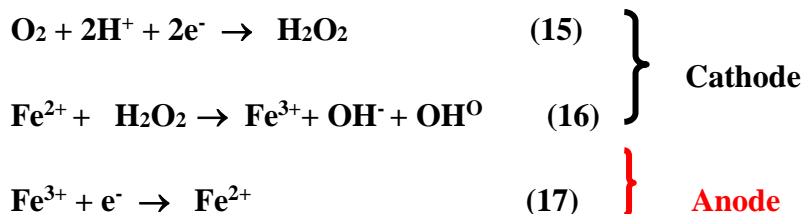
Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation **d'halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>)** ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides.

### I.5.5.3 - Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de régénérer un constituant ou les deux des réactifs de la réaction de Fenton. Selon le système

électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode,  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être électro-générée par la réduction de l'oxygène dissous ou le  $\text{Fe(III)}$  réduit en  $\text{Fe(II)}$ . A l'anode, le  $\text{Fe}^{2+}$  peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique.

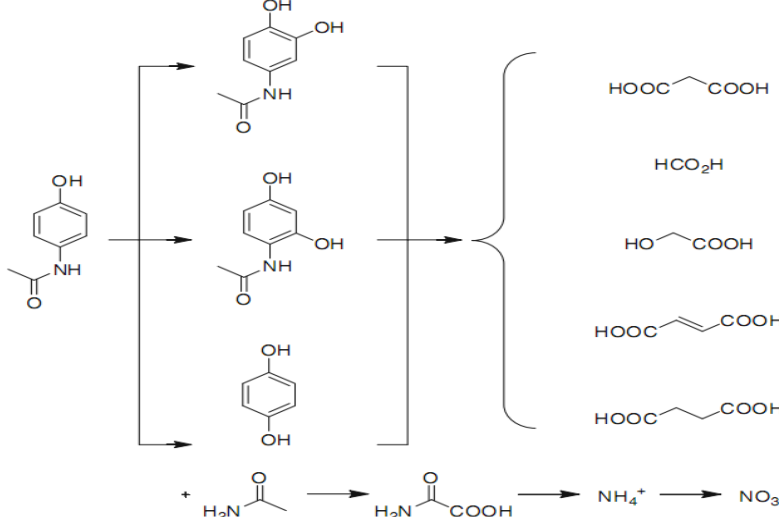
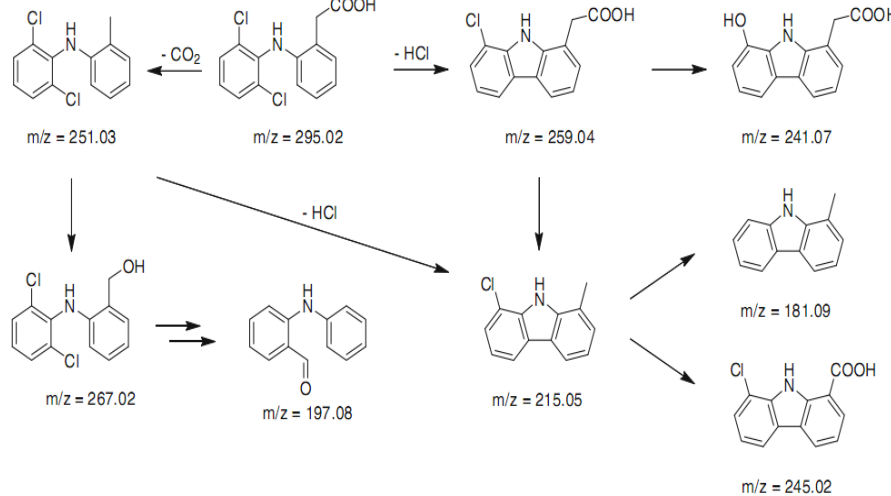
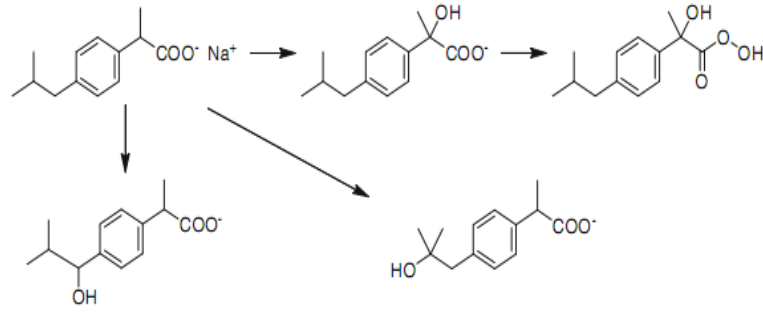
Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire *in-situ* des réactifs. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible. De plus, l'anode est consommée [24]



## I.6. Dégradation photocatalytique de quelques molécules médicamenteuses

Diverses études ont fait l'objet d'essais expérimentaux en vue d'examiner la performance **photocatalytique** de certains semi-conducteurs vis-à-vis de molécules d'origine pharmaceutiques présentes dans des solutions aqueuses. Ces mêmes études, après optimisation des conditions d'opération des différents procédés ont proposé des schémas illustrant la voie de dégradation mise en place. On donnera ci-dessous (**Figure I.10**) un exemple de dégradation photocatalytique de trois molécules médicamenteuses : **paracétamol**, **diclofénac** et **ibuprofène**.

**Tableau I.11 - Voies de dégradation photocatalytique du paracétamol, diclofénac et ibuprofène. [65]**

Molécule	Schéma de dégradation
<p><b>Paracétamol</b></p>	
<p><b>Diclofénac</b></p>	
<p><b>Ibuprofène</b></p>	

---

## **Conclusion**

Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directement traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique. En effet, les composés organiques pharmaceutiques constitués de molécules organiques pour la plupart faiblement biodégradables ou non biodégradables ne permettent pas leur traitement par voie biologique, procédé le plus économique à l'heure actuelle.

Les meilleures techniques de traitement des polluants en médicaments doivent, avant tout, mineraliser complètement les molécules récalcitrantes de colorants afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux sur la santé publique que les composés parents. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères. Ces procédés génèrent des radicaux hydroxyles oxydants très puissants. Les radicaux hydroxyles, non sélectifs ont le pouvoir de dépolluer, dégrader la quasi-totalité de produits pharmaceutiques résiduelles biorécalcitrants.

---

Chapitre

**2**

---

---

# **La photocatalyse hétérogène**

---

---

## II.1- Introduction

Le processus de la photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en cinq étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif,
- 3 - Réactions en phase adsorbée,
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux,
- 5 - Transfert de ces produits de la surface vers la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ , etc. 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.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, 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 trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [25].

## II.2- Historique

Le dioxyde de titane, pigment blanc, a été d'abord employé pour d'autres applications. Sa couleur blanche est notamment utilisé comme pigment dans les peintures ou comme colorant alimentaire. La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz où il a évoqué le changement de couleur du  $\text{TiO}_2$  irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de  $\text{TiO}_2$  illuminé. L'oxydation du CO sur  $\text{ZnO}$  irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 [25].

En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée par Formenti et Teichner où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de  $\text{TiO}_2$  [25].

Parallèlement, en 1972 Fujishima et Honda [25] observent que, sous irradiation par une source lumineuse, l'utilisation d'une électrode de TiO<sub>2</sub> dans une cellule électrochimique permet de dissocier l'eau, même sans imposer de tension externe (énergie électrique). Cette expérience a mis en évidence une autre propriété électrochimique du dioxyde de titane : son activité photocatalytique, ouvrant par là un nouveau champ d'application [26].

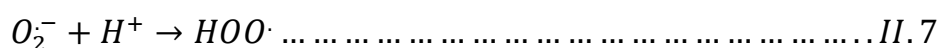
En 1983, Fox et Chen ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO<sub>2</sub> en suspension. Par la suite, la photocatalyse au TiO<sub>2</sub> a été appliquée pour la dégradation de divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés, les colorants qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La photocatalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, virus et champignons [25].

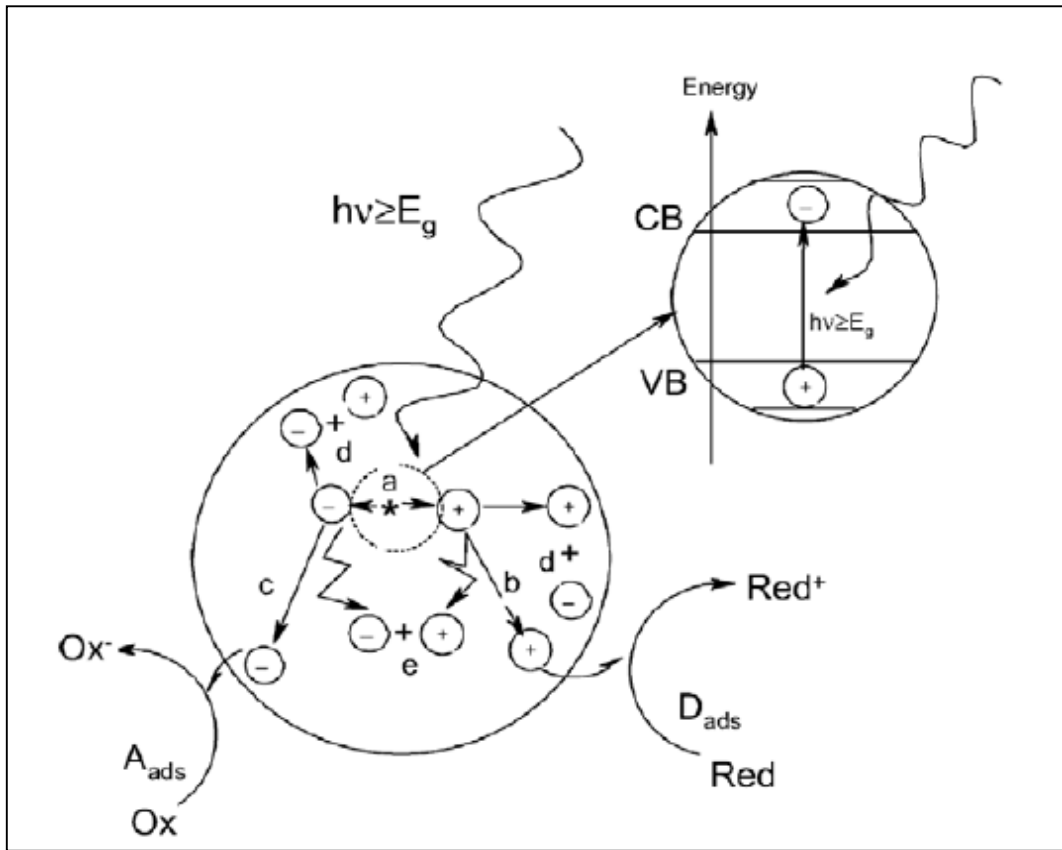
Durant toutes ces années, les scientifiques ont cherché à atteindre plusieurs points :

- Agrandir la surface active de semi-conducteurs, qui vont absorber l'énergie solaire jusqu'à avoir la totalité
- Améliorer la sensibilité de semi-conducteurs, des rayons UV aux rayons visibles.
- Réduire l'intervalle énergétique entre les deux bandes.
- Empêcher la recombinaison de la paire électron-trou [26].

### II.3- Principe de la photocatalyse (Figure II.1)

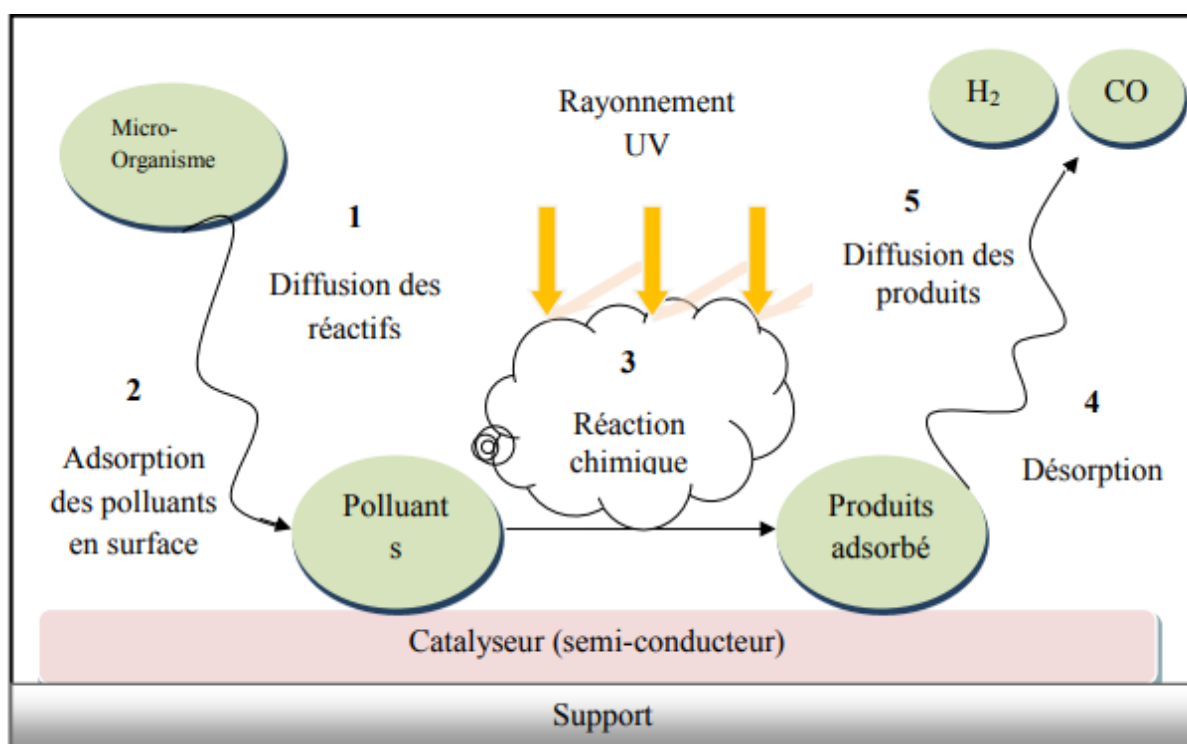
Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) (Eq II.1). Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H<sub>2</sub>O, les anions OH<sup>-</sup> et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH<sup>•</sup> et R<sup>•</sup> [Eq. II.2,3,4]. Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le O<sub>2</sub> pour former des radicaux super oxydes O<sub>2</sub><sup>-•</sup> et par la suite H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Eq. II.5,6,7] [25]





**Figure II.2-** Principaux processus apparaissant après activation photonique d'un semi-conducteur : (a) génération e-/h+ ; (b) oxydation d'un donneur (D) ; (c) réduction d'un accepteur (A) ; (d) et (e) recombinaison des paires e-/h+, respectivement, à la surface et au sein du cristal [27].



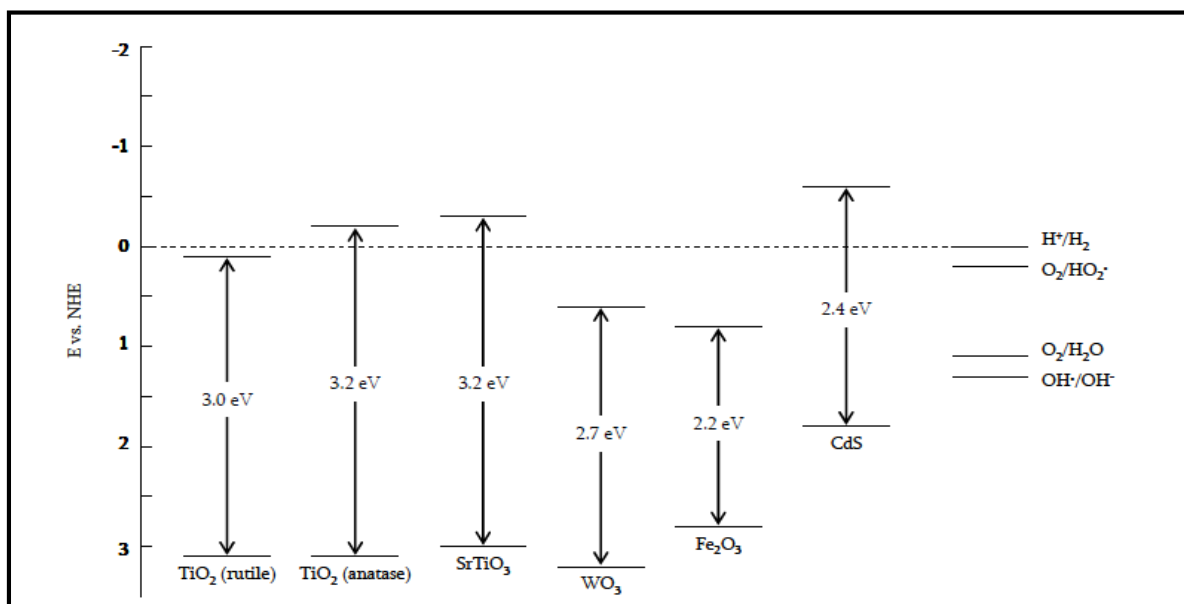


**Figure II.2-** Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse [28].

#### II.4- Différents types de photocatalyseurs

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . D'autres catalyseurs tels que le  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique [29].

Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ( $h\nu \geq E_g$ ). La **Figure II.3** montre les bandes interdites de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels standards de couples redox. La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers un substrat adsorbé est gouverné par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction ( $C_B$ ) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. À l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence ( $V_B$ ) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [27].



**Figure II.3-** Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec divers couples redox à pH 0 [27].

**Tableau II.1-** Energie de la bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [25].

Semi-conducteur	Energie de la bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
TiO <sub>2</sub>	3,2	390
WO <sub>3</sub>	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

---

## II.5- Cas des semi-conducteurs déposés en couche minces (techniques de dépôt)

Plusieurs techniques de dépôt de semi-conducteurs sur couches minces sont développées, mais leurs applications peuvent être conditionnées par des conditions opératoires restreintes à une surface réduite de substrat. La technique **ALD** «Atomic Layer Deposition» est une option idéale pour effectuer des dépôts de couches minces dans des conditions de température plus douce et de contrôle d'épaisseur de couches sur des substrats de grande surface. Elle peut être utilisée pour des applications variées en comparaison aux autres techniques.

D'intenses travaux de recherche de photodégradation de substances organiques menés en présence de catalyseurs en suspension aqueuse ont révélé les propriétés catalytiques très particulières et fort intéressantes du semi-conducteur le dioxyde de titane. Dès lors, des essais de fixation de particules de  $\text{TiO}_2$  sur différents substrats ont été effectués en utilisant différentes techniques conventionnelles ou plus sophistiquées nécessitant de gros équipements, telles que les techniques chimiques **CVD** (Chemical Vapour Deposition) ou physiques **PVD** (Physical Vapour Deposition) [32].

### II.5.1- Les dépôts en phase vapeur

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte-tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel (**Figure II.4**).

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ( $\approx 10 \mu\text{m}$  d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ( $< 10^{-1}$  mbar).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes:

- Une source : C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément (Ti) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.
- Un substrat : C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.
- Un milieu : C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD), des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

- CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule
- PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...) [32].

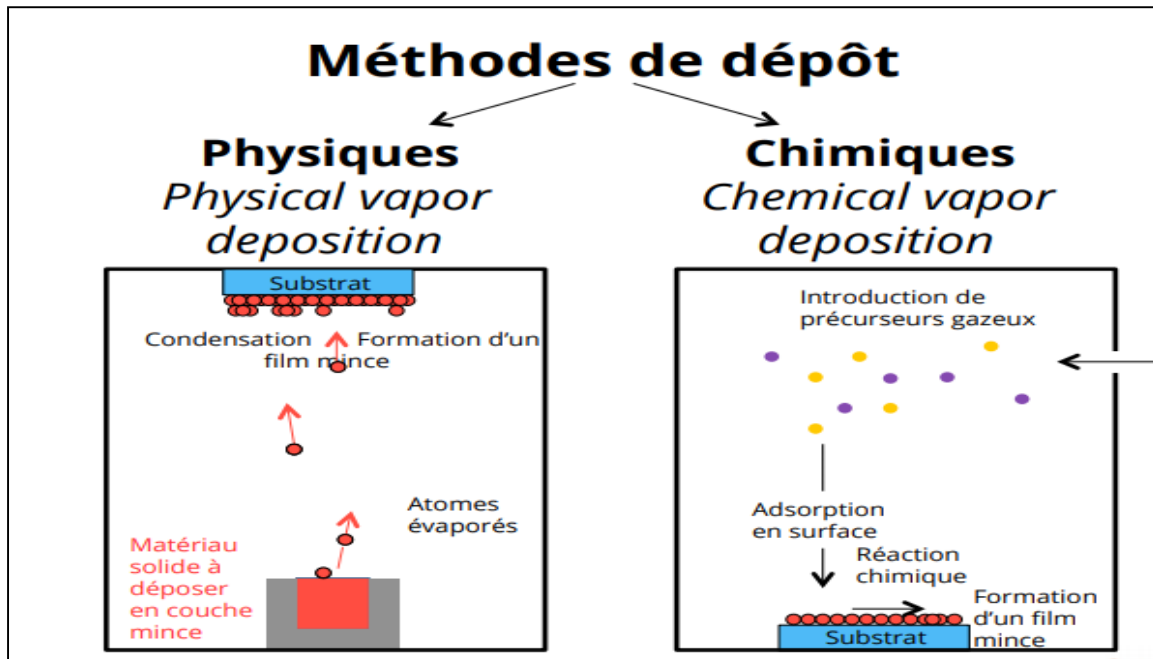
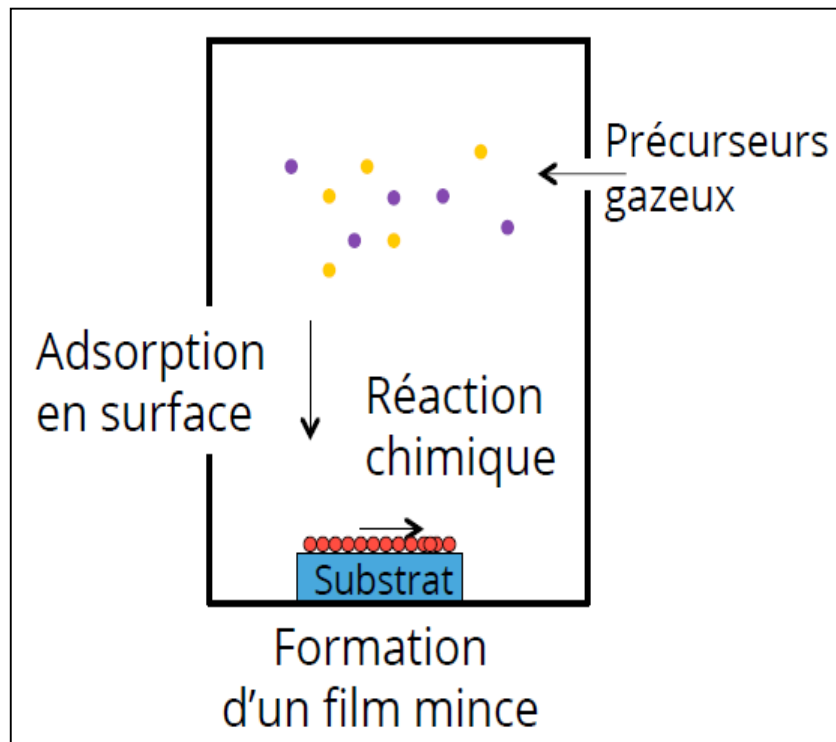


Figure II.4- Les procédés CVD et PVD [31]

#### a) Les techniques chimiques CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoqué pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions (**Figure II.5**).

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. La technique largement utilisée pour recouvrir de grande surface dans un délai très court. Dans l'industrie, ce procédé sert à la fabrication de films céramiques et semi-conducteurs. Le  $\text{TiO}_2$  est formé d'une réaction chimique ou de la décomposition d'un précurseur dans la phase gazeuse (Choy, 2003; Jones and Chalker, 2003). Ce procédé permet de former directement le dépôt sur le support sans aucune autre étape de traitement.



**Figure II.5-** Schéma représentatif de la technique CVD [31].

Dans la **CVD thermique**, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface. Cette température peut être obtenue par:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat ;
- Chauffage par induction haute fréquence: ceci limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique ;
- Chauffage par radiation thermique: ceci peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques [32].

Dans l'**OMCVD (Organo-Metallic CVD)**, les précurseurs utilisés sont des composés organo-métalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température (**Figure II.6**).

Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité [32].

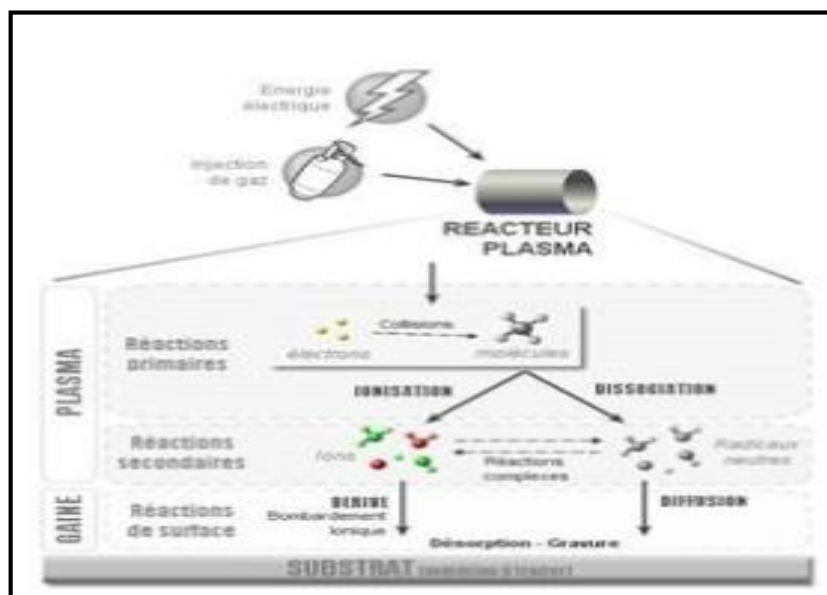


Figure II.6- Schéma de la méthode OMCVD [33].

Pour le procédé **PECVD (Plasma-Enhanced CVD)**, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radio-fréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, telles des ions et des radicaux libres (**Figure II.7**). Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes [32].

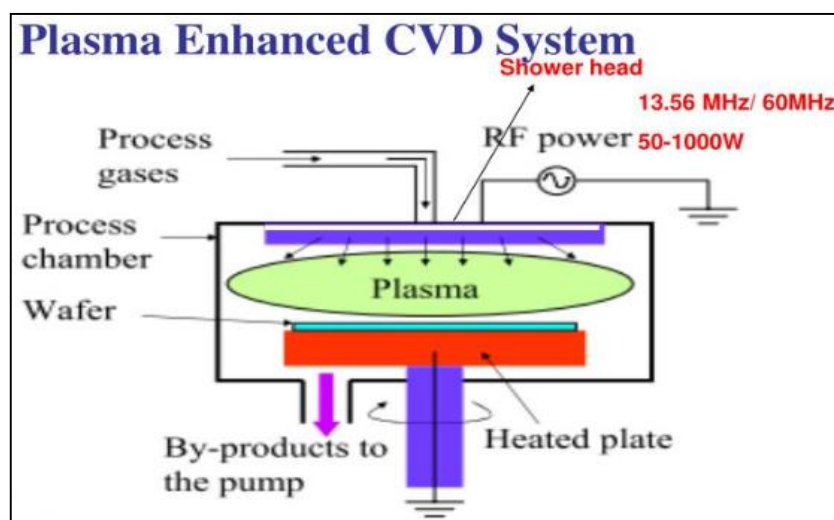
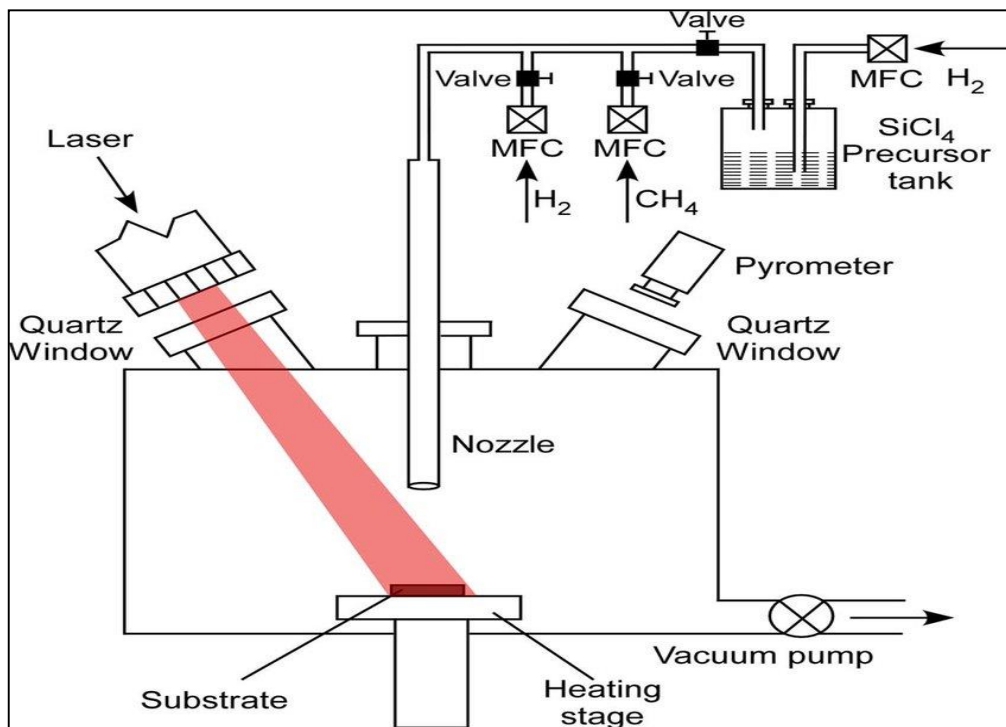


Figure II.7- schéma de la méthode PE CVD [34].

La technique **LCVD (Laser CVD)** consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses (**Figure II.8**).

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût [32].



**Figure II.8-** Schéma de principe du dépôt par laser CVD [37].

### b) Les techniques PVD

Les films de  $\text{TiO}_2$  sont formés en phase gazeuse mais sans transition chimique du précurseur au produit. Ceci n'est possible qu'avec des substances très stables dans la phase gazeuse. La technique de PVD la plus communément employée est l'évaporation thermique où un matériau est évaporé d'un creuset et déposé sur un substrat. Généralement, l'évaporation est réalisée sous pression réduite afin de minimiser les collisions entre les molécules gazeuses et de prévenir la pollution des films déposés [27].

Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

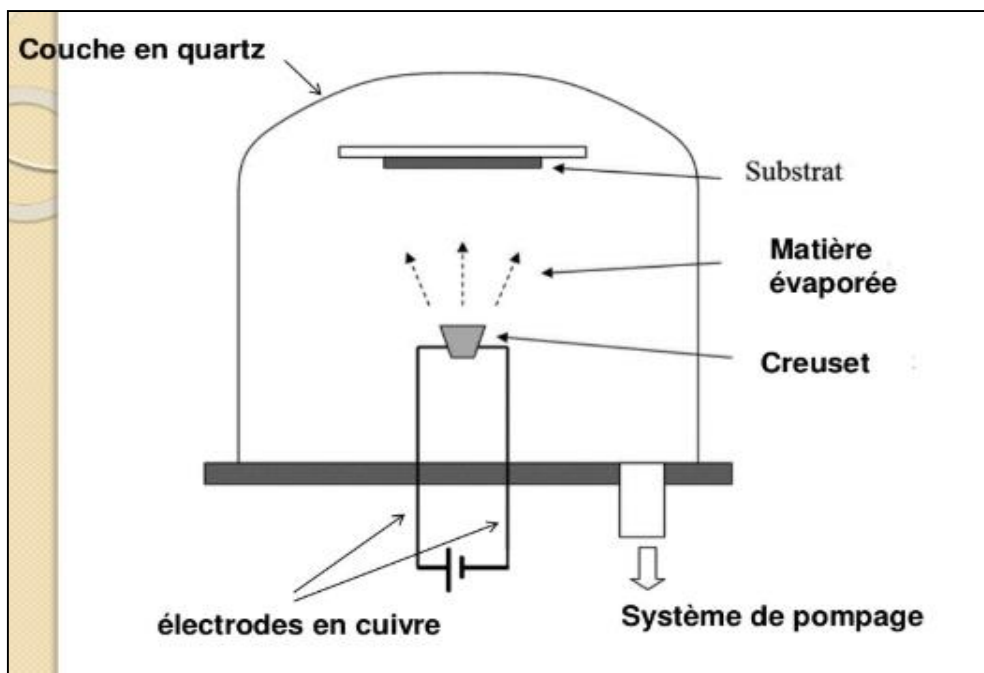
- 1) le mode de production de la vapeur ;
- 2) l'état électrique du substrat ;
- 3) la nature du gaz constituant le milieu [32].

On distingue l'**évaporation sous vide** où l'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser (**Figure II.9**).

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre.

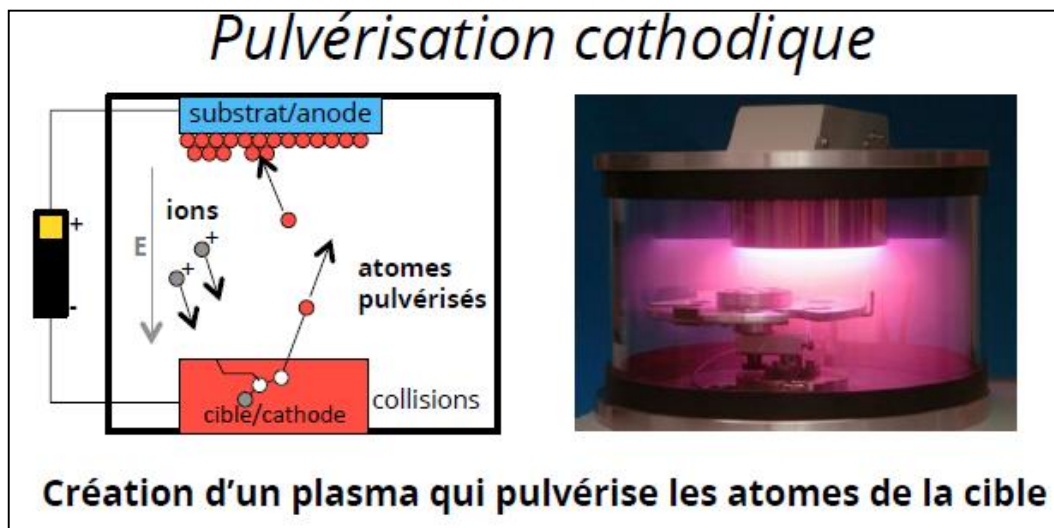
Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,...), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) [32].



**Figure II.9-** Schéma présentant l'évaporation sous vide [35].

Dans la **pulvérisation cathodique**, une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge lumineuse (**Figure II.10**). Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés [32].

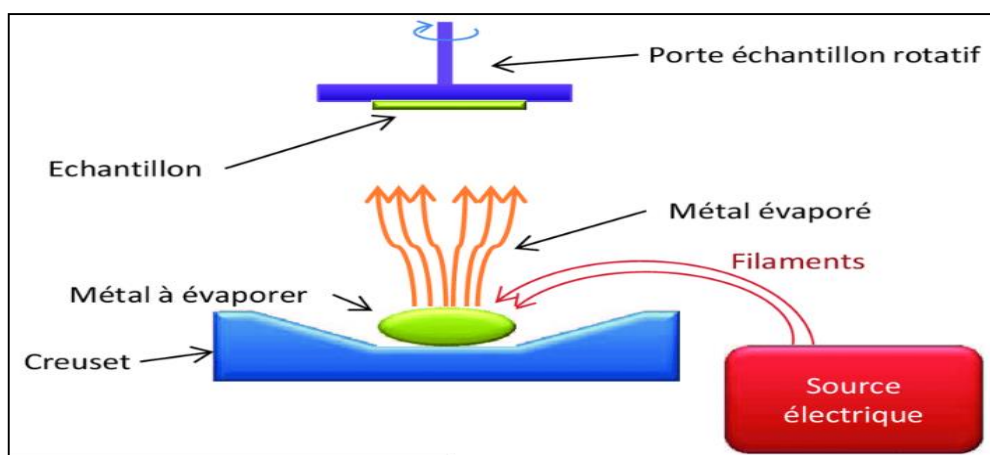




**Figure II.10-** Pulvérisation cathodique [31].

Dans les **procédés par arcs**, la vapeur métallique est obtenue par l'érosion d'une ou plusieurs cathodes au moyen d'arcs électriques de très haute intensité. Les atomes éjectés sont en majorité ionisés, puis accélérés vers le substrat (**Figure II.11**). On trouve plusieurs variantes de ce procédé : arcs multiples, dépôts ioniques par arcs, évaporation par arcs, évaporation par arcs thermo-ionique, etc.

Ces techniques, présentant de nombreux avantages notamment des vitesses de dépôt élevées et une bonne homogénéité des revêtements, sont de plus en plus utilisées industriellement, entre autre pour le revêtement des outils en acier rapide ou pour les pièces de frottement [32].



**Figure II.11-** Schéma de principe du dépôt par évaporation par arc électrique [36].

Dans la **pulvérisation par faisceau d'ions**, la vapeur résulte de l'interaction entre la cible (source) et des ions possédant une forte énergie cinétique. Les ions ne sont pas générés autour

de la source, mais proviennent d'un canon à ions. Cette technique un peu plus souple que la précédente, permet l'utilisation d'ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique [32].

### II.5.2-Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel

La fixation des particules de  $TiO_2$  en phase liquide sur le substrat (plaques de verre, feuilles de métal, tissus, ...) peut être réalisée suivant les deux possibilités suivantes:

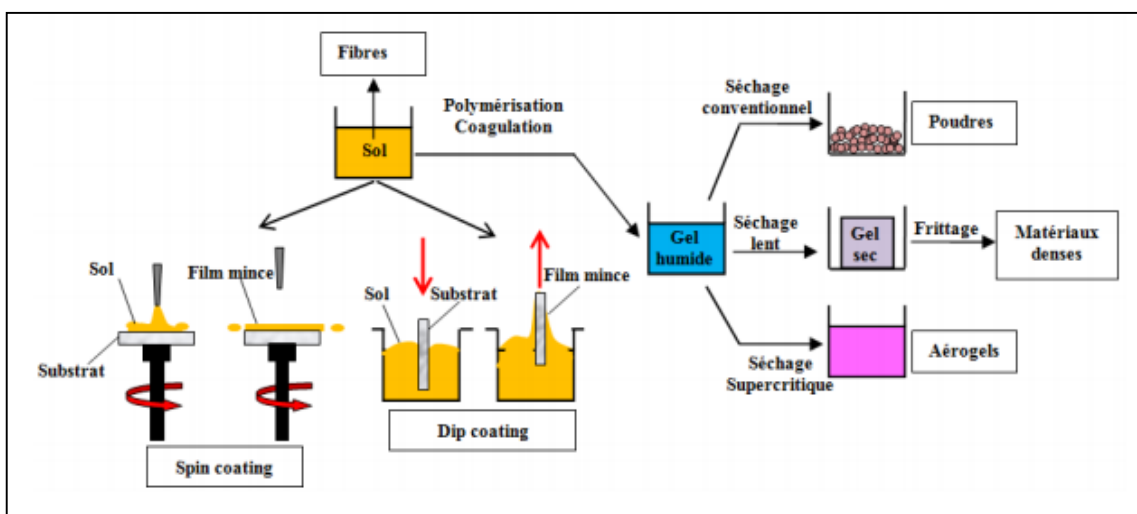
- PMTP (Previously Made Titanium Powder) : Les particules de  $TiO_2$  préalablement préparées sont mises en solution colloïdale pour être ensuite déposées sur le substrat.
- Préparation *in-situ* : Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel [11] qui est la plus utilisée en ce mode de fixation (**Figure II.12**). Les sels précurseurs de métal (Ti) utilisés sont généralement des alkoxydes. Le processus de dépôt de particules de  $TiO_2$  selon la méthode sol-gel est décrit comme suit:

- Mise en solution du sel précurseur de Ti dans un solvant organique
- Hydrolyse de la solution de sel précurseur de Ti conduisant à la formation du gel.
- Trempe du substrat dans le gel formé

La fixation peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating)

- Tirage de la plaque du substrat
- Evaporation du solvant organique
- Calcination de la couche déposée sur le substrat.

La fixation du catalyseur effectuée à partir des solutions de précurseur de titane selon les méthodes précitées conduit à des dépôts dont la fixation et l'épaisseur de la couche des particules du catalyseur ( $TiO_2$ ) sont difficiles à réaliser selon les spécifications désirées (épaisseur et adhérence de la couche du catalyseur) [32].



**Figure II.12-** Représentation schématique du principe sol-gel

La méthode **Dip-coating** (Figure II.13) est très simple à mettre en œuvre et consiste à immerger plusieurs fois le support dans une solution colloïdale de  $\text{TiO}_2$ . Le tout est ensuite séché et calciné pour obtenir le dépôt désiré.

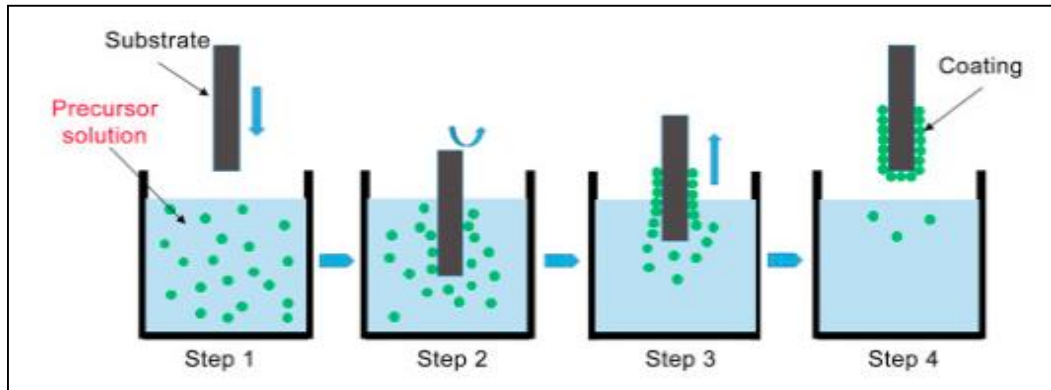


Figure II.13- Méthode dip-coating

### II.5.3- La technique ALD

Le procédé ALD, développé dans les années 70, est une technique particulière de dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt d'une couche mince. Par contre, dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour au contact de la surface du substrat (Figure II.14). Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par la succession des pulses du précurseur du métal à déposer sur la surface du substrat.

Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physisorbées, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée [32].

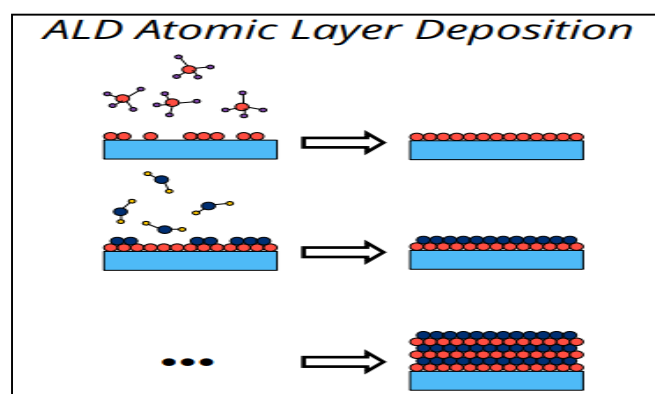


Figure II.14- Technique ALD [31]

#### II.5.4. Avantages et inconvénients des différents procédés

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, sont utilisées avec succès pour déposer de couches de tailles au dessus de 70 nm. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus satisfaisants par PVD.

Les méthodes CVD présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

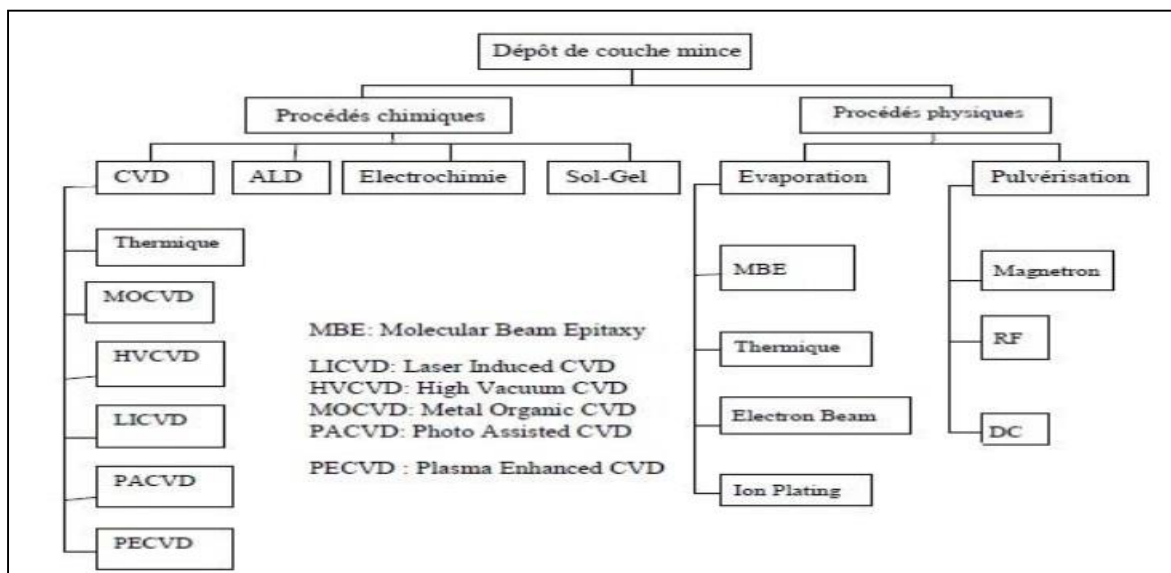
- Une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt ;
- Un meilleur contrôle de la composition ;
- Les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions ;
- Les recuits ne sont pas toujours nécessaires ;
- La capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production[32].

La très bonne uniformité des épaisseurs (excellente conformité), l'élimination des dépôts incontrôlés et des réactions parasites en phase gazeuse sont les avantages de l'ALD par rapport à la CVD (**Tableau II.2**).

**Tableau II.2-** Caractéristiques des procédés CVD et ALD [32].

CVD	ALD
Les précurseurs réagissent en même temps sur le substrat	Les précurseurs réagissent séparément sur le substrat (élimination des réactions en phase gazeuse par purge à l'azote).
Précurseurs moins réactifs préférés (haute température)	Précurseurs hautement réactifs préférés (faible température).
Épaisseur contrôlée par le temps	Épaisseur contrôlée par le nombre de cycles de réaction
Vitesse de croissance contrôlée	Vitesse de croissance faible

Les dépôts de couches minces sur des substrats dépendent du type d'application désiré. Ils peuvent être réalisés selon des procédés chimiques ou physiques au moyen des techniques résumées dans la **Figure II.15**.

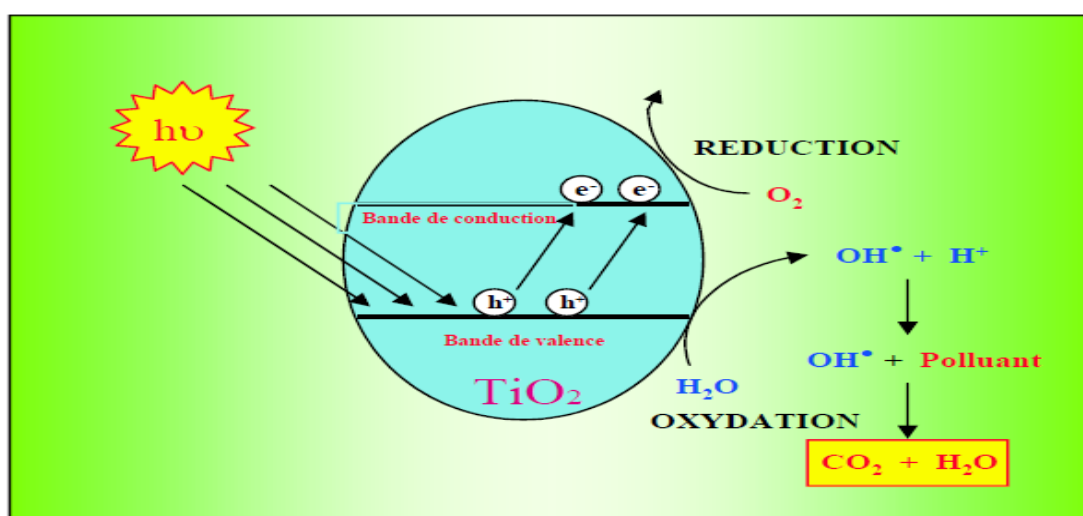


**Figure II.15-**Techniques et procédés de dépôt de couches minces [32].

## II.6- Mécanisme de dégradation de composés organiques par photocatalyse et facteurs influençant un procédé

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes (Figure II.16):

- Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ( $e^-/h^+$ ) par une réaction d'oxydo-réduction (ex. photosensibilisation) ;
- Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formée lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire ( $e^-/h^+$ ).



**Figure II.16-**Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique [30]

---

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur,
- La concentration initiale du polluant,
- Le pH de la solution,
- Le flux lumineux,
- La structure cristalline du catalyseur,
- La taille des particules du catalyseur,
- La composition aqueuse,
- L'oxygène dissous,
- La température,
- Le débit et le transfert de matière.

### **II.6.1- Influence de la concentration en catalyseur**

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ). Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le  $\text{TiO}_2$ . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [25].

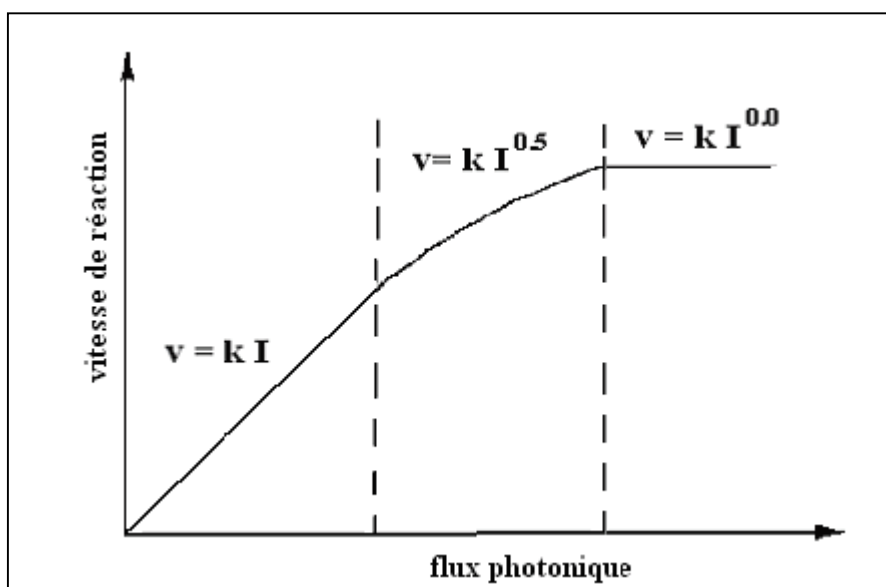
### **II.6.2- Influence de pH**

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de Zéro Charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ou point isoélectrique (PIE). Pour  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, ce  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de  $\text{TiO}_2$  est chargée positivement ( $\text{TiOH}_2^+$ ) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement ( $\text{TiO}^-$ ) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ,  $\text{TiO}_2$  possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$  est alors favorisé. Herrmann et al. ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque

une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH· [25].

### II.6.3- Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm<sup>2</sup>, la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ( $v = k I$ ), puis varie en fonction de 0,5 ( $v = k I^{0.5}$ ), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ( $v = k I^{0.0}$ ) [Figure II.17] [25].



**Figure II.17-** Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [25].

### II.6.4- Influence de la structure cristalline du catalyseur

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

---

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo-adsorber l'oxygène sous forme  $O_2^-$  et  $O^-$  (ii) de la photo-désorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ).

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) photo-générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [25].

#### **II.6.5- Influence de la composition aqueuse**

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Mg^{2+}$  liés aux particules de  $TiO_2$  ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $OH^\bullet$  et forment des radicaux carbonates ( $CO_3^\bullet$ ) moins actifs. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, Rincon et al. [?] ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photocatalytique d'*E. coli* K12 en présence de  $TiO_2$ . Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mmol/L) comme  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$  retardait le taux d'inactivation par compétition d'*E. coli* aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur  $TiO_2$  [25].

#### **II.6.6- Influence de l'oxygène dissous**

Un problème pratique lors de l'utilisation du  $TiO_2$  en tant que photocatalyseur est la perte d'énergie lors de la recombinaison électron-trou qui se traduit par une faible efficacité de dégradation des polluants. Dans la réaction photocatalytique hétérogène, l'oxygène moléculaire (de l'air) agit comme un accepteur d'électrons et diminue la recombinaison électron-trou en favorisant la formation de l'anion superoxyde ( $O_2^-$ ). Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène est consommé, le processus photocatalytique s'arrête. Une



---

approche visant à prévenir la recombinaison électron-trou consiste à rajouter des accepteurs d'électrons dans la réaction. La présence de certains accepteurs d'électrons (oxydants), tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{BrO}_3^-$  peuvent servir de pièges à électrons pour empêcher la recombinaison et améliorer l'efficacité de la photodégradation [26].

### **II.6.7- Influence de la température**

La majorité de la photo-réaction est non sensible aux petites variations de température. La diminution de la température favorise en général l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente, l'adsorption des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement la température ambiante, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec d'autres procédés. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation ( $5-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires, et nous en concluons que la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ), d'où des économies d'énergie considérables [26].

### **II.6.8- Influence de la concentration de polluants**

L'effet de la concentration en polluant sur la vitesse de dégradation peut s'expliquer par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La vitesse de dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement.

Le processus photocatalytique se produit à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, une forte adsorption des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. D'après le mécanisme L-H, une concentration initiale élevée en polluant se traduit par l'occupation de tous les sites actifs à la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la concentration en polluant ne modifie pas la concentration de sites actifs disponibles conduisant à une saturation de la constante de vitesse apparente du premier ordre.

- La photogénération et la diffusion des paires  $e^-/h^+$  ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques s'effectuent selon des réactions successives. Cependant, chaque étape peut être une étape limitant du processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la

---

diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. À l'inverse, pour des concentrations élevées, la production de charges devient l'étape limitant la réaction et la cinétique de dégradation de molécules organiques devient indépendante de la concentration en polluant.

- Les intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique modifient la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés augmente avec la concentration du polluant, ce qui modifie la vitesse de la réaction [48].

#### **II.6.9- Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

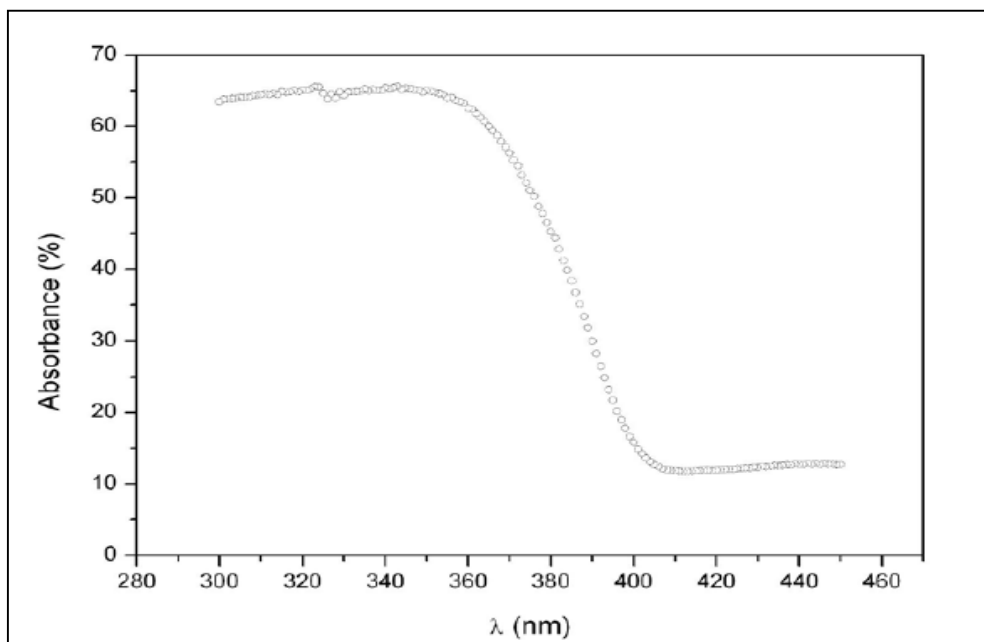
La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ). Ismat et al. ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol en solution sous irradiation UV en utilisant  $TiO_2$ -anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17 et 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase pour la taille 17 nm.

#### **II.6.10- Influence du transfert de matière**

En photocatalyse, la réaction s'effectue à l'interface solution-catalyseur (S/C) dans un réacteur photo-catalytique. Le phénomène de transfert de matière est de ce fait régi par le processus de diffusion des molécules de la partie dite homogène de la solution vers l'interface S/C. Dans un système concernant la dégradation de molécules en solution par photo-catalyse en présence de  $TiO_2$  en suspension, le transfert de matière n'est pas un phénomène limitant d'un point de vue cinétique. Par contre, dans un système où le  $TiO_2$  est immobilisé sous forme de film, le phénomène de transfert de matière est plus important et se présente comme l'un des facteurs limitant de la cinétique de dégradation en photocatalyse hétérogène. Durant la réaction photocatalytique, la dégradation des molécules présentes à l'interface S/C conduit à la création d'un gradient de concentration. Le gradient de concentration est localisé dans une « couche de diffusion » d'épaisseur constante si la concentration de la solution est très grande. La couche de diffusion varie en fonction de la concentration de la solution réactive et surtout en fonction du débit imposé dans le réacteur photocatalytique [26].

### II.6.11. Influence De la longueur d'onde

Lors de l'activation photonique du catalyseur, il faut que la longueur d'onde soit suffisante pour provoquer le transfert de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction. Autrement dit, il faut que l'énergie du photon soit supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur ( $hc/\lambda \geq E_g$ ). Prenons pour exemple le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 qui possède une bande interdite d'énergie moyenne égale à 3,06 eV, correspond ainsi à une longueur d'onde de 405 nm. Pour des longueurs supérieures, aucune activation photonique du catalyseur n'est possible. La **Figure II.18** représente l'absorption du TiO<sub>2</sub> Degussa P25 déposé sur une plaque de verre avec une densité surfacique égale à 1 mg/cm<sup>2</sup>. L'absorption de la lumière par le dioxyde de titane (P25) serait maximale pour une longueur d'onde inférieure à 360 nm entraînant ainsi une vitesse de dégradation photocatalytique optimale. De ce fait, le procédé ne peut être efficace qu'avec un éclairage artificiel ou en utilisant une partie du spectre solaire [27].

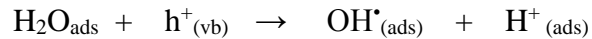


**Figure II.18-** Spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) déposé sur une plaque de verre avec une densité surfacique de 1 mg/cm<sup>2</sup> [27].

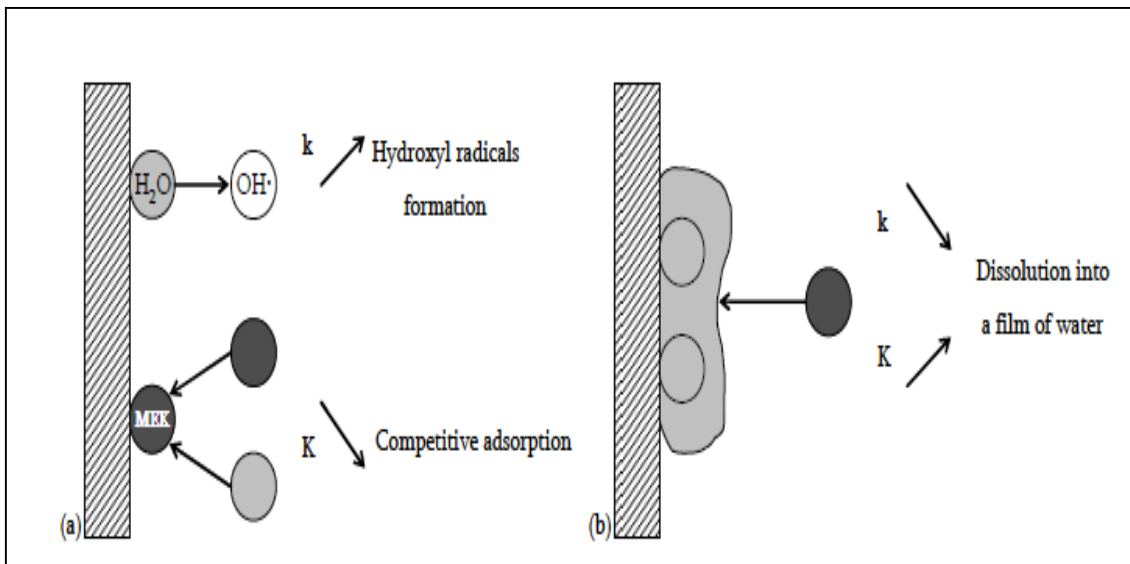
### II.6.12- Influence de l'humidité relative

L'influence de l'humidité sur la dégradation photocatalytique de la MEK a été largement étudiée en phase gazeuse. Différents types de support avec TiO<sub>2</sub> ont été testés, soit sous forme de poudre ou de film (**Figure II.19**). Pour les supports photocatalytiques issus de TiO<sub>2</sub> sous forme de poudre, il a été montré que la constante cinétique augmentait avec l'humidité

relative (jusque 30%). Ce comportement peut être attribué à la formation de radicaux hydroxyle (OH•) en présence d'eau selon la réaction suivante :



L'augmentation de l'humidité relative peut aussi induire une diminution de la constante d'adsorption ( $K$ ) pour les supports photocatalytiques issus de  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre. Ce comportement peut être dû à une compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et le polluant. En revanche, pour les supports constitués d'un film de  $\text{TiO}_2$ , la constante d'adsorption ( $K$ ) augmente avec l'humidité relative. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'une couche d'eau à la surface du catalyseur dans laquelle la dissolution du polluant est possible. Cette couche d'eau peut jouer un rôle inhibiteur sur la production des radicaux hydroxyle (OH•) en restreignant le polluant à atteindre les sites actifs du catalyseur entraînant ainsi une diminution de la constante cinétique ( $k$ ) [27].



**Figure II.19-** Effet de l'humidité relative sur différents types de supports photocatalytiques :

(a)  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre ; (b)  $\text{TiO}_2$  sous forme de film [27].

## II.8- Conclusion

La photocatalyse hétérogène par le  $\text{TiO}_2$  a fait l'objet de nombreuses études et a montré une grande efficacité vis-à-vis de la minéralisation de la majorité des composés organiques. Mais cette efficacité est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique, il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- 
- en présence d'accepteurs d'électrons tels que  $O_2$  ou  $H_2O_2$  pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution ;
  - être en milieu acide ou basique pour que le  $TiO_2$  ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter mais aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur ;
  - la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement ;
  - il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur. Toutefois, il est impératif d'avoir le champ quantique le plus élevé possible ;
  - la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie.

---

Chapitre

**3**

---

---

**Matériels et  
Méthodes  
expérimentales**

---

## II.1. Introduction

La dégradation photocatalytique de l'ibuprofène choisi comme molécule modèle de polluants d'origine pharmaceutique est mise en œuvre dans un photoréacteur de laboratoire opérant en mode batch. Le travail expérimental nécessite plusieurs étapes que l'on va détailler afin d'assurer sa reproductibilité et permettre des comparaisons avec des études similaires. Nous allons donc décrire et analyser dans ce chapitre :

- Le matériel et dispositifs utilisés avec schémas et illustrations ;
- Les produits chimiques et matériaux ayant servi à l'élaboration des manipulations ;
- Les techniques d'analyse et de caractérisation en mettant au point les relations mathématiques et grandeurs nécessaires à la quantification du phénomène étudié ;
- Les diverses méthodes et procédures du travail expérimental appuyées par des remarques et observations.

En plus des illustrations, tous les appareils ayant servi à l'analyse et aux différentes manipulations sont présentés en annexe.

## III.2. Produits chimiques et matériaux utilisés

Les produits chimiques, de pureté analytique, utilisés pour l'élaboration des différentes manipulations sont donnés dans le **Tableau III.1**. L'eau distillée ayant servi à la préparation des solutions et aux opérations de rinçage de la verrerie admet un pH d'environ 6,50 et une conductivité électrique de 6,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Tableau III.1.** Produits chimiques utilisés dans le présent travail

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Ibuprofène	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	99	INPHA-Medis, Annaba
Eau oxygénée	$\text{H}_2\text{O}_2$	50	Merck
Dioxyde de Titane	$\text{TiO}_2$	99	Merck
Persulfate de Potassium	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	98	Merck
Acide Sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98	GPR RECTAPUR
Acide Phosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_5$	85	GPR RECTAPUR

### III.2.1. Ibuprofène

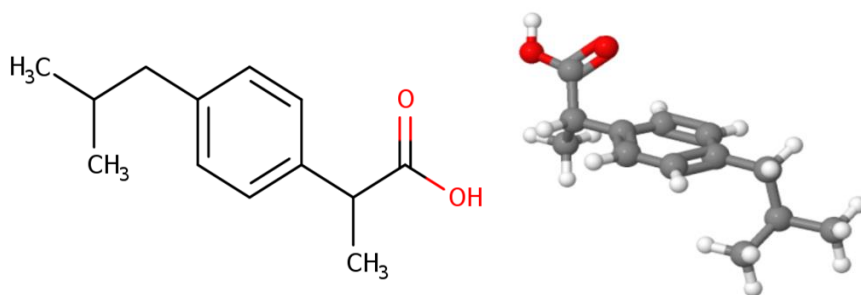
Dans l'environnement, l'ibuprofène peut se retrouver dans le milieu aquatique (eaux de surface, eaux souterraines, STEP et eaux marines) et dans le milieu terrestre [38]. Les concentrations dans les eaux brutes peuvent varier en fonction de la transformation du composé dans les réseaux de collecte (en amont de la station d'épuration) et de la dilution par les eaux claires parasites. Les concentrations dans les effluents vont, quant-à-elles, dépendre principalement des concentrations dans les eaux brutes et du rendement d'élimination dans la station d'épuration.

Certaines caractéristiques physicochimiques de la molécule ibuprofène ainsi que son étiquette de sécurité sont résumées dans le **Tableau III.2** et le **Tableau A1**, respectivement. Sa structure chimique est schématisée sur la **Figure III.1**.

**Tableau III.2.** Propriétés physicochimiques de l'ibuprofène [39,40]

Paramètre	Caractéristique
CAS	15687-27-1
Formule brute	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	206,281
Aspect physique	Solide cristallisé blanc
Nom commercial	Ibuprofène
Nom chimique	acide 2-(4-isobutylphényl) propionique
Solubilité (mg/L) (25 °C)	21
pKa (eau, 20 °C)	4,52
pKa (acétonitrile-eau, 25 °C)	4,31 (±0,04)
pKa (méthanol-eau, 25 °C)	4,45 (±0,04)
λ <sub>max</sub> (nm)	198
Log K <sub>ow</sub> (-)	3,44
Température de fusion (°C)	76
Densité (-)	1,029





**Figure III.1.** Structure chimique de l'ibuprofène

### III.2.2. Syst èmes catalytiques

Dans la présente étude, le catalyseur utilisé est le semi-conducteur **TiO<sub>2</sub>** fourni par l'entreprise **MERCK**. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont données dans le **Tableau III.4**. Celles relatives à la granulométrie et aux formes cristallographiques sont illustrées dans le **Tableau III.5**. Cet oxyde inerte, peu toxique est souvent classé parmi les poussières réputées sans effet spécifique.

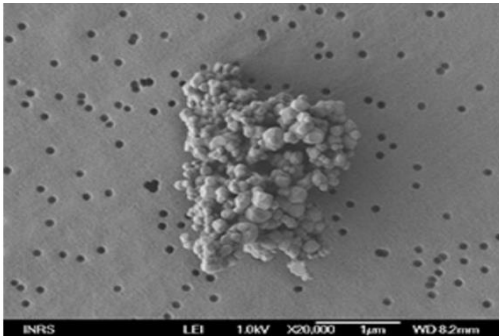
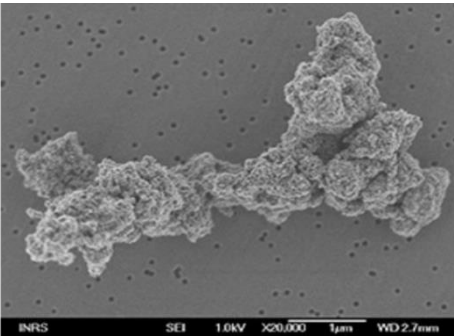
Nous avons utilisé ce semi-conducteur sous différentes formes (catalyseurs supportés) afin de tester sa capacité à dégrader et/ou oxyder notre polluant (ibuprofène) en présence d'une source de lumière.

**Tableau III.3.** Propriétés physicochimiques de l'oxyde de titane [41,42]

<b>Propriétés Physicochimiques</b>	
<b>Nom</b>	Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )
<b>Forme</b>	solide blanc réfringent, thermostable, cristallin poudre ou dispersé dans un liquide
<b>Solubilité</b>	insoluble dans l'eau, l'éthanol et autres solvants organiques
<b>Conductivité thermique</b>	11 W m K <sup>-1</sup> 9.10 <sup>-6</sup>
<b>Dilatation thermique (°C)</b>	
<b>Odeur</b>	Inodore
<b>Absorbance</b>	Absorbe les rayons ultraviolets.
<b>Incendie - Explosion</b>	Ininflammable, non combustible, non explosible

**Tableau III.4.** Propriétés granulométriques et cristallographiques de l'oxyde de titane

## Granulométrie

<b>Formes commerciales</b>	Dioxyde de titane fin	Dioxyde de titane ultra-fin
<b>granulométrie</b>	forme micrométrique	forme nanométrique
<b>Agrégat</b>		
<b>Diamètre des particules</b>	0,1 et 0,4 µm	10 et 50 nm
<b>Surface spécifique BET</b> (Brunauer-Emmet-Teller)	n 5-15 m <sup>2</sup> /g	10 à 300 m <sup>2</sup> /g
<b>surface spécifique volumique équivalente</b>	20-60 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	40-1 200 m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>

## Cristallographie

Phase cristallin	Anatase	Rutile	Brookite
<b>système cristallin</b>	quadratique	quadratique	orthorhombique
<b>Point de fusion</b>	Se transforme en rutile à partir de 915 °C	1 830 - 1 855 °C (avec décomposition à 1860 °C)	Se transforme en rutile à partir de 750 °C
<b>Point d'ébullition</b>	à partir de 2 500 °C	à partir de 2 500 °C	à partir de 2500 °C
<b>Densité</b>	3,8 - 3,9	4,13 - 4,24	4,13
<b>Indices de réfraction à 550 nm</b>	2,54	2,75	

**Propriétés Thermodynamiques [45] [46] [47]**

Énergie de gap (eV)	3.23	3.06 – 3.10	3.40 – 3.80
---------------------	------	-------------	-------------

Nous avons élaboré différents systèmes catalytiques afin d'évaluer la meilleure configuration. Nous avons également utilisé une forme déjà testée dans des projets précédents afin de la comparer avec les nouveaux systèmes. Les expériences ont donc été élaborées sur les systèmes catalytiques suivants :

- Du TiO<sub>2</sub> déposé sur une couche de cellulose [29] ;
- Du TiO<sub>2</sub> imprégné sur de la silicone étalé sur une plaque de verre ;
- Du TiO<sub>2</sub> mélangé avec **Acide phosphorique** et déposé sur une plaque de verre

### III.2.3.Dépôt catalytique :

On basant sur la neutralité chimique de la silicone, on le considère comme un bon fixateur de semi-conducteur sur la plaque de verre. C'est une nouvelle méthode de déposition, facile et dans des conditions abordables de matériels et opératoire, il se fit de :

- Peser une petite quantité de silicone environ **5mg** ;
- Fonder la silicone à l'aide d'un pistolet thermique (**20w**) à une température de 80°C sur une lame de verre de **5cm<sup>2</sup> (2,5 cm\*2 cm)** ;
- Étaler la couche de silicium et rapidement ;
- On disperse uniformément **12mg** de **TiO<sub>2</sub>** sur la surface chaude.
- On presse le dépôt juste après et laisser refroidir.

La **Figure III.1** présente la méthode précédente visuellement :

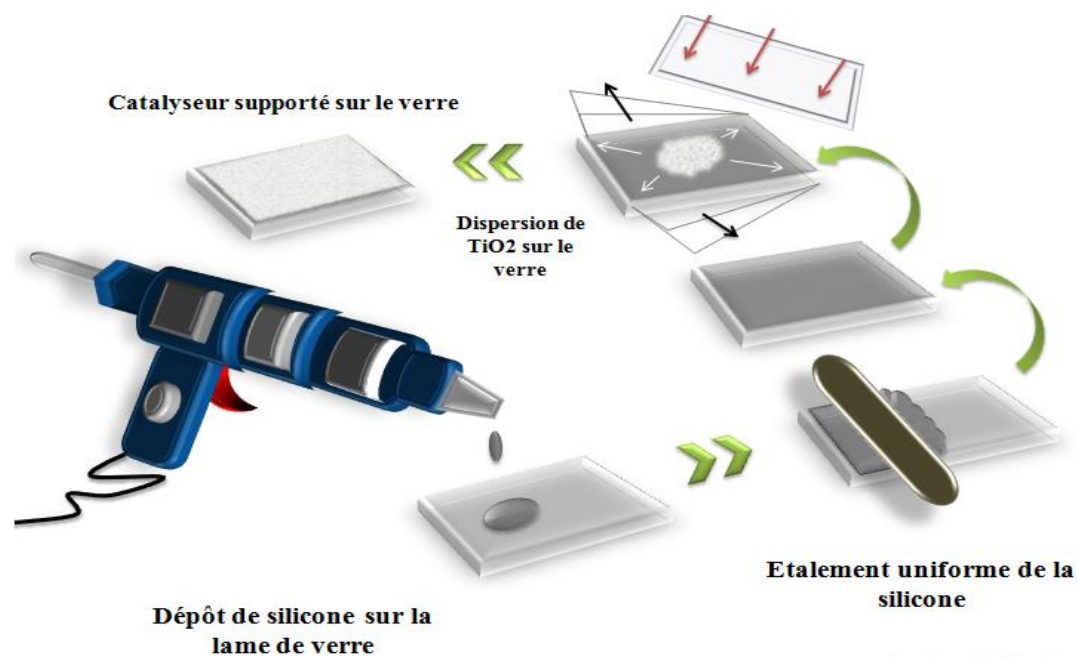
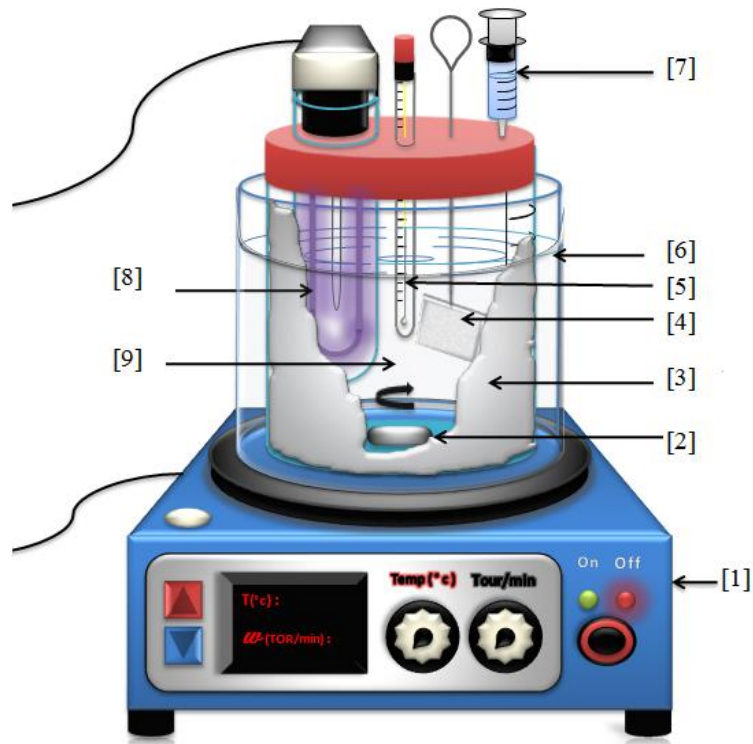


Figure III.2. **Dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur une fine couche de silicone supporter sur le verre**

### III.3. Dispositif et protocole expérimentaux

#### III.3.1. Dispositif expérimental

Les essais de photodégradation de notre polluant initialement présent en solution aqueuse sont réalisés dans le dispositif expérimental représenté sur la **Figure III.2**. Ce dernier est constitué de différents éléments indiqués par des numéros sur le schéma. La solution contaminée par de l'ibuprofène est continuellement agitée dans le photoréacteur (à  $T = 20 \pm 1$  °C) recevant la lumière de la lampe UV. Avant d'effectuer des prélèvements réguliers d'échantillons de 2 ml, la solution est agitée à l'obscurité pendant 30 minutes afin d'achever les phénomènes d'adsorption-désorption du polluant par le catalyseur.

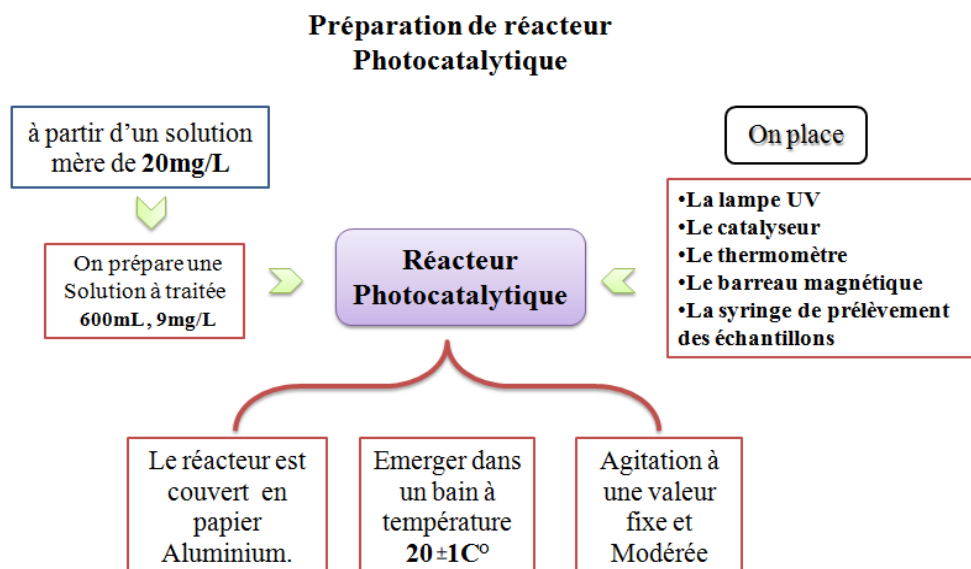


[1] Agitateur Magnétique ; [2] Barreau magnétique ; [3] Enveloppe en aluminium ; [4] Catalyseur déposé ; [5] Thermomètre ; [6] Eau de robinet ; [7] seringue de prélèvement ; [8] Lampe UV ; [9] Solution à traiter

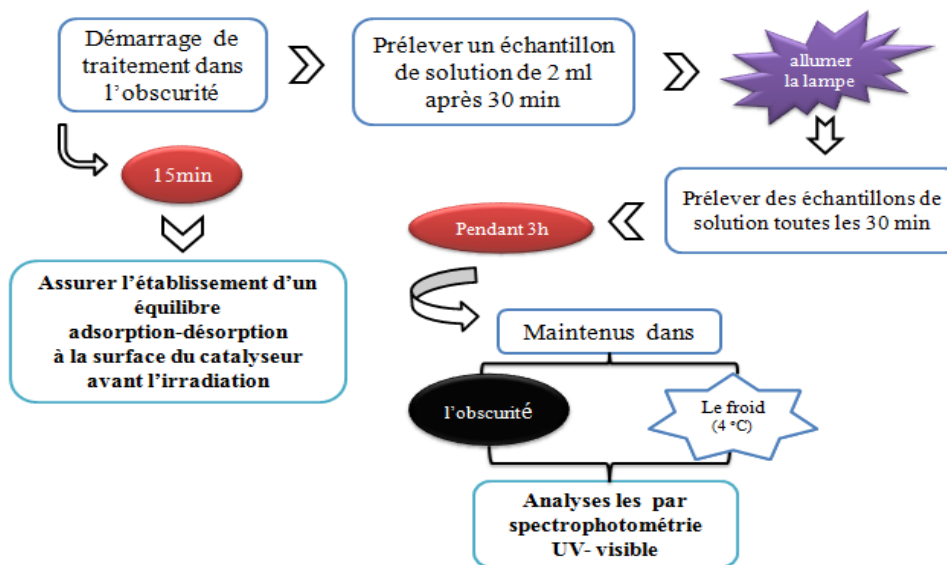
**Figure III.3.** Dispositif expérimental pour la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène

### III.3.2. Protocole expérimental

Le protocole expérimental englobant les opérations de préparation, de suivi, de contrôle et d'échantillonnage passe par plusieurs étapes résumées dans le schéma ci-dessous :



## Mode opératoire



**Figure III.4.** Protocole expérimental pour l'élaboration des essais de dégradation photocatalytique de l'ibuprofène

### III.3.2. Exploitation des résultats

Dans un but d'exploiter les résultats, les différentes mesures donnant la concentration du polluant à intervalles de temps définis sont représentées par des courbes (ou tableaux) et sont généralement exprimées par le rendement de photodégradation (R%); ce paramètre est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

Où  $C_0$  et  $C_t$  représentent la concentration initiale de l'ibuprofène et celle mesurée au temps  $t$  (mg/L).

Globalement, la valeur représentée est la moyenne de deux mesures correspondant à deux essais différents.

### III.4. Techniques analytiques

L'étude de l'élimination de l'ibuprofène présent en solution aqueuse par le procédé photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$  nécessite des techniques d'analyse adéquates susceptibles de caractériser, identifier et expliquer le phénomène en question. A cet effet, la spectrophotométrie UV-Vis et la HPLC sont utilisées pour l'analyse de la molécule

---

médicamenteuse en phase aqueuse. D'autres techniques analytiques sont appliquées dans ce travail comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique et la diffractométrie des rayons X (DRX) qui servent à caractériser le catalyseur et expliquer d'éventuels mécanismes mis en jeu. Une revue succincte de ces techniques est présentée ci-après.

### III.4.1. Analyse du l'ibuprofène par spectrophotométrie UV-vis

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et celle transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

L'absorbance est défini comme suit :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad (1)$$

- $T$  : est la transmittance définie par la relation :  $T = \left(\frac{I}{I_0}\right)$  (2)

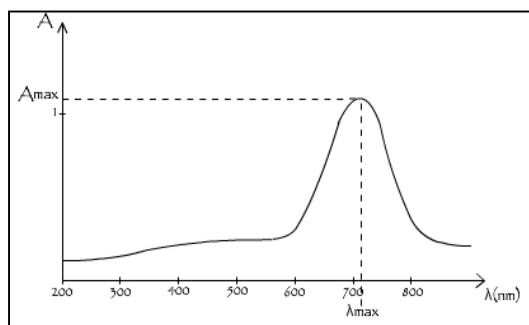
La loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda l C \quad (3)$$

- $A_\lambda$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité) ;
- $\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ; il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol cm) ;
- $l$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée ; elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm) ;
- $C$  : la concentration de la substance absorbante (mol/L) ;

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances [48].

Un spectre UV-visible comporte toujours une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale ( $A_{\max}$ ) (**Figure III.3**).



**Figure III.5.** Spectre UV-visible d'une molécule [49]

$\lambda_{\max}$  est une grandeur caractéristique du composé analysé. Elle peut donc permettre d'identifier l'espace chimique en solution. Cependant des molécules proches peuvent avoir des  $\lambda_{\max}$  très similaires.

La spectrométrie UV-visible suivant la loi de Beer-Lambert, cela permet d'utiliser cette technologie pour mesurer la concentration d'une molécule en solution. En effet, dans des conditions données (solvant et cuve fixes), la concentration en solution d'une molécule est proportionnelle à son absorbance. Elle est donc très utilisée pour l'analyse quantitative de molécules connues. Dans ce cas, on se place à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  à laquelle le composé absorbe afin de faciliter la mesure. S'il s'agit d'un mélange de molécules, on s'assure que seule la molécule à doser absorbe à la longueur d'onde choisie, qui peut alors être différente de  $\lambda_{\max}$ . Ensuite, on réalise une échelle de teinte à la longueur d'onde choisie. C'est-à-dire que la molécule à analyser est préparée à plusieurs concentrations connues à partir d'un standard, dans les mêmes conditions que ce que l'on souhaite analyser (solvant, cuve...). La droite de l'absorbance en fonction de la concentration en la molécule est alors tracée (régression linéaire). L'absorbance de l'échantillon est alors reportée sur le graphique et l'on détermine la concentration correspondante [49].



### III.4.2. Mesure du pH

On utilise du papier pH qui est une bande imbibée d'un indicateur universel. Ce dernier est constitué d'un mélange d'indicateurs colorés dont les teintes varient graduellement en fonction du pH. Le papier pH a donc une teinte qui varie en fonction de la valeur du potentiel d'hydrogène. L'échelle des teintes de l'indicateur du pH est imprimée sur le boîtier. On disposant une goutte de solution (pH inconnue) sur un morceau de la bande, on détermine une valeur approximative de la valeur du pH en comparant la couleur obtenue avec celle de l'échelle.

### III.4.3. Analyse des catalyseurs par DRX

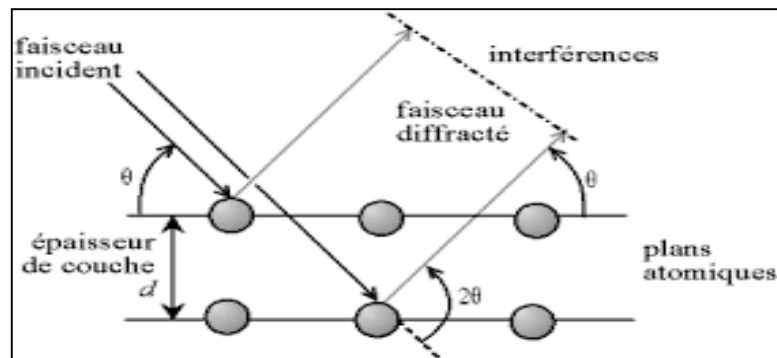
Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre vertical Seiffert XRD 3000TT Bragg - Brentano, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est donné par la raie Ka du cuivre ( $\lambda = 1,54098 \text{ \AA}$ ). La divergence du faisceau est d'environ  $0,4^\circ$ . L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm (**Figure III.4**). Les échantillons ont été analysés soit sous incidence rasante soit en mode  $\theta - \theta$ .

- **Sous incidence rasante**, la source du faisceau reste fixe et frappe l'échantillon maintenu horizontal sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est de  $2^\circ$ . Le domaine de balayage du détecteur est de  $10$  à  $45^\circ$  (angle Bragg). Cette configuration permet l'analyse de couches très minces car la profondeur d'analyse est moins importante que dans la configuration  $\theta - \theta$  et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.
- **En configuration  $\theta - \theta$** , l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles, d'analyser quantitativement un mélange de phases, et d'effectuer des mesures de taille de grain.

Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel ANALYZE et les phases cristallines indexées ont été identifiées à l'aide du logiciel CMPR. À partir des mesures en  $q - q$  la taille des cristallites des couches minces a été déterminée dans une direction cristallographique donnée, en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0,9 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \quad (4)$$

- $L$  : taille moyenne des cristallites en Å ;
- $\lambda$  : Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,5418 Å) ;
- $\theta$  : Angle de Bragg correspondant à la position de la raie ;
- $\Delta (2\theta)$  : largeur à mi-hauteur de la raie considérée [50].



**Figure III.6.** Principe de la technique DRX [25]

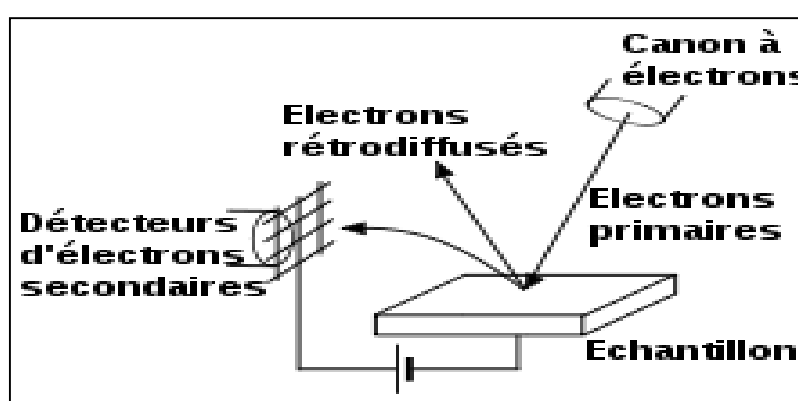
#### III.4.4. Analyse des catalyseurs par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), en anglais, Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée (Figure III.5). Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument sont décrites : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs [52].

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil. Les paramètres de travail sont présentés sur le Tableau III.6. L'épaisseur et la largeur des grains des films de  $\text{TiO}_2$  ont été mesurées sur des échantillons préparés en section transversale. L'estimation de la taille (diamètre) des grains a été réalisée par observation de la surface des films [50].

**Tableau III.6.** Paramètres de travail du MEB

Tension d'accélération (kV)	5-15
Courant de sonde (pA)	99-160
Distance de travail (mm)	11-19
Type d'échantillon analysé	Si, verre borosilicaté et tissu de verre, quartz
Métallisation	Ag
Résolution	4.0 nm (mode high vacuum)
Agrandissement	× 15 to × 300000
Filament	Tungstène hairpin filament



**Figure III.7.** Principe de la technique MEB [53].

### III.4.5. Analyse des catalyseurs par microscopie optique

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible. Le microscope optique utilise la lumière ; il est doté de deux lentilles (**Figure III.6**):

- Un objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements) ;
- Un oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

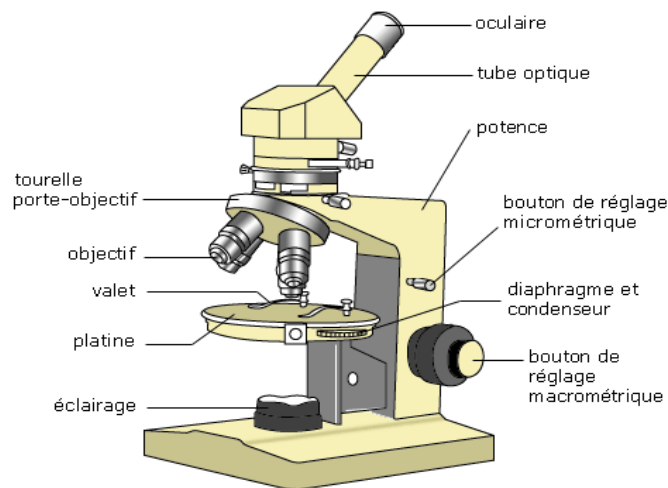
La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière. Des techniques permettent de

s'approcher de cette limite : l'utilisation d'un objectif à immersion (dans l'huile), ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière (toutefois limité au visible).

Le microscope optique permet de visualiser des objets vivants (bactéries, levures, organismes unicellulaires) ou fixés (coupes de tissus) à l'échelle cellulaire. Il s'applique aussi à la physique des matériaux ou à la géologie.

Les objets illuminés deviennent très clairs et il est souvent nécessaire de procéder à des colorations des tissus afin de les observer. Ces techniques de coloration permettent aussi de distinguer des objets précis, ou de différencier deux organismes proches (coloration de Gram pour les bactéries), car tous les tissus ne fixent pas la coloration de la même façon.

De nombreuses variantes basées sur la microscopie optique sont aujourd'hui utilisées (contraste de phase, fond noir, lumière polarisée, fluorescence, confocal, etc.) [56].



**Figure III.8.** Détails d'un Microscope Optique [21]

#### III.4.6. Analyse des sous-produits de dégradation par CLHP

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) a été développée en 1968 par Giddings. Le principe de séparation repose sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : la phase stationnaire qui est fixe et la phase mobile. Plusieurs modes de CLHP ont été développés afin de couvrir un large domaine d'application :

- **La chromatographie d'exclusion** : séparation en fonction de la taille, applicable aux grosses molécules (10 000 g/mol).
- **La chromatographie d'adsorption** utilisée principalement pour la séparation des espèces apolaires. Les analytes sont en compétition avec la phase mobile et s'adsorbent sur un solide.

- **La chromatographie par échange d'ions** : séparation des composés ioniques par une phase stationnaire constituée d'une résine échangeuse d'ions.

- **La chromatographie de partage** : séparation des espèces non ioniques et polaires par une phase stationnaire qui peut être liquide (solvant immobilisé par adsorption physique sur la surface d'un support) ou solide (billes de silice greffées). De par la stabilité des billes de silice greffée, la chromatographie liquide-phase greffée est la plus utilisée (**Figure III.7**). La séparation des composés dépend de deux paramètres principaux, la nature de la phase stationnaire et celle de la phase mobile. La phase mobile, dite éluant, est constituée d'un solvant ou d'un mélange de solvants de grande pureté. Les molécules sont à la fois retenues par la phase stationnaire et éluées par la phase mobile. Deux modes d'utilisation en CLHP liquide-phase greffée peuvent

être distingués selon la nature chimique de la silice :

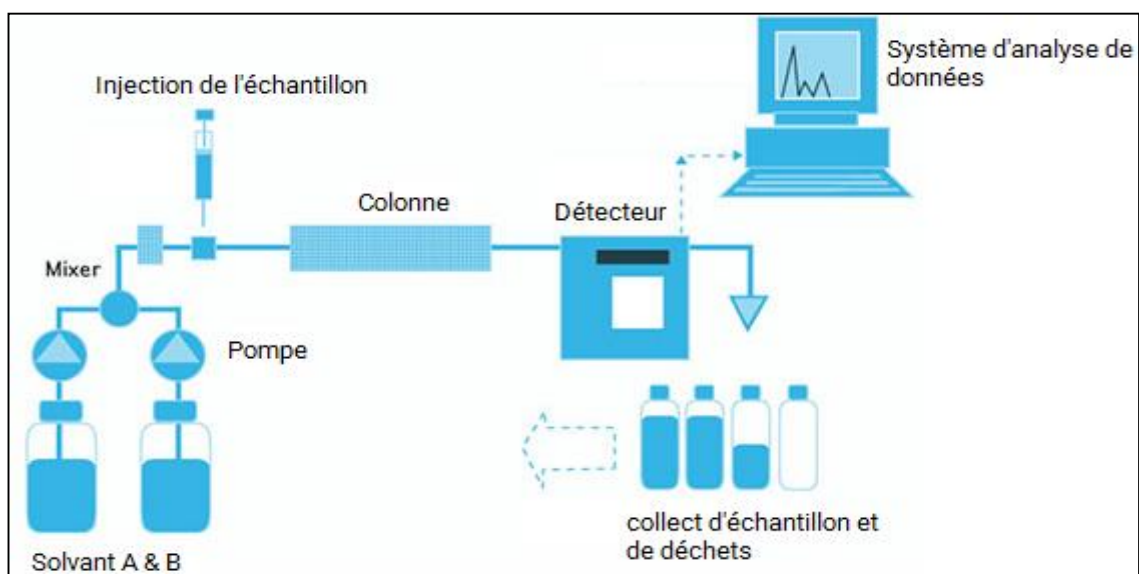
- **La CLHP en phase directe** si la silice est greffée avec des groupements fonctionnels polaires (CN, NH<sub>2</sub>...). Les molécules les plus polaires ont une grande affinité avec la phase stationnaire et une faible interaction avec l'éluant.

- **La CLHP en phase inverse** si la silice est constitué de longues chaînes alkyle de type C8 ou C18. Dans ce cas, les composés les moins polaires seront les plus retenus de par leurs interactions avec la phase de la colonne [54].

Les caractéristiques et conditions d'analyses du chromatographe utilisé dans la présente étude sont résumées dans le **Tableau III.7**. Ces analyses nous ont permis d'identifier les sous-produits de dégradation par photocatalyse de l'ibuprofène.

**Tableau III.7. Caractéristiques et conditions d'analyses LCHP [48]**

Système	VARIAN
Colonne	SARASER CAR-H (7.8 × 300 mm)
Phase stationnaire	PS-DVB (polymère de polystyrène -di vinylbenzène)
Éluant	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5mmol/L) filtré et dégazé
Débit d'éluant	0,7 ml/min
Injecteur	Injecteur automatique modèle pro star 410
Volume d'injection	50 µl
Détecteur	Barrette de diodes varian pro star 330
Détection principale	λ = 2 nm
Pompe	Pompe binaire varian pro star 230



**Figure III.7.** Principe de la méthode CLHP [55].

**Etude expérimentale  
de la dégradation  
photocatalytique  
du l'Ibuprofène  
en solution aqueuse**

---

## IV.1. Introduction

Dans le cadre de ce projet, nous avons réalisé au niveau du laboratoire des essais de dégradation photocatalytique de l'ibuprofène (2-(4-(2-méthylpropyl) phényle) propanoïque) en présence du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  déposés sur des couches de verre. Dans la première partie, la technique de dépôt est expliquée et est illustrée par des schémas clairs. Nous avons ensuite étudié l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de dégradation du polluant en mettant le point sur :

- L'effet de l'énergie lumineuse sur l'activité du catalyseur ;
- La concentration initiale de l'ibuprofène;
- La dose de  $\text{TiO}_2$  supporté;
- L'effet de quelques accepteurs d'électrons sur le phénomène en question.

Il nous a paru intéressant de tester notre système catalytique en dopant le  $\text{TiO}_2$  avec du phosphore dans un but d'augmenter sa performance. Tous les résultats de ces manipulations sont accompagnés d'interprétations et discussions qui, par moment envoient à des comparaisons avec quelques travaux.

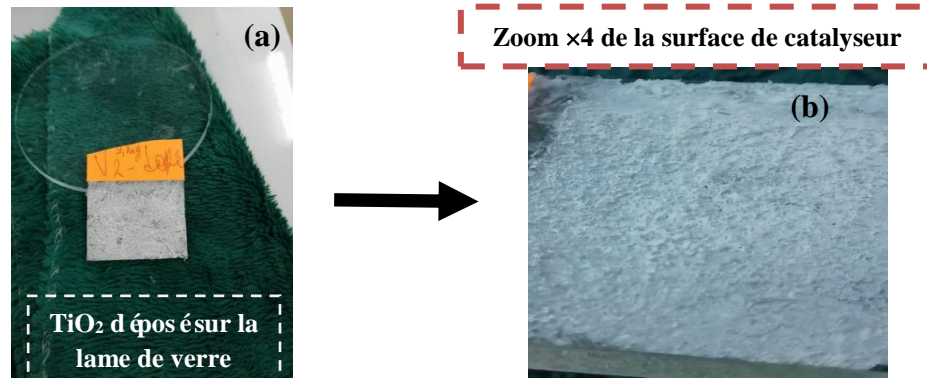
## IV.2. Quelques caractéristiques du système catalytique

Les propriétés morphologiques de  $\text{TiO}_2$  imprégné sur du verre par l'intermédiaire de la silicone sont illustrées sur les photos de la Figure IV.1. En utilisant la méthode de dépôt mentionnée dans le Chapitre III, on a réalisé des plaquettes de catalyseur de différentes caractéristiques :

- Différents doses de  $\text{TiO}_2$  en poudre dispersé sur de la silicone préalablement étalé sur une plaque de verre de  $5 \text{ cm}^2$  (**Figure IV.1a**).
- Catalyseur  $\text{TiO}_2$  dopé avec de l'acide phosphorique (P- $\text{TiO}_2$ ) et déposé sur la plaque de verre.

Les plaques de verre sont couvertes de particules/agrégats de  $\text{TiO}_2$  de couleur blanchâtre que l'on observe clairement sur la **Figure IV.1b** en présence de vide rendant la surface du système catalytique rugueuse. Une photo MEB aurait montré avec une plus grande résolution la dispersion des particules de  $\text{TiO}_2$  sur le verre. De même, une analyse par DRX aurait révélé les phases de  $\text{TiO}_2$  en présence (anatase, rutile), leur pourcentage massique ainsi que l'épaisseur de la couche catalytique. C'est à cause de la crise sanitaire liée au Covid-19 qui a frappé le monde que nous n'avons pas pu effectuer les analyses nécessaires pour une caractérisation plus ou moins complète de notre système catalytique.





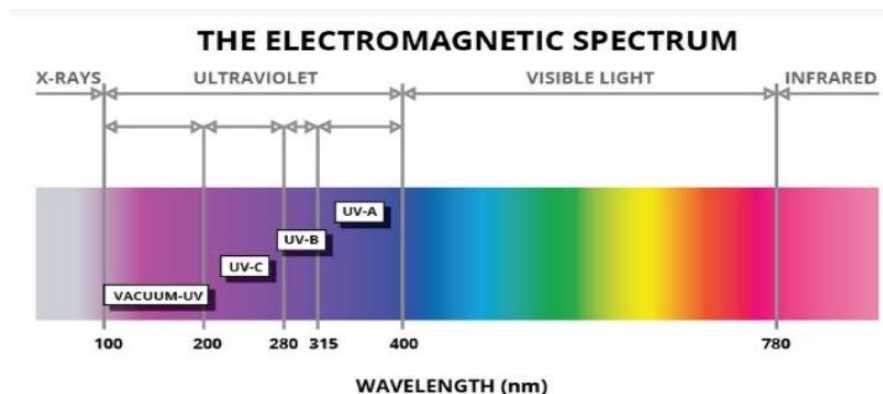
**Figure IV.1.** Exemple de catalyseur déposé par silicone à chaud sur du verre

### IV.3. Analyse de l'ibuprofène dans la solution contaminée

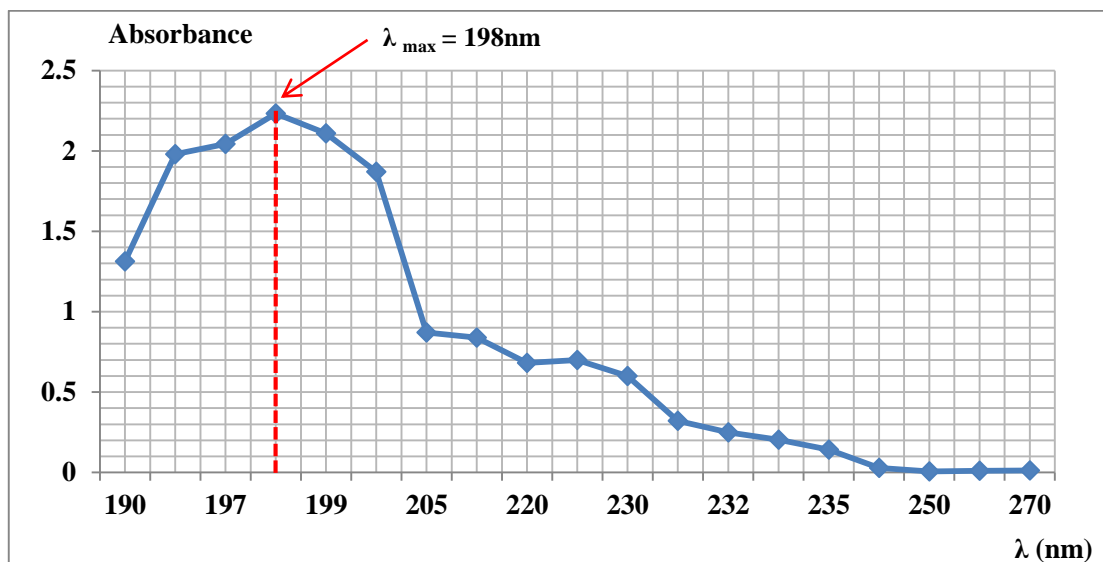
Le suivi de la concentration de l'ibuprofène est effectué dans la présente étude par spectrophotométrie UV-vis. Un balayage spectral et une courbe d'étalonnage sont alors nécessaires en premier lieu.

#### IV.3.1. Balayage spectral UV-vis

La détermination de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) par balayage spectral UV-vis est effectuée dans l'intervalle des longueurs d'onde 190-300 nm correspondant au domaine ultraviolet (**Figure IV.2**). La concentration choisie dans ce cas est de 20 mg/L ; le balayage représenté sur **Figure IV.3** montre que la longueur d'onde maximale obtenue est de 198 nm. Cette valeur est dans le domaine de **VACUUM-UV** et sera sélectionnée dans toutes les analyses.



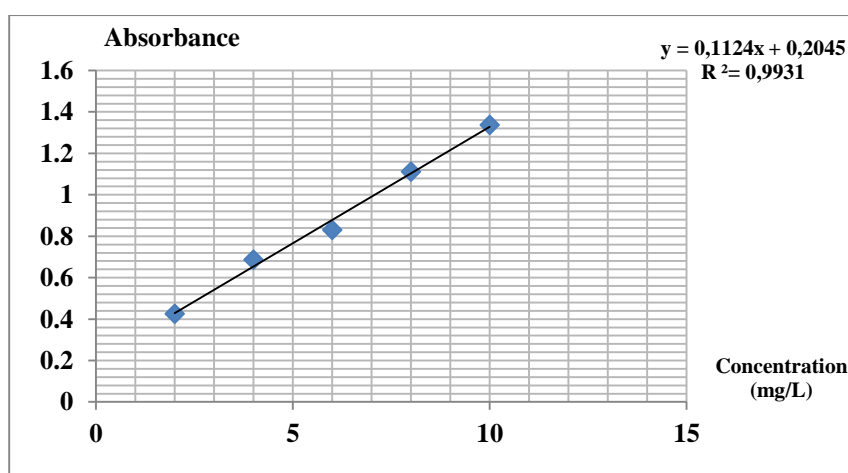
**Figure IV.2.** Les différents domaines de l'UV et du visible [57]



**Figure IV.3.** Spectre d'absorption de l'ibuprofène dans l'UV

#### IV.3.2. Courbe d'étalonnage

Le tracé de la courbe d'étalonnage de la solution de l'ibuprofène est réalisé avec des concentrations en soluté variant entre de 3 et 9 mg/L et analyse à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 198$  nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on obtient la courbe représentant la fonction  $Abs = f(C)$  (**Figure IV.4**). Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration dont l'équation est de la forme  $y = 0,1124x + 0,2045$  ; le coefficient de détermination est égal à 0,993. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.



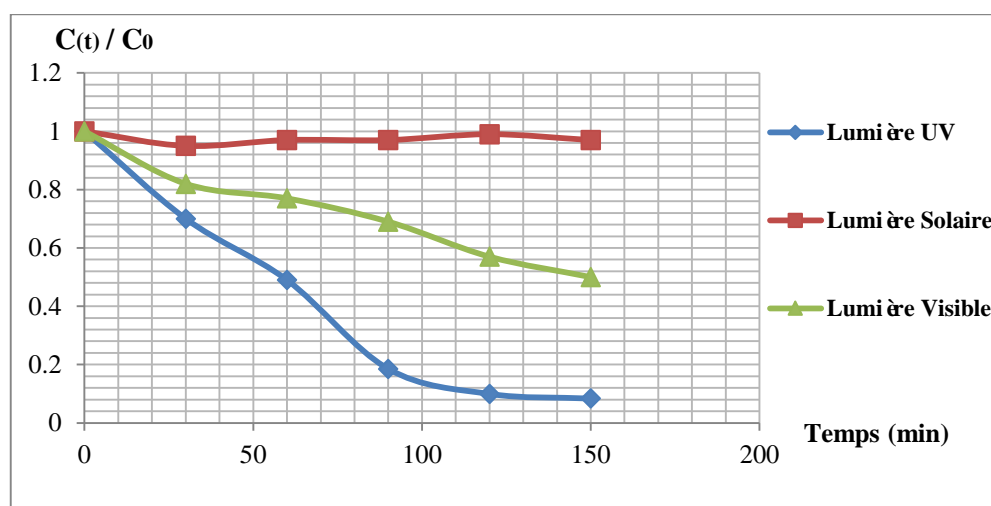
**Figure IV.4.** Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ibuprofène par spectrophotométrie UV-vis

#### IV.4. Facteurs influençant la photodégradation de l'ibuprofène

Divers facteurs peuvent influencer la réaction de dégradation photocatalytique en présence d'un système catalytique à base de  $\text{TiO}_2$ . Vu le temps imparti, nous nous sommes contentés d'examiner l'effet de la source de lumière, la concentration initiale du polluant, le dosage de  $\text{TiO}_2$  (ou densité catalytique) et enfin le dopage avec des cations.

##### IV.4.1. Effet de l'énergie lumineuse (UV, visible, solaire)

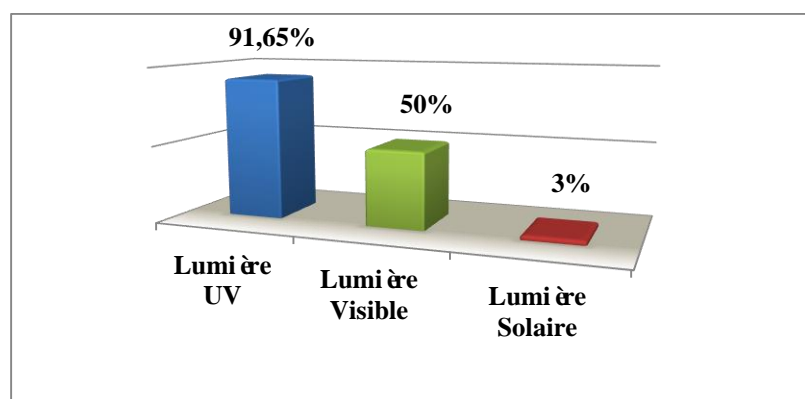
Sachant le phénomène de la photocatalyse ne peut avoir lieu qu'en présence d'une énergie lumineuse, l'effet du type d'irradiation sur l'activation du système catalytique est très important à déterminer. Nous avons réalisé pour cela des manipulations avec différentes sources de lumière en gardant les mêmes conditions opératoires : Une concentration initiale d'ibuprofène de 9 mg/L, une dose de  $\text{TiO}_2$  déposée sur une lame de verre de 12 mg/L, une température de  $20 \pm 1$  °C, un pH égal à 6 et une agitation modérée. Le temps de traitement : est fixé à 180min. les différentes sources lumineuses sont une ampoule UV (9 Watt), une ampoule visible et la lumière du soleil (entre 11h et 14 h). Les résultats des concentrations finales exprimés par rapport à la concentration initiale sont illustrés sur la **Figure IV.5** qui montre que la cinétique de la dégradation de l'ibuprofène est plus accélérée dans le domaine des radiations UV que dans le domaine visible. Aussi, on constate bien que la lumière solaire ne donne presque aucun effet cinétique à la dégradation et donc au bon rendement catalytique.



**Figure IV.5.** Cinétique de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV, visible et solaire

En termes de rendements de dégradation représentés sur la **Figure IV.6**, on voit clairement qu'en présence de la lampe UV, un rendement d'élimination de l'ibuprofène de 91,64% est

atteint dans les conditions opératoires choisies. Ceci est dû à la grande activité de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation de vacuum UV (198 nm) émise par la lampe. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres études relatives à la photodégradation de molécules médicamenteuses avec des systèmes catalytiques à base de  $\text{TiO}_2$  [62]. En présence de la lampe visible, le rendement d'élimination du polluant n'est que de 50% confirmant que notre catalyseur est plus actif sous irradiations UV que visibles. Enfin, dans les conditions sélectionnées, l'énergie solaire a un effet très faible sur le phénomène en question avec un rendement de 3%.



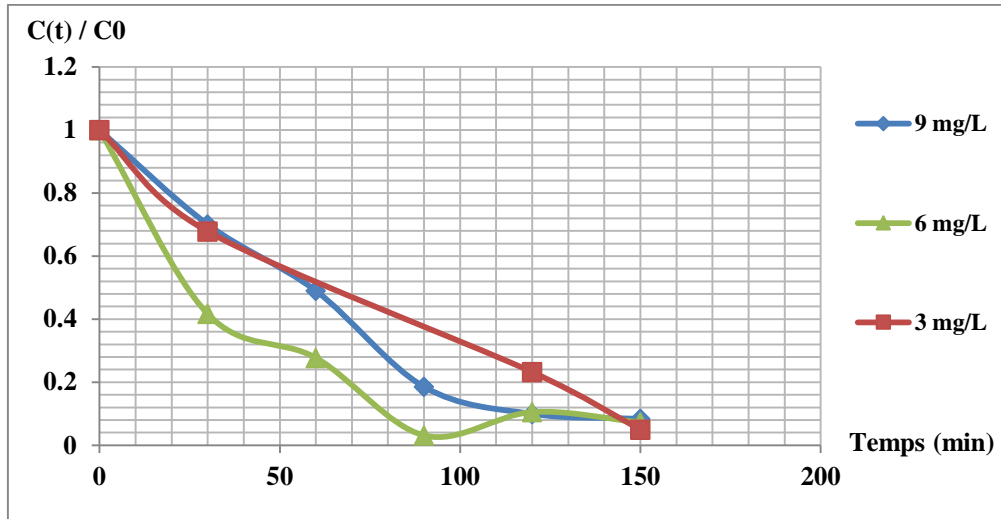
**Figure IV.6.** Rendement de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV, visible et solaire

#### IV.4.2. Effet de la concentration initiale du polluant

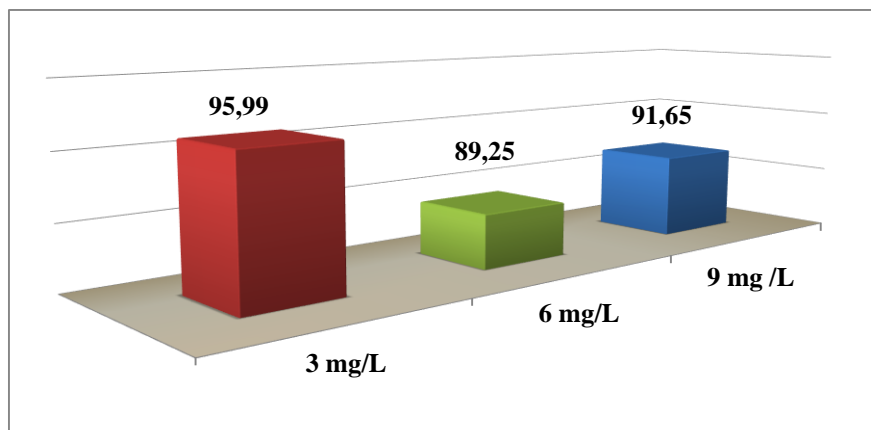
Trois manipulations sont élaborées dans les mêmes conditions opératoires sous irradiations lumineuses UV (pH = 6, agitation modérée, temps de traitement = 180 min, température =  $20 \pm 1$  °C). La plaque de verre supporte 12 mg de  $\text{TiO}_2$  déposé selon le protocole défini antérieurement. Les concentrations de la molécule médicamenteuse sont de 3, 6 et 9 mg/L.

Les résultats des analyses sont présentés sous forme des graphes donnant  $C(t)/C_0 = f(t)$  (**Figure IV.7**) et les rendements d'élimination (**Figure IV.8**).

On voit bien que pour les trois concentrations choisies, la concentration initiale diminue de manière identique notamment pour 6 et 9 mg/L. On constate également, sans aucune explication, que la cinétique d'abattement de l'ibuprofène est plus rapide pour la concentration initiale de 6 mg/L ; un rendement d'élimination élevé (~ 90%) est dans ce cas atteint après seulement 90 min d'exposition de la solution aux radiations UV. A la fin du traitement, les rendements de dégradation du polluant sont de 95,99 ; 91,65 ; et 89,25% pour 3, 9 et 6 mg/L, respectivement. On peut dire que pour la concentration initiale faible, la photodégradation de l'ibuprofène est élevée ce qui permet de déduire qu'aucune opacité n'est présente dans ce cas qui empêcherait les radiations lumineuses d'atteindre les particules du catalyseur.



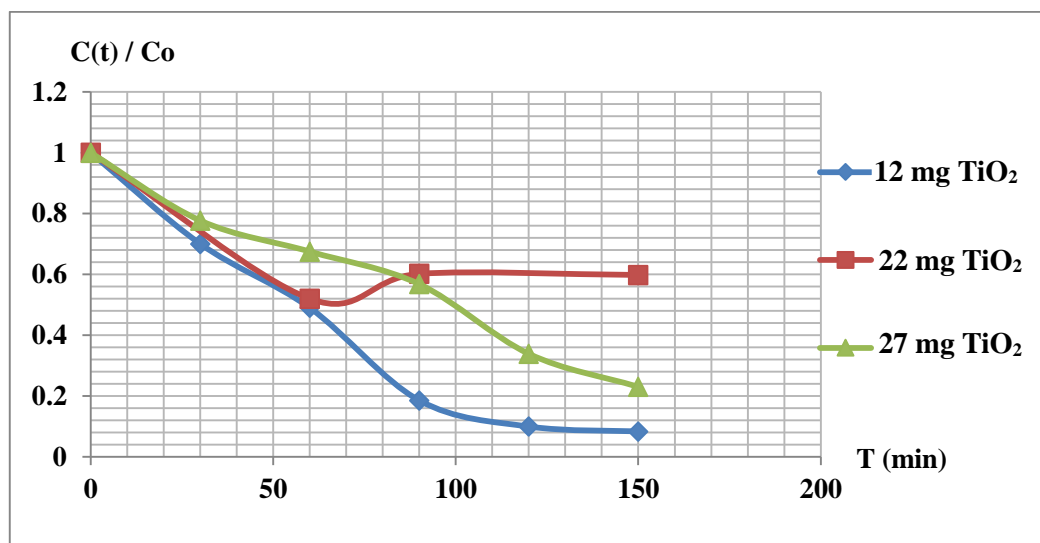
**Figure IV.7.** Cinétique de dégradation de l'ibuprofène en présence de  $\text{TiO}_2$  supporté sur du verre pour différentes concentrations initiales



**Figure IV.8.** Rendement de dégradation de l'ibuprofène en présence de  $\text{TiO}_2$  supporté pour différentes concentrations initiales

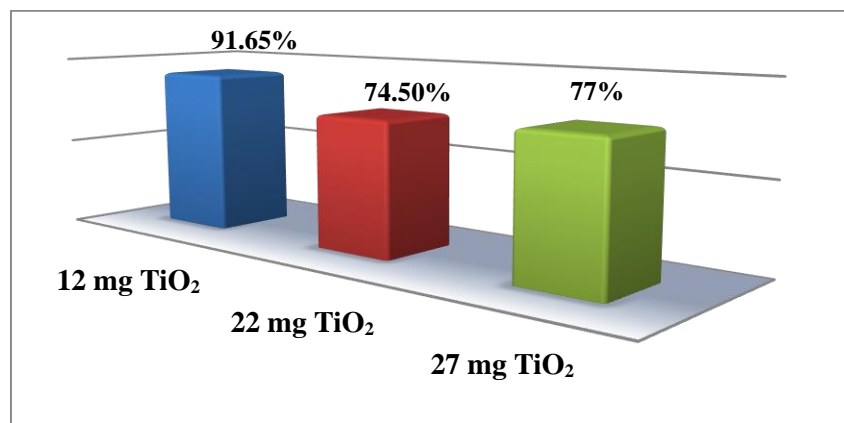
#### IV.4.3. Effet de la quantité de catalyseur déposé

La quantité de  $\text{TiO}_2$  influence-t-elle la cinétique de dégradation du polluant ? Si oui, peut-on connaître la dose optimale de catalyseur ? Dans cette perspective, des quantités de  $\text{TiO}_2$  de 12, 22 et 27 mg, sont soigneusement déposés sur des plaques de verre de  $5 \text{ cm}^2$  chacune (préalablement recouvertes de silicone). Ces systèmes catalytiques sont placés successivement dans le réacteur batch dans les conditions opératoires similaires à celles des premiers essais. La concentration initiale du polluant est prise égale à 9 mg/L. Les résultats de l'analyse des différentes concentrations résiduelles de l'ibuprofène sont illustrés sur la **Figure IV.9**.



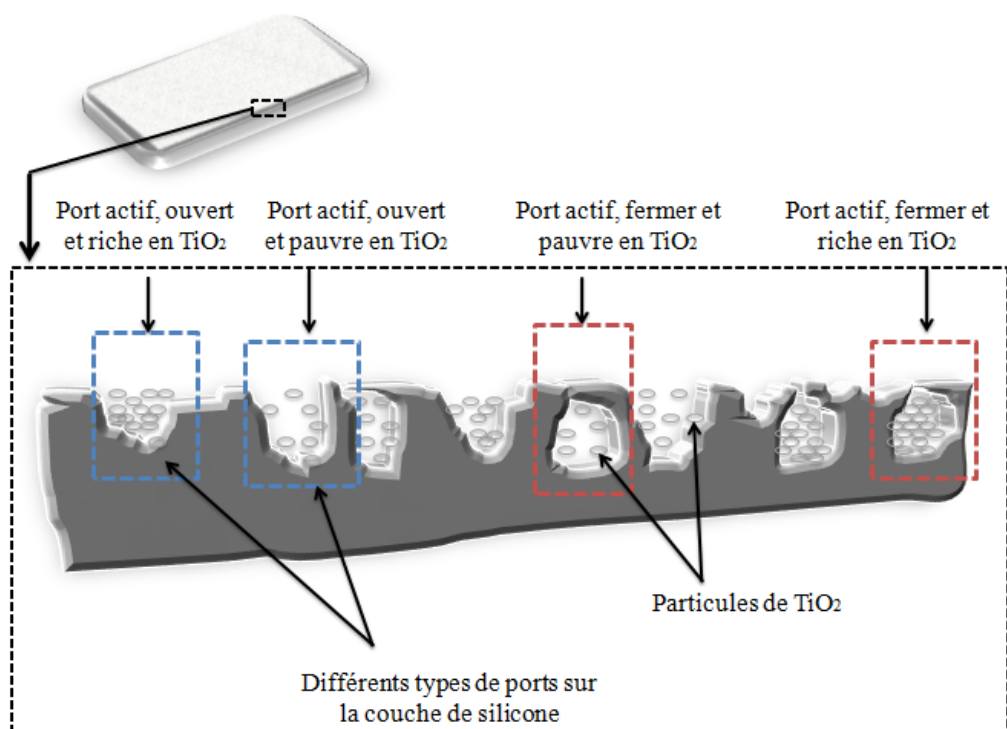
**Figure IV.9.** Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en fonction de la quantité de TiO<sub>2</sub> déposée sur du verre

Dans les premières 60 min, on remarque que la cinétique de dégradation de la molécule est assez rapide et admet presque la même allure pour les trois doses testées. Au delà de ce temps, on constate de légères fluctuations pour la cinétique correspondant à 22 mg de TiO<sub>2</sub> alors que pour les deux autres, l'abattement se poursuit avec une vitesse plus rapide pour la masse de catalyseur de 12 mg. On peut donc dire que les grandes doses de TiO<sub>2</sub> ne favorisent pas forcément la dégradation du polluant. A partir de ces observations, on déduit que la quantité optimale de TiO<sub>2</sub> déposée sur la lame de verre correspond à 12 mg/5 cm<sup>2</sup> ce qui assure une densité catalytique de 24 g/m<sup>2</sup>, valeur légèrement supérieure à celle du système catalytique TiO<sub>2</sub>/cellulose (16,5 g/m<sup>2</sup>) ayant fait l'objet d'études antérieures sur la dégradation photocatalytique de polluants organiques [29] [63]. En effet, ces études ont permis de obtenir des rendements satisfaisants pour l'élimination d'un produit pharmaceutique, le paracétamol et d'un colorant textile, l'Ecarlate Solophényl BNLE. Dans ce projet, le rendement obtenu avec cette densité catalytique optimale est de 91,65% alors que pour les deux autres doses, les rendements sont seulement de l'ordre de 75% (**Figure IV.10**).



**Figure IV.10.** Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en fonction de la dose du catalyseur TiO<sub>2</sub>

Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de pores actifs ouverts et fermés sur la couche de silicone et qui peuvent être riches ou pauvres en particules catalytiques (**Figure IV.11**). Les particules encerclées dans les pores fermés sont considérées comme perdues et empêchent alors la formation de radicaux hydroxyles °OH responsables de la dégradation de la molécule organique. Ceci ne peut avoir lieu que lorsque la charge catalytique (particules de TiO<sub>2</sub>) est trop grande par rapport à la surface offerte. Ce phénomène est l'un des inconvénients de cette technique qu'on pourrait éliminer dans des études ultérieures.



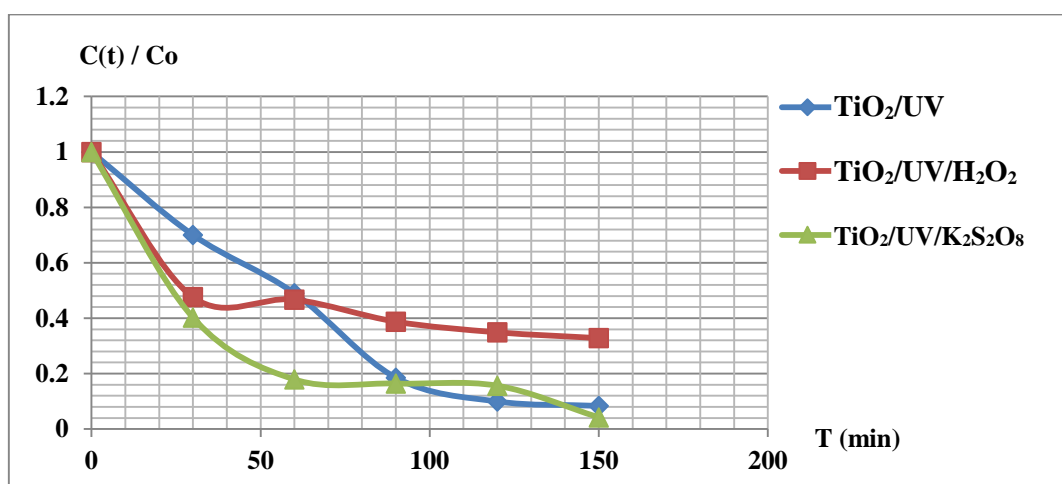
**Figure IV.11.** Différents types de pores présents sur la couche de silicone

#### IV.4.4. Effets des accepteurs d'électrons sur la photodégradation de l'ibuprofène

L'addition d'agents oxydants qui pourraient réduire le phénomène de la recombinaison trou/e<sup>-</sup> est l'une des méthodes utilisées dans de tels procédés afin de diminuer la perte énergétique et augmenter la performance du système catalytique. Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et le persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) sont des exemples de ces oxydants longtemps utilisés à des fins d'amélioration des réactions de photodégradation de polluants organiques.

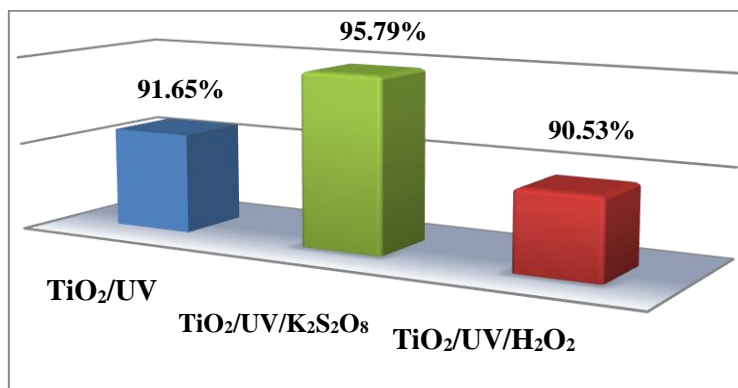
Ainsi, des manipulations sont élaborées en présence 8 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) et K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (98%). Les conditions opératoires des essais sont les suivantes : concentration initiale de polluant: 9 mg/L, densité catalytique: 24 g/m<sup>2</sup>, pH de la solution : 6±0,1, T : 20 ±1 °C, agitation magnétique : modérée, temps de traitement : 4h.

On présente les résultats de la cinétique de dégradation sous forme de concentrations résiduelles en fonction du temps et de rendements de dégradation. Pendant la première phase du traitement (1 h de traitement), on observe une cinétique rapide d'abattement du polluant en présence des deux oxydants (**Figure IV.12**) ; au-delà, ces cinétiques sont ralenties avec établissement de plateaux indiquant un phénomène de saturation du catalyseur. Par ailleurs, si on poursuit le traitement jusqu'à 150 min, on voit que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet moindre sur le rendement de dégradation (**Figure IV.13**); en effet, on enregistre des rendements de 90,53 et 91,65% en présence et en absence de cet oxydant.



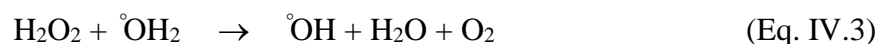
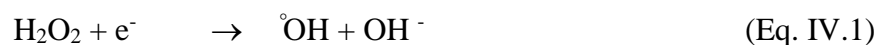
**Figure IV.12.** Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxydants





**Figure IV.13.** Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxydants

L'ajout des deux oxydants accélère la dégradation du polluant surtout durant les soixante premières minutes d'irradiation. Le peroxyde d'hydrogène augmente la photodégradation du composé organique par réaction photoassistée à cause de son puissant pouvoir oxydant et son caractère de dissociation en radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$ . Cela peut être expliqué par trois voies :



Par contre le radical anion sulfate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  qui possède aussi un grand pouvoir oxydant génère un taux de radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  très élevé par réaction avec l'eau, en plus des électrons photogénérés selon le mécanisme suivant :

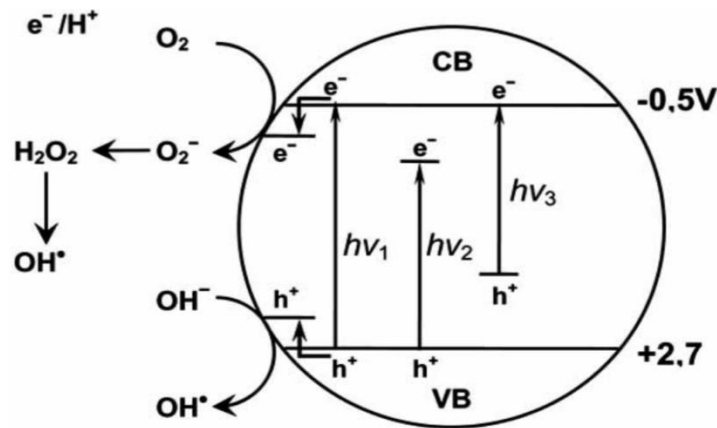


A la fin des expériences, on atteint un rendement réactionnel de 95,79% par addition de persulfate de potassium, considéré comme un très bon rendement de photodégradation de l'ibuprofène.

#### IV.4.5. Effets du dopage du semi-conducteur

L'utilisation du dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments ou en le combinant avec des matériaux différents. Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui permettrait par exemple d'utiliser le rayonnement solaire comme

source de radiation [59] et d'autres pour inhiber la recombinaison des paires  $e^-_{bc}/h^+_{bv}$  [60], les réactions de la recombinaison sont :



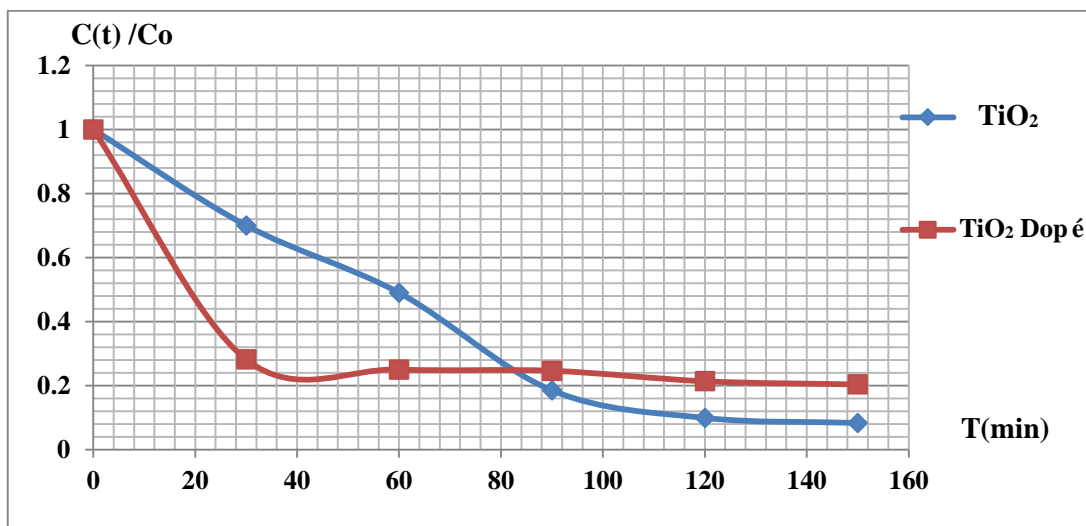
**Figure IV.13.** Mécanisme de  $\text{TiO}_2$  catalytique :  $h\nu_1$  :  $\text{TiO}_2$  pure,  $h\nu_2$  : metal-doped  $\text{TiO}_2$  et  $h\nu_3$  : non-metal doped  $\text{TiO}_2$  [61]

Le point distinctif dans cette étude est de comparer un rendement de dégradation d'un catalyseur pur avec un autre dopé afin de tester l'effet de dopage sur l'activité photocatalytique. On a donc réalisé deux manipulations identiques dans les conditions opératoires où la concentration du polluant est de 9 mg/L, le pH de la solution de  $6,5 \pm 0,1$ , la Température de  $20 \pm 1$  °C et l'agitation magnétique maintenue modérée. Le d'exposition à la lampe UV est fixé à 3h. Les deux semi-conducteurs, dopé (P- $\text{TiO}_2$ ) et non-dopé ( $\text{TiO}_2$ ) sont alors déposés sur deux lames de verre selon le protocole suivant:

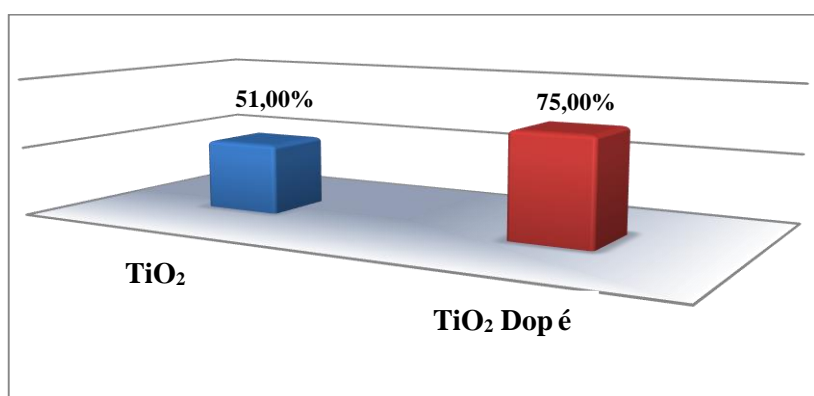
Du  $\text{TiO}_2$  est modifié avec de l'acide phosphorique selon la procédure suivante :

- Ajouter 12,6 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) à 350 ml d'eau distillée.
- Mélanger la solution obtenue avec 500 g de  $\text{TiO}_2$  en poudre;
- laisser sécher puis déposer le P- $\text{TiO}_2$  sur la couche de verre (voir technique de dépôt).
- Calciner le catalyseur déposé sur du verre pendant 8h [58]

La méthode de dépôt de catalyseur sur les lames de verre possède une erreur de masse de catalyseur de 2 mg /5m<sup>2</sup> de lame de verre. Les résultats des analyses sont présentés sous forme de concentrations résiduelles d'ibuprofène (**Figure IV.14**) et de rendements de dégradation (**Figure IV.15**).



**Figure. IV.14.** Cinétiques de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxyde de titane dopé



**Figure IV.15.** Rendement de photodégradation de l'ibuprofène en présence d'oxyde de titane dopé pour un temps de traitement de 60 min

Le catalyseur dopé permet une vitesse de dégradation plus élevée que lorsqu'il est utilisé à l'état pur et ce pendant les premières soixante minutes. Au-delà la cinétique se en donnant un rendement d'élimination légèrement plus faible en présence de TiO<sub>2</sub> non-dopé. Ces résultats signifient que pour un temps d'exposition aux radiations UV ne dépassant 1 h, on note un grand effet du dopage sur les réactions de photodégradation, l'effet de molécule de phosphore et de inhiber la recombinaison des paire  $e^-_{bc} / h^+_{bv}$ , alors, si une grande quantité de phosphore a été combiner avec le TiO<sub>2</sub>, donc les réactions (Eq. IV.6 et Eq. IV.7) deviennent prédominantes c'est-à-dire, elle ne laisse pas le temps pour la formation des radicaux hydroxyles, alors, on obtient une diminution de l'activité photocatalytique.

---

Le rendement de dégradation avec d'autres éléments, comme des métaux nobles (Argent, platine, ...) aurait peut-être été meilleur. Ceci ferait l'objet de projets futurs.

#### **IV.5. Conclusion**

A l'issue de ce travail expérimental qui à notre sens, aurait pu être meilleur, nous pouvons dire qu'on est parvenu à synthétiser un catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  supporté sur des lames de verre par l'intermédiaire de la silicone. Avec ce système catalytique, la dégradation de l'ibuprofène, choisi comme molécule modèle représentant les effluents chargés en produits pharmaceutiques, a eu lieu avec des rendements d'élimination très intéressants. En effet, un rendement de 95,79% est atteint en additionnant à la solution contaminée 8 mM de persulfate de potassium. Par ailleurs, le potassium ajouté en tant qu'élément dopant n'a pas amélioré le procédé de photodégradation de façon satisfaisante ; il peut donc être substitué par d'autres éléments plus efficaces.

Enfin, nous pouvons dire qu'à cause du temps qui nous était imparti, la présente étude aurait pu être complétée par l'évaluation de l'effet d'autres paramètres opératoires comme le pH de la solution, la température du milieu, etc. et même examiner l'effet d'autres matériaux susceptibles de supporter le  $\text{TiO}_2$  pour l'utiliser en tant que photocatalyseur performant.

---

---

# Conclusion g é n é r a l e

---

---

---

## Conclusion générale

La détermination des conditions opératoires optimales pour la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène, polluant d'origine pharmaceutique et le test d'une nouvelle technique de dépôt du catalyseur  $\text{TiO}_2$ , constituent les principaux objectifs de la présente étude. Les résultats de ce travail sont satisfaisants et auraient pu être meilleurs si on n'a pas été confronté aux différents problèmes et difficultés liés à la crise sanitaire de la COVID-19 qui a frappé le monde de plein fouet.

Au cours de ce travail, on est parvenu à établir une méthode pour déposer le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  par la silicone à chaud sur des couches de verre. Cette technique a comme avantages la simplicité d'opération et la reproductibilité des tests ; elle admet en revanche des limites liées à l'obtention de surfaces plus ou moins rugueuses, induisant des problèmes d'immersion des particules de catalyseur au fond de la couche ce qui conduit à un déséquilibre d'homogénéité de dispersion de  $\text{TiO}_2$ .

A l'issue de ce projet traitant de l'étude de la dégradation photocatalytique du polluant organique, l'ibuprofène, sélectionné comme molécule modèle, plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- L'analyse de l'ibuprofène par spectrophotométrie UV-vis a permis d'établir un étalonnage dans l'intervalle de travail (2-10 mg/L) à une longueur d'onde d'absorption maximale de 198 nm ;
- La dégradation photocatalytique du polluant est plus efficace sous irradiation UV que visible et solaire car la photactivité de  $\text{TiO}_2$  est plus intense dans l'UV ;
- Les grandes doses de  $\text{TiO}_2$  ne favorisent pas forcément la dégradation du polluant ; une **densité catalytique équivalente à 24 g/m<sup>2</sup>** s'est révélée optimale pour les conditions opératoires choisies dans la présente étude.
- L'efficacité de la dégradation augmente avec la diminution de la concentration en polluant ; en effet, le meilleur rendement, **95,99%** est obtenu pour une concentration de 3 mg/L.

La présence de l'oxydant persulfate de potassium  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  augmente considérablement la vitesse de la réaction de dégradation de l'ibuprofène surtout au début du traitement. Ceci confirme le rôle joué par les groupements  $\bullet\text{OH}$  générés au cours de la réaction photocatalytique.

---

---

# **R é f é r e n c e s B i b l i o g r a p h i q u e s**

---

---

## Chapitre 1

- [1] F. Weber, der Beek T., Bergmann A., Carius A., Silke Hickmann G.C., Ebert I., Hein H., Rose J., Koch-Jugl J., Stolzenberg H-C.,. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement– Perspective à l'échelle mondiale, présence, effets et action concertée potentielle au titre de la SAICM.
- [2] Ambuludi S.L., 2012. Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Université Paris-Est, France.
- [3] Vicens Q., 2002. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- [4] Bé ézin B, Dellamonica. Antibiotique en pratique clinique, 2<sup>ème</sup> Edition, ISBN 2225-85691-5.
- [5] - D. Yala, A. S. Merad, D. Mohamedi, et M. N. Ouar Korich, « Classification et mode d'action des antibiotiques », Médecine Maghreb, vol. 91, no 1, 2001.
- [6] - **NUROFEN** (<https://www.nurofen.fr>). (22-03-2020/18 :50). © 2019 Reckitt Benckiser Healthcare. Consulter l'adresse URL: <https://www.nurofen.fr/a-propos-de-nurofen/principe>
- [7] - **SVTLYCEEDEVIEENNE.COM**. Consulter l'adresse URL (21-03-2020) : [[https://svtlyceedevenne.com/terminale-s-bac-2020/theme-3-a-corps-et-sante/chapitre-1-la-reaction-inflammatoire-un-exemple-de-reponse-innee/?fbclid=IwAR01bDR7agIM76O4g3GU4Ki4LApzmQeAUqFP\\_rnOV3ZZIwLPYeZq7uJ75eo](https://svtlyceedevenne.com/terminale-s-bac-2020/theme-3-a-corps-et-sante/chapitre-1-la-reaction-inflammatoire-un-exemple-de-reponse-innee/?fbclid=IwAR01bDR7agIM76O4g3GU4Ki4LApzmQeAUqFP_rnOV3ZZIwLPYeZq7uJ75eo)]
- [8] - Homem V., Santos L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. Journal of environmental management 92:2304-2347.
- [9] Chocat B., 2014. Nos médicaments peuvent-ils être dangereux ? » LGCIE – INSA Lyon, France.
- [10] - COLLETTE-BREGAND M. Alice JAMES, Catherine MUNSHY Gilles BOCQUENÉ, (Janvier 2009) Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques Etat des lieux et perspectives. Direction Centre de Nantes. Département Biogéochimie et Ecotoxicologie. Cellule ARC Analyse des Risques Chimiques en milieu marin.



- 
- [11] Raphael H., 2006. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Université Claude Bernard - Lyon I, Français.
- [12] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22 (4), 535–564.
- [13] Dia O., Drogui P., Dubé R., Buelna G., 2016. Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - Revue de littérature. *Revue des Sciences de l'Eau*, 29 (1), 63–89.
- [14] - Salomé B. Axelle B. Joris C. Victor R. Elise V. (2017). Cavitation Acoustique et Mécanique. OLYPIADES DE PHYSIQUE, Lycée FABRET. France. Consulter l'adresse suivante : [https://odpf.org/images/archives\\_docs/24eme/memoires/EquipeP/memoire.pdf](https://odpf.org/images/archives_docs/24eme/memoires/EquipeP/memoire.pdf)
- [15] Karrou O.E., 2015. Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ). Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie.
- [16] Chebli D., 2012. Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France.
- [17] - Lin heng. zhang hui. (2015). Treatment of organic pollutants using Electro - Fenton and Electro - Fenton like Process in aqueous solution. Department of environment engineering wuhan university- wuhan. 430097. China
- [18] - Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT: 2012LYO10316ff. tel-00876027ff
- [19] – Togola. A, Amalric. L, Bristeau S. (2008) - Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-55578-FR, 51 p., 16 ill., 3 annexes.
- [20] - L. Yang, E. Y. Liya, et M. B. Ray, « Dégradation of paracetamol in aqueous solutions by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis », *Water Res.*, vol. 42, no 13, p. 3480–3488, 2008.
- [21] - C. A. Aguilar, C. Montalvo, J. G. Ceron, et E. Moctezuma, « Photocatalytic degradation of acetaminophen », *Int. J. Environ. Res.*, vol. 5, no 4, p. 1071–1078, 2011.

- 
- [22] - E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, et C. Montalvo, «Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism », J. Hazard. Mater., vol. 243, p. 130–138, 2012.
- [23] - P. Calza et al , «Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions », Appl. Catal. B Environ., vol. 67, no 3, p. 197–205, 2006.
- [24] - M éana HADDOU. (2010). D égradation de d ériv és de l'acide benzo ïque par les proc éds d'oxydation avanc ée en phase homog ène et h érog ène : proc éds Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Universit éToulouse III - Paul Sabatier. 05/02/2010.

## Chapitre 2

- [25] - Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la d égradation 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). Autre. Universit éClaude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT: 2012LYO10316ff. tel-00876027ff
- [26] - Consulter l'adresse URL le 07/03/2020 :  
[http://ebiblio.univmosta.dz/bitstream/handle/123456789/12001/Memoire\\_Bendehiba%20finale%2020199-.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://ebiblio.univmosta.dz/bitstream/handle/123456789/12001/Memoire_Bendehiba%20finale%2020199-.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [27] - Guillaume VINCENT, 2008. Proc é d' élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs . INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
- [28] <file:///C:/Users/DELL%20PC/Downloads/Memoire%20Final-2017.pdf>
- [29] - Hkimi Sara.2019. D égradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux, Universit éde Badji Mokhtar Annaba, Alg érie.
- [30] - Nassima LAID. 2010. D égradation photocatalytique Du mordant bleu 13 En milieu h érog ène, universit émentouri-Constantine. Alg érie.
- [31] - Sylvia Matzen. 2017, Techniques de d ép ôt de couches minces. Universit éParis-Sud / CNRS
- [32] –A. Mennad. 2015. Les techniques de d ép ôt de couches minces et leurs applications Centre de D éveloppement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria
- [33] – Aim é Guillet, Les d ép ôts Chimiques en Phase Vapeur (CVD). Consulter le 10/03/2020 sur l'adresse URL : <https://slideplayer.fr/slide/3011924/>

- 
- [34] – Alain Marty. 2014. Introduction for PECVD plasma enhanced chemical vapor deposition. National Formosa University. Consulter le : 22/03/2020, sur l'adresse URL : <https://www.slideserve.com/alain/introduction-for-pecvd-plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition>
- [35] - Malak Talbi, Mohamed Amin El-Aguech, Sahar Jedidi. 2017. Projet L'évaporation Thermique Université de Sousse ; Consulter le : 10/03/2020, sur l'adresse URL : <https://www.slideshare.net/MalekTalbi/evaporation-thermique>
- [36] - Études des propriétés mécaniques de matériaux métalliques en couches minces - Scientific Figure on Research Gate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/8-Schema-de-principe-du-depot-par-evaporation-par-arc-electrique\\_fig8\\_276974793](https://www.researchgate.net/figure/8-Schema-de-principe-du-depot-par-evaporation-par-arc-electrique_fig8_276974793) [accessed 9, avril, 2020]
- [37] - Synthesis and densification of B-C ceramics by spark plasma sintering - Scientific Figure on Research Gate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-Halide-Laser-CVD-apparatus\\_fig1\\_292529642](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-Halide-Laser-CVD-apparatus_fig1_292529642) [accessed 29 Avril, 2020]

### Chapitre 3

- [38] - INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Ibuprofène, DRC-11-118962-11078A, 56 p.
- [39] - Ambuludi S.L., 2012. Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Université Paris-Est, France
- [40] - [G.GOMEZ](#), 2019. ABCDaire de chimie organique. Académie de Montpellier. Consulté le 10-04-2020, URL : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQUE.htm>
- [41] - AZoM, 2019. Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Récupéré le 10 mars 2020, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>.
- [42] - Jargot D., B. La Rocca, S. Malard, S. Robert, P. Serre, A. Simonnard, M. Reynier, M. Ricaud et O. Witschger, 2013. Dioxyde de titane -Fiche toxicologique n°291 - Edition : 2013, consulté le 26-03-2020, URL [www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox).
- [43] - Anthony J., R. Bideaux, K. Bladh, 2001. Mineral Data Publishing (Anatase-Rutile-Brookite), in Handbook of Mineralogy (Version 1),

- 
- [44] - Esch T., I. Gadaczek, and T. Bredow, 2014. Surface structures and thermodynamics of low index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study,” Appl. Surf. Sci., vol. 288, pp. 275–287.
- [45] - Magne C., S. Cassaignon, G. Lancel, and T. Pauport é 2011. Brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticle films for dye-sensitized solar cells, ChemPhysChem, vol. 12, pp. 2467–2467.
- [46] - Pu P., 2012. Étude électrochimique et photo-électrochimique des modes de conduction dans les films de TiO<sub>2</sub> nanostructurés,” Thèse de l'Université Degti Studi di Trento.
- [47] - Deer W.A., R. A. Howie, J. Zussman, 1962. Rock-forming minerals, Ouvrage, Édition Wiley: New York.
- [48] – Yann.2018. Comment doser une solution par étalonnage ?, consulter le 6/03/2020, sur l’adresse URL : <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/themes-generaux/dosage-etalonnage.html>
- [49] – Yann, 2018. Tout savoir sur le spectre Ultraviolet-Visible. Consulter le 6/03/2020, sur l’adresse URL : <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/la-spectroscopie/spectrometrie-ultraviolet-visible.html>
- [50] - Méana HADDOU, 2010. D égradation de d ériv és de l'acide benzo ïque par les proc éd és d'oxydation avanc ée en phase homog ène et h érog ène : proc éd és Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Université Toulouse III - Paul Sabatier. France.
- [51] – Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la d égradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradi és par des photons de lumi ère naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT: 2012LYO10316ff. tel-00876027ff
- [52] – Ayoub BENSARKHRIA, 2016. Chromatographie Liquide haute performance (HPLC). Consulter le 30/03/2020 sur l’adresse URL : <https://www.analyticaltoxicology.com/chromatographie-liquide-haute-performance-hplc/>
- [53] - Sarantopoulos, Christos. 2007. Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> prépar és par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux. *PhD*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [54] - Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER, 2014. La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Centre de Recherches de l’Industrie Belge de la Céramique.
- [55] - Jacky RUSTE, 2013. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Consulter le 30/03/2020 sur l’adresse URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/> 19 55

---

[56] – Consultation de l'adresse URL le 20/03/2020 :  
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie\\_%C3%A9lectronique\\_%C3%A0\\_balayage\\_2056](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage_2056)

#### Chapitre 4

- [57] - AzoOptique. Applications of Ultra-Violet LEDs and Safety Considerations. Consulté le 10-09-2020 sur: <https://www.azooptics.com>
- [58] - Qin X., Jing L., Tian G., Qu Y., Feng Y. (2009) Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and its mechanisms. J. Hazard. Mater. 172, 1168–1174.
- [59] - Haddou M., 2010 Dégénération de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010. France.
- [60] - Guy Y.C.C. Oxydation photocatalytique des composés volatils (COV) 14/08/00. Consulté le 20-09-2020 sur: <https://www.google.com/amp/s/sliderplayer.fr/amp/1491456>.
- [61] - Adriana Zeleska. 2008. Doped - TiO<sub>2</sub> (a review). Department of chemical technology, Gdansk University of technology, Poland. 10.2174/187221208786306289.
- [62] - Rouibah Ikram. 2017. Dégénération photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BENLE – Utilisation du TiO<sub>2</sub> supporté sur papier cellulosique. Université de Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [63] - Bokhimi X., A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, 2001. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26, 1279.
- [64] - D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemoller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater Treatment. Springer-Verlag . Berlin. Heidelberg 2013.
- [65] - INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Ibuprofène, DRC-11-118962-1107 (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

---





---

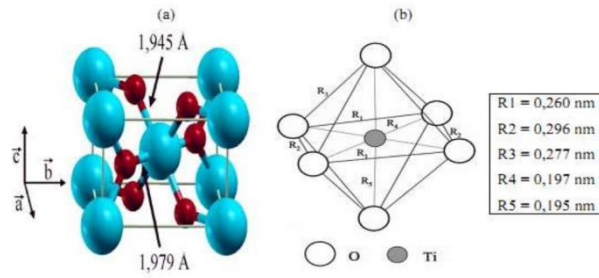
# **Annexe**

---

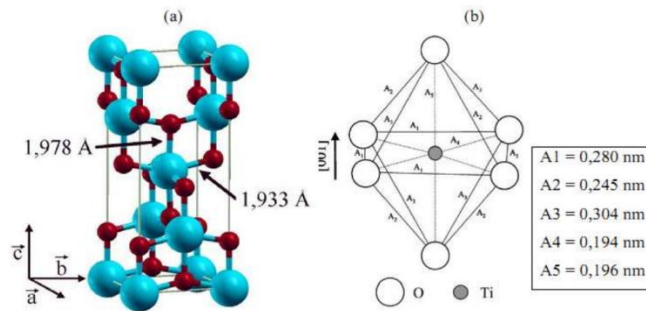
---

**Tableau A1. Etiquette de sécurité de PA l'ibuprofène [40]**

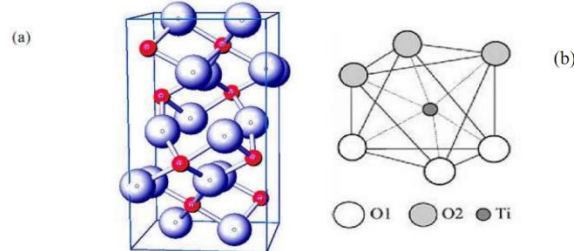
Consommation de l'Ibuprofène Médicaments	<b>R 22</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nocif en cas d'ingestion</li> </ul>
	<b>R 63</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant</li> </ul>
l'Ibuprofène Principe actif	<b>S 36</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Porter un vêtement de protection approprié</li> </ul>
	<b>S 37</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Porter des gants appropriés</li> </ul>
	<b>S 45</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)</li> </ul>



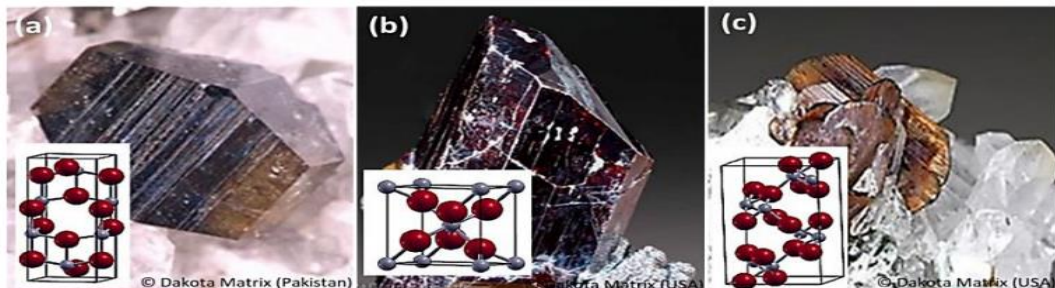
**Figure A.1:** (a) Structure de la phase rutile de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [64].



**Figure A.2:** (a) Structure de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [64].



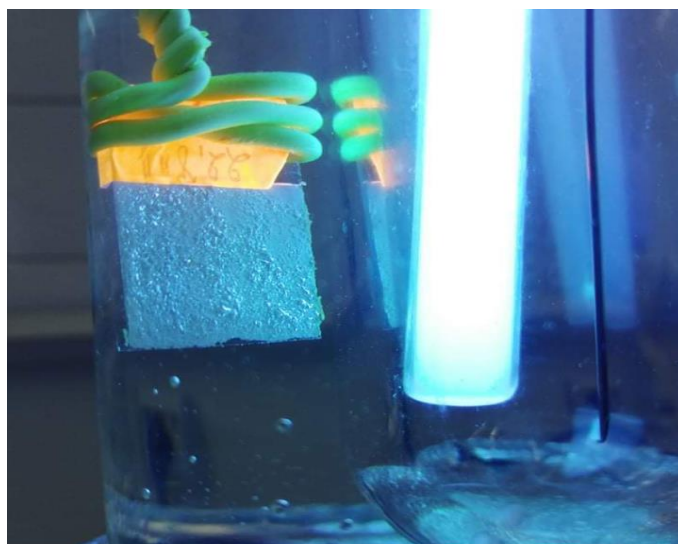
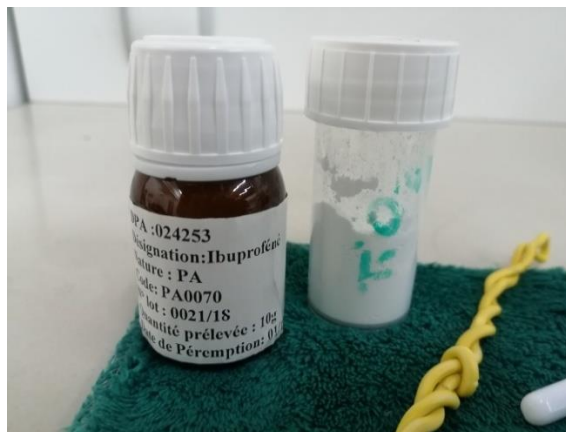
**Figure A.3:** (a) Structure de la phase brookite de  $\text{TiO}_2$ . (Ti en rouge, O en bleu) (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite. [64].



**Figure A.4 :** Polymorphes naturels de  $\text{TiO}_2$  [43] [44]



**Figure A.5 :** Produits utilisés ( $\text{TiO}_2$ , Ibuprofène), matériels et dispositif expérimental pour la dégradation de l'Ibuprofène par UV ;



**Figure A.6 :** Photos des appareils utilisés dans le travail expérimental



Balance analytique



Étuve de type memmert



Agitateur magnétique de type IKAMAG RH



Spectrophotométrie de type photoLab 6600 UV-VIS

**Figure A.7 :** Photos des appareils utilisés dans les techniques analytiques

**Figure. A.8** : Mat érielles et méthode de dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur du verre par la silicone a chaud



**Pistolet thermique de  $P= 20\text{W}$ ,  $T_{\text{max}} = 80\text{ }^\circ\text{C}$**

