

Mémoire de Master

Présenté par :

- Moussi Nawal
- Benhammouche Drifa

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyse chimique

Thème :

Elimination de l'acide acétylsalicylique par
photodégradation catalytique

Soutenu le : 03 juillet 2017

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|-----------------------|---------------------------|-----------|
| Bourouina Mustapha | chimie | Président |
| Boukeroui Abdelhammid | chimie | Examineur |
| Ait Braham Laila | chimie | Encadreur |

Remerciements

Nous remercions dieux tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons d'abord à remercier les membres de jury qui nous ont accordé leur temps pour juger notre travail.

Ensuite, nous tenons à remercier notre enseignante M. Ait Braham Laila pour avoir accepté d'être notre encadreur.

Nos remerciements vont également à nos enseignants du département chimie.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mr. Benhammouche, Mr. Moussi, Mr. Kirrami et M^{elle} Affoune.

En fin, nos remerciements s'adressent aussi à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je Dédie Ce Travail.....

A dieux le tout puissant

A ma chère mère

En témoignage de ma profonde gratitude et de mon incontestable reconnaissance, pour tous les sacrifices qu'elles me content, toute la confiance qu'elles m'accordent et tout l'amour dont elle m'entoure.

A mon cher père

Qui est le meilleur père, grâce à encouragement, et son soutien et pour son amour infini en exprimant mes gratitudes, mon profond amour.

A mes sœurs Nora, Djoubra et Kenza.

A mes frères Soufian , Zouhir , Yassin et Billal.

A mes ami(e)s.

Naval

Dédicace

A mon cher papa qui n'a pas cessé de m'encourager et m'a fourni tous les moyens nécessaires le long de mon parcours universitaire.

A ma chère mère pour son soutien et son amour.

A ma chère sœur Sarah.

A mes chers frères Mehdi et Abdellah.

A mes oncles et mes tantes.

A ma cousine Nedjima et mon cousin Messibsa.

A mes grands-parents.

A mes chers amis Fouad et Houssein.

Milles merci.

Drifa

Liste des abréviations

A : absorbance.

BC : Bande de conduction.

BG : Bande interdite.

BV : Bande de valence.

c : la vitesse de la lumière.

C0 : Concentration initiale de l'acide acétylsalicylique (mg/l).

Ce : Concentration résiduelle de l'acide acétylsalicylique à l'équilibre (mg/l).

IUPAC : Union international de chimie pure et appliquée en français.

I₀ : Intensité de la lumière incidente.

K : Constante caractéristique de l'échantillon.

L : Distance traversée par la lumière.

SC : Semi-conducteur.

T% : Le taux d'élimination.

TH : Titre hydrotimétrique.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

λ: Longueur d'onde (nm).

λ_{max}: Longueur d'onde maximale (nm).

ε : Coefficient d'extinction molaire.

%T : Transmittance.

Liste des figures

Figure I.1: la plante de saule.

Figure I.2 : la structure de l'aspirine.

Figure I.3 : structure cristallographique du rutile.

Figure I.4 : Structure cristallographique de l'anatase.

Figure I.5 : Particule élémentaire de TiO_2 .

Figure II.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible. :

Figure II.2 : Trajet optique.

Figure II.3: Balance.

Figure II.4 : pH mètre.

Figure II.5 : Cellule à photocatalyse.

Figure II.6 : Spectrophotomètre UV.

Figure II.7 : La forme du TiO_2 .

Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.9 : Détermination de la longueur d'onde maximale.

Figure II.10 : Le spectre transmittance TiO_2 commerciale.

Figure II.11 : Les spectres IR des mélanges TiO_2 , CuO (5% et 10%) et TiO_2 calciné.

Figure II.12 : Influence de la concentration sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.13: Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination en fonction de concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.14 : Influence du pH sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.15 : Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination en fonction du pH.

Figure II.16: Influence de la masse de TiO_2 sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Liste des figures

Figure II.17: Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination et rapport C/C_0 en fonction de la masse de TiO_2 .

Figure II.18: Influence de la teneur de CuO sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.19 : Influence de la force ionique sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.20 : Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination en fonction de la masse de $NaCl$.

Figure II.21: Influence de la dureté de l'eau sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Figure II.22 : Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination en fonction de $CaCO_3$.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques des phases anatase et rutile.

Tableau II.1 : Les caractéristiques physicochimiques de HCl.

Tableau II.2 : Les caractéristiques physicochimiques de NaOH.

Tableau II.3 : Les caractéristiques physicochimiques de TiO₂.

Tableau II.4: Les caractéristiques physicochimiques de l'aspirine.

Tableau II.5 : Les caractéristiques physicochimiques de NaCl.

Tableau II.6 : Les caractéristiques physicochimiques de CuO.

Tableau II.7 : Les caractéristiques physicochimiques de CaCO₃.

Tableau II.8 : Evolution de la concentration en fonction de l'absorption.

Tableau II.9 : Valeur de la longueur d'onde de la solution mère traitée par HCl et NaOH.

Tableau II.10 : Taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la concentration.

Tableau II.11 : Taux d'élimination et C/C_0 en fonction du pH.

Tableau II.12: Taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la masse de dioxyde de titane.

Tableau II.13 : Taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la masse de NaCl.

Tableau II.14 : Classement de la dureté.

Tableau II.15 : Taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la dureté de l'eau.

Introduction :

Dans sa quête de rendre sa vie meilleure et d'augmenter son espérance de vie, l'homme n'a cessé d'utiliser son talent et ses capacités intellectuelles pour fabriquer des produits et des substances chimiques lui permettant d'atteindre ce but. Malheureusement l'essor de cette industrie a engendré un problème qu'il faut gérer à savoir celui des déchets chimiques qu'il faut éliminer.

Les eaux de production industrielle pharmaceutique et textile sont régulièrement rejetées dans l'environnement sans un contrôle plus sévère. Soumises à un traitement préliminaire, ces eaux restent chargées en substance médicamenteuses et en résidus colorés qui constituent une menace pour l'écosystème.

Leur élimination représente l'un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types chimiques sont très toxiques et difficilement biodégradables.

La complexité chimique et la diversité des rejets pharmaceutiques rendent les traitements dits traditionnels inefficaces. Les procédés d'oxydation avancés sont en plein développement à l'heure actuelle pour la dégradation des molécules organiques non biodégradables. La photocatalyse hétérogène en présence des poudres semi-conductrices, s'impose progressivement comme une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. L'utilisation de cette technique conduit à la minéralisation complète de ces polluants en gaz carbonique, eau et acides minéraux à température ambiante et sous pression atmosphérique.

L'acide acétylsalicylique est l'un des réactifs utilisés pour la fabrication de l'aspirine (acide 2-acétyl benzoïque).

Nous nous sommes intéressés à l'élimination de ce réactif par photodégradation catalytique.

Notre travail est partagé en deux chapitres, le premier regroupe la synthèse bibliographique sur les rejets pharmaceutiques particulièrement l'acide acétylsalicylique qui fait l'objet de notre étude.

Le chapitre deux est partagé en deux parties :

- la partie I résume le matériel et les différentes techniques d'analyses utilisées.
- Les résultats et leur discussion sont regroupés dans la partie II.

Nous finissons ce travail par une conclusion générale et les références bibliographiques

Partie I : les rejets pharmaceutiques.

1/ Les rejets pharmaceutiques :

Parmi les nombreuses substances pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres : les médicaments. Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure. Leur élimination n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'un intérêt public[1].

1-1/L'origine des effluents liquides pharmaceutiques :

1-1-1/Les rejets d'origine domestique :

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épurations urbaines qui n'en dégradent qu'une partie.

Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés [2].

1-1-2/Les rejets des établissements de soins :

Ce sont les principaux responsables de l'accumulation des produits radio-pharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, la méthotrexate. Ils sont peu dégradés par les stations d'épurations et peuvent persister assez long temps en gardant un potentiel hautement toxique et contaminer les cours d'eau et les nappes phréatiques [2].

1-1-3/Les rejets d'élevages:

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires, les hormones et certains médicaments comme promoteur de croissance [2].

1-1-4/Les rejets d'origine industrielle :

1-1-4-1/ L'industrie chimique fine :

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réaction secondaire [2].

1-1-4-2/L'industrie pharmaceutique :

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitements des effluents [2].

2/L'acide acétylsalicylique (ou aspirine) :

2-1/Historique :

La découverte de l'aspirine nous vient d'abord de l'antiquité. En effet les hommes, depuis les temps reculés utilisaient des plantes contenant des substances présentes dans l'aspirine actuelle. Ces plantes sont le saule, le saule blanc en particulier.

Les Sumériens, les Egyptiens et puis Hippocrate utilisent le saule pour prévenir les douleurs de l'enfantement et plus tard par le révérend Edward Stone (premier homme qui a démontré scientifiquement son efficacité) pour traiter les fièvres. Il fallut attendre le XIX^e siècle pour découvrir le principe actif et les caractéristiques de la salicine.

Charles Frédéric Gerhardt, chimiste français, fut le premier à obtenir l'acide acétylsalicylique sans toutefois le reconnaître ; c'est Felix Hoffman qui découvrit la molécule et l'utilisa chez son père rhumatisant, laissa son nom à la postérité en tant que découvreur de l'aspirine.

Connu dans un premier temps pour ces propriétés antalgiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques, l'acide acétylsalicylique fut secondairement employé comme anti-thrombotique, mais son mécanisme d'action sur l'inhibition de la synthèse des prostaglandines de médecine n'est compris qu'en 1982.

Après plus de deux siècles d'évaluation chez l'homme, l'aspirine est toujours d'actualité, ce d'autant qu'il n'est pas exclu que de nouvelles indications potentielles soient envisagées [3]. La figure I.1 montre l'image de la plante de saule.



Figure I.1 :L'image de la plante de saule.

2-2/Définition :

L'aspirine est obtenue à partir de l'acide salicylique par action d'un anhydride acétique en présence de pyridine ou d'un acide fort comme catalyseur [4].

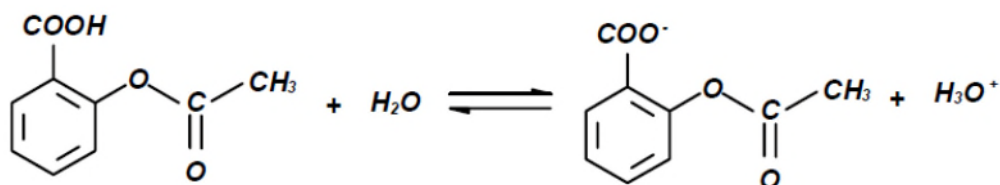
2-3/Les caractéristiques de la molécule :

L'acide acétylsalicylique porte aussi le nom d'acide 2-acétyl benzoïque pour l'IUPAC (Union International de chimie pure et appliquée en français).

L'acide acétylsalicylique se présente sous forme de cristaux blancs inodores. Sa formule chimique développée est $C_9H_8O_4$.

L'acide acétylsalicylique est un acide faible dans une solution d'eau. Il a un pka égal à 3,5.

Sa réaction de dissociation est :



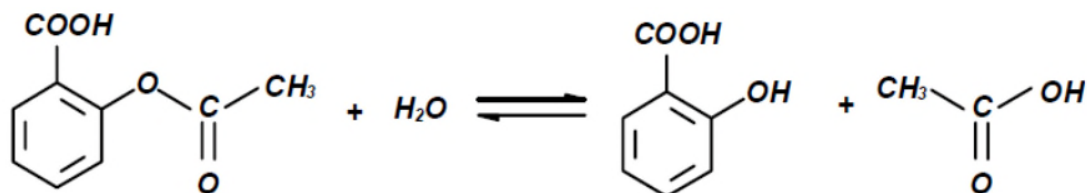
Sa masse molaire est $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cet acide pur a un taux de dissolution faible dans l'eau et son point de fusion est de 135°C .

Chapitre I : partie théorique

L'acide acétylsalicylique peut être obtenu avec une réaction (acétylisation) entre deux espèces chimiques. Ces dernières sont l'acide salicylique et l'acide acétique.

La molécule est assez instable. En effet, lorsqu'elle est en contact de l'eau ou même d'air humide, elle s'hydrolyse comme suit :



Cette molécule est composée d'un groupe carboxyle, d'un groupe ester et d'un noyau benzénique. Le groupe ester peut être facilement hydrolysé, ce qui réduit la valeur médicinale et provoque des effets secondaires sur les humains [4].

La figure I.2 montre la structure chimique de l'aspirine.

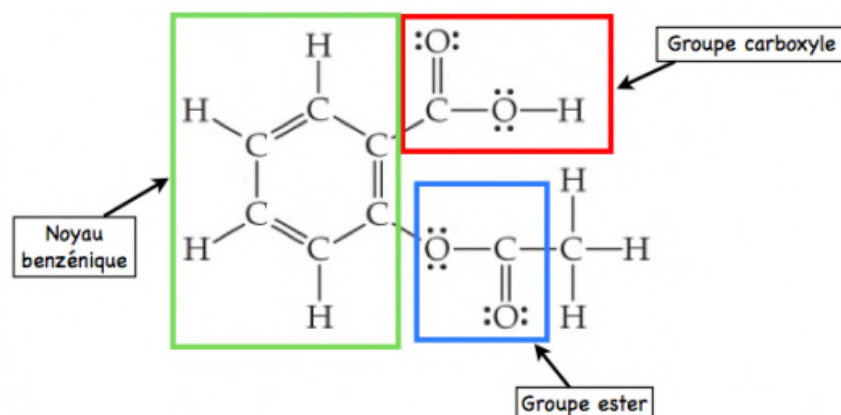


Figure I.2 : Structure chimique de l'aspirine.

2-4/Synthèse industrielle de l'aspirine :

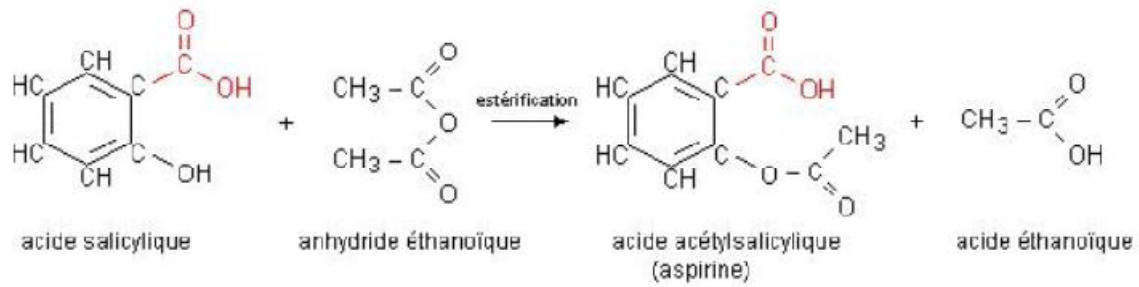
La synthèse de l'aspirine se fait à l'aide de phénol C₆H₅OH et d'acide salicylique. Dans un premier temps, on prépare l'acide salicylique et on obtient en plus de cet acide du phénate de sodium et de l'eau. L'eau va être éliminée par évaporation sous vide, quant au phénate de sodium, il est introduit dans un autoclave broyeur avec du dioxyde de carbone gazeux sous pression. Ce procédé nous permet d'obtenir du salicylate de sodium que l'on va

Chapitre I : partie théorique

acidifier par une solution d'acide sulfurique. Le salicylate de sodium se transforme donc en acide salicylique.

-Passage à l'aspirine :

L'acide salicylique est traité par l'anhydride acétique à une température voisine de 98°C , on obtient l'aspirine par une réaction d'estérification [5].



Partie II : La photocatalyse.

Les études concernant la photodégradation des substances pharmaceutiques se sont largement généralisées, la dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte .

1/Catalyse hétérogène :

La vitesse de certaines réactions chimiques augmente lorsqu'une substance étrangère, non consommée par la réaction, est ajoutée au volume réactif. En 1835, Berzélius dénomme ce phénomène (catalyse). Parfois, l'effet produit seulement une légère accélération de la réaction, nécessitant de soigneuses mesures pour la détecter. En d'autres cas, il ne semble pas y avoir de réaction chimique en l'absence de catalyseur, mais une réaction apparaît indubitablement en sa présence. C'est particulièrement évident pour quelques réactions en phase gazeuse auxquelles participent certains types de catalyseurs solides.

Les études sur la catalyse hétérogène indiquent que la réaction se déroule à la surface du catalyseur et que la compréhension du phénomène d'adsorption s'avère déterminante. On s'intéresse donc logiquement à l'interaction des réactifs éventuels avec la surface du catalyseur [6].

2/Catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [7].

3/Le rôle d'un catalyseur :

Le rôle d'un catalyseur existant sous différentes phases (habituellement solide) est de stimuler une réaction entre espèces chimiques tant en phase gazeuse qu'en solution.

Pour se faire, au moins un des réactifs doit s'adsorber chimiquement à la surface du catalyseur, mais pas trop fortement pour faciliter la réaction.

La manière dont la réaction d'une réaction catalysée varie avec les concentrations des réactifs (et éventuellement des produits) dépend sensiblement de la variation des concentrations des espèces absorbées en fonction de ces mêmes concentrations[6].

4/La photocatalyse du TiO_2 :

Fujshima et al., (1972) ont mis en évidence le phénomène de dissociation des molécules d'eau en contact d'une électrode en TiO_2 cristallin, soumise à un rayonnement UV.

Il s'est rapidement avéré que les espèces formées sur la surface de l'électrode (les radicaux hydroxyles) étaient assez réactives pour rompre les liaisons organiques. C'est ainsi que la photocatalyse (hétérogène) par le TiO_2 a été découverte et avec elle un nouveau domaine d'application : l'utilisation de TiO_2 pour la photodégradation des composés organiques présents dans l'air ou dans les eaux usées.

Le dioxyde de titane sous forme cristalline est ainsi devenu un composé d'importance capitale pour de nombreux laboratoires de recherche désirant exploiter son pouvoir photoactif, donnant ainsi naissance à bien d'autres applications telles que la production d'hydrogène, d'énergie électrique et les panneaux solaires. Enfin, ses propriétés d'anticorrosion, son faible coût de production et son innocuité supposée en font un composé très intéressant du point de vue industriel. Ainsi les années 2000 ont connu une accélération des développements industriels des couches minces de TiO_2 cristallin avec notamment la commercialisation à grande échelle de verre recouvert de TiO_2 par de grands industriels comme Varriers Pilkington [8].

5/Caractérisation de TiO_2 :

Le TiO_2 est un composé connu sous trois structures cristallographiques principales : le rutile, l'anatase et la brookite. Cependant, seules les structures rutile et anatase présentent des propriétés photocatalytiques d'intérêt [9].

Ces deux phases se cristallisent dans système quadratique selon un assemblage cristallographique différent induisant des propriétés physiques distinctes (voir tableau I.1).

Dans le rutile, les atomes d'oxygène forment un empilement hexagonal compact déformé (voir figure I.3) alors que dans l'anatase, ils s'agencent selon un empilement cubique, compact déformé (voir figure I.4). Néanmoins, dans les deux structures, les atomes de titane occupent la moitié des sites octaédriques.

Chapitre I : partie théorique

La comparaison des volumes élémentaires occupés par une maille cristalline de TiO_2 montre que la compacité de l'anatase est moindre que celle du rutile. De plus, les distances Ti-O sont plus faibles dans la phase anatase que dans la phase rutile, au contraire des liaisons Ti-Ti.

Tableau I.1 :Caractéristiques physiques des phases anatase et rutile.

| | | |
|--------------------------------------------------------|-------------------------|-------------|
| Nom | Dioxyde de titane | |
| Formule chimique | TiO_2 | |
| Masse molaire g.mol^{-1} | 79,89 | |
| Apparence | Solide blanc | |
| Phase cristalline | Anatase | Rutile |
| Système cristallin | Quadratique | Quadratique |
| Densité | 3,89 | 4,27 |
| Volume d'une maille de TiO_2 (Å^3) | 34,1 | 31,0 |
| Point de fusion | Se transforme en rutile | 1870°C |

Les figure I.3 et I.4montrentla structure cristallographique du rutileet de l'anatase.

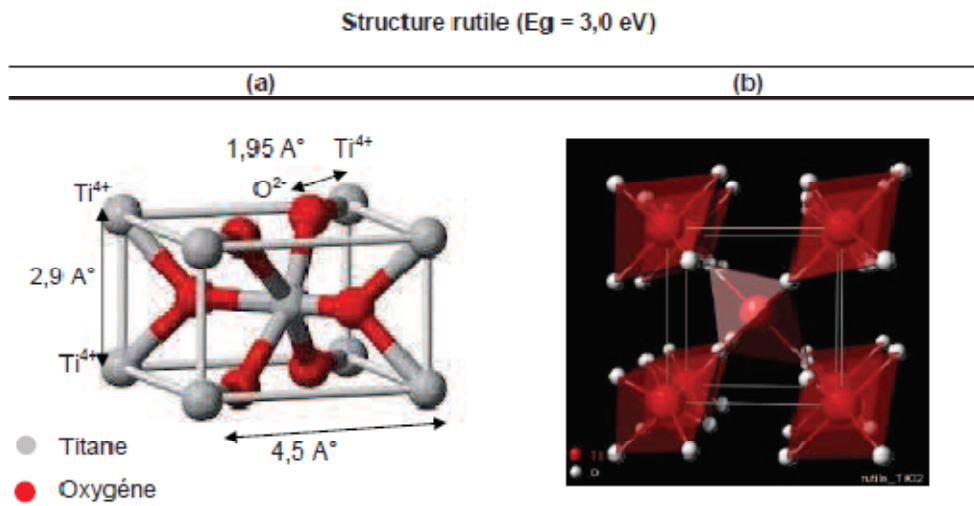


Figure I.3: Structure cristallographique du rutile.

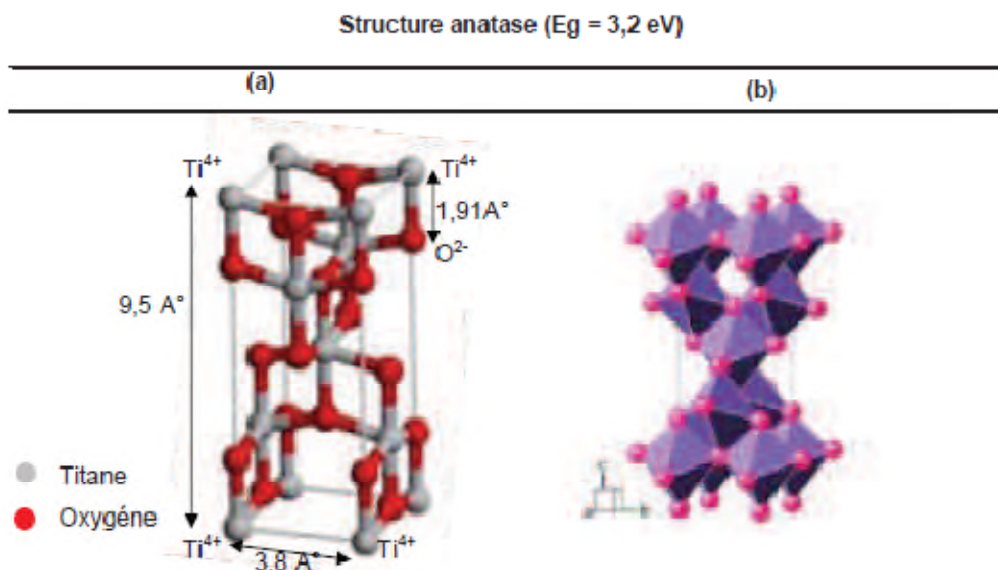


Figure I.4: Structure cristallographique de l'anatase.

Dans les conditions standards, l'anatase est thermodynamiquement stable et se transforme lors d'un traitement thermique approprié, en rutile, phase thermodynamiquement stable (tableau I.1). Néanmoins, cette stabilité dépend de la taille des cristaux. En effet Zhu et al., [10] ont montré que l'énergie libre de formation de la phase anatase était plus faible que celle de la phase rutile pour des tailles de grains inférieure à 5nm. D'après Gribbet al., [11], pour ces tailles de cristallites, l'anatase présente une énergie de surface inférieure à 15% à celle du rutile induisant de fait, une énergie libre de formation plus faible que cette dernière. Au-delà de cette taille la phase rutile est plus stable thermodynamiquement.

Dans ces changements de phases avec ces tailles de grains, la température joue à la fois un rôle thermodynamique et cinétique : thermodynamique car le changement de phase nécessite une certaine énergie d'activation et cinétique car la taille des grains augmente avec la taille de recuit favorisant l'obtention de la phase rutile du fait d'une énergie libre de formation plus faible [12,13].

6/Choix de TiO_2 :

La photocatalyse à base de semi-conducteur, utilisée pour purifier l'air et l'eau, s'est surtout développée autour de dioxyde de titane grâce aux avantages que représente ce composé :

- a- Il est stable, peu onéreux, non toxique.
- b- C'est le photocatalyseur le plus efficace.

c- Il favorise la photodégradation avec une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante.

d- L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire [14].

7/Dopage de TiO₂ :

L'utilisation du dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse peut être optimisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériel. 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 matériel vers le domaine du visible, ce qui permettra d'utiliser le rayonnement solaire comme source de radiation [15].

-Dopage cationique:

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO₂ par des méthodes de chimie en voie humide, de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions. D'après la littérature on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, W et les lanthanides (La, Ce, Nd) ou encore avec les alcalins (Li, Na, K). Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges, la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité ou encore la concentration de défaut de surface. La structure électronique s'en trouve modifiée via la densité d'état [16].

-Dopage par ajout d'éléments chimiques inorganiques non métallique :

Le dopage de TiO₂ par l'azote, le carbone, le soufre ou le bore permet un déplacement de la bande d'adsorption vers la gamme spectrale du visible. En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbital apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du catalyseur.

8/Les effets du dioxyde de titane sur la santé humaine :

L'utilisation des concentrations élevées en TiO₂ peut provoquer des maladies chez les humains tels que la toux et une irritation temporaire. L'inhalation à long terme de fortes teneurs de ce produit sous forme de poudre ou particules ultrafines peut provoquer une

bronchite chronique, inflammation respiratoire, fibrose et modifications des cellules alvéolaires. En outre l'exposition exhibe un écoulement de lamucus dans le nez [22].

9/Principe de la photocatalyse hétérogène :

Le dioxyde de titane en tant que semi-conducteur (SC) possède des zones énergétiques vides où la présence des électrons est interdite. Cette zone comprise entre le niveau occupé de plus haute énergie appelé bande de valence (BV) et le niveau inoccupé de plus basse énergie, appelé bande de conduction (BC), est nommée bande interdite (BG). Indépendamment de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans le dioxyde de titane sont formées à partir de l'hybridation des niveaux O_{2p} et Ti_{3d} [17].

Les largeurs des bandes interdites du rutile et de l'anatase sont respectivement 3 et 3,2.

Pour des raisons de symétrie, l'excitation d'un électron de la BV vers la BC dans le dioxyde de titane peut être de façon directe (rutile) ou indirecte (anatase).

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'adsorption d'un photon ayant une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur. Cette énergie correspond à l'énergie de la bande interdite (ou gap) du semi-conducteur.

L'énergie de la bande interdite ainsi que les potentiels des électrons et les trous créés lors de l'excitation par les photons sont fonction de la position de la BV et la BC, sont situés de façon adéquate par rapport au potentiel redox de l'eau et des nombreuses espèces organiques[18].

Il permet donc l'oxydo-réduction directe des espèces à la surface ou indirecte par l'action des radicaux (OH°) issus de l'oxydation de l'eau.

Dans le cas de TiO_2 , il est possible de détruire la majorité des polluants organiques, inactiver les micro-organismes pathogènes tels que l'*Escherichia coli* et éliminer des métaux toxiques dans l'eau comme l'arsenic, le mercure, le plomb et le chrome.

La figure I.5 représente la particule élémentaire de TiO_2 .

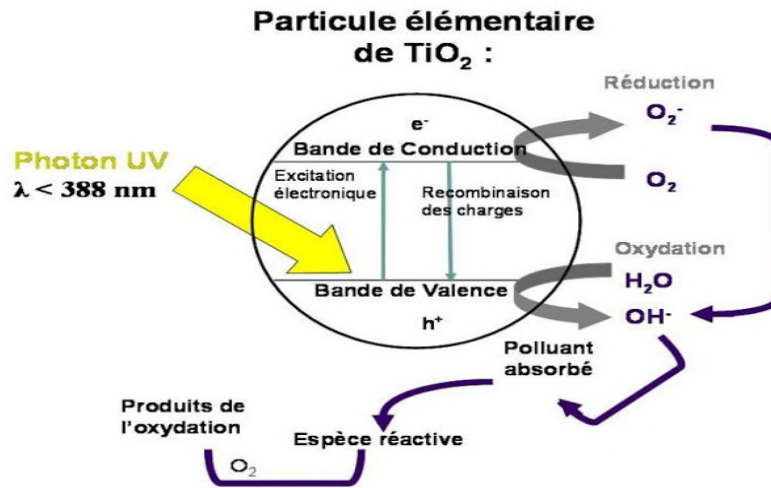


Figure I.5 : Particule élémentaire de TiO₂.

10/Laphotocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface d'un semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [19] :

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

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériel semi-conducteur excité sur lequel sont adsorbés les réactifs.

Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.

- La structure cristalline.
- La composition aqueuse.
- La température.
- Le débit.
- La taille des particules.

10-1/Influence de la concentration en catalyseur :

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo réacteur. Herrman a rapporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques en utilisant un photon réducteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendant de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂.

Pour de grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît en empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [20].

10-2/Influence de la concentration initiale en polluant :

De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood où la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du semi-conducteur recouverte par les molécules du substrat.

Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes gazeuses. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule du substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption indépendamment du taux de recouvrement de la surface
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solutions.

- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement Θ de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité du substrat adsorbée à la surface du catalyseur.

$$V = -\frac{dc}{dt} = k' \Theta = \frac{kc}{1+kc} \quad (\text{I})$$

Où k' et k sont les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat et c la concentration initiale du composé. Pour les solutions diluées $kc \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre 1 apparent.

$$V = kKc \quad (\text{II}) \quad \text{avec : } k_{\text{obs}} = kK$$

La validité de ce modèle pour le système étudié est démontrée par l'obtention de la linéarité de la relation entre $1/k_{\text{obs}}$ et c pour les réactions du 1^{er} ordre, où k_{obs} est la constante de vitesse apparente.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{kK} + \frac{c}{k} \quad (\text{III})$$

Cependant, pour les solutions concentrées, $kc \gg 1$, la vitesse de réaction initiale atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro. A partir du modèle de Langmuir- Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur.

Par contre, pour de faibles concentrations en polluants, kc devient négligeable devant 1 ($kc \ll 1$).

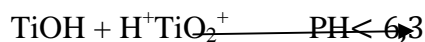
La vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluants. La réaction est alors du premier ordre et elle s'écrit selon l'équation [21].

$$V = k'c = kKc \quad (\text{VI})$$

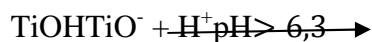
10-3/Influence du pH initial :

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit l'état électrique de la surface de TiO_2 qui représente un caractère amphotère, le point de charge nulle où le pH pour lequel la charge de la surface de TiO_2 est nulle, est autour de 6,3.

A $\text{pH} < 6,3$, la surface du catalyseur est chargée positivement.



Alors qu'elle est chargée négativement à $\text{pH} > 6,3$



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH. Selon l'état électrique de la surface de TiO_2 , les molécules du substrat auront tendance à se rapprocher ou s'éloigner du catalyseur sous l'action des forces électrostatiques.

En outre, pour les polluants neutres, le procédé photocatalytique est relativement peu sensible au pH entre 3,5 et 8,5 [22].

10-4/Influence de la structure cristalline :

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois formes : anatase, rutile et brookite.

La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse.

La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une longueur de 3eV tandis que celle de l'anatase est de 3,2eV.

Les photons adsorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414nm pour le rutile et 388nm pour l'anatase.

L'anatase est considérée comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle de rutile s'explique par l'aptitude la plus élevée de l'anatase à photoadsorber l'oxygène sous forme O_2^- et O^- , de la photodésorption de l'oxygène et d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [22].

10-5/Influence de la surface spécifique et la taille des grains :

Le rendement catalytique dépend primordialement de la taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique.

La diminution de la taille des particules suggère la diminution de la probabilité de recombinaison des paires électron/trou (e^-/h^+) [23].

10-6/Influence de la composition aqueuse :

Le traitement photo catalytique est efficace dans les eaux déminéralisées 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 aussi la dégradation des polluants.

10-7/Influence de la température :

La température influe que très peu la cinétique de dégradation. Une température ambiante permet des économies d'énergie.

La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique [22].

Cette technique alternative est très intéressante pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables, elle est beaucoup plus efficace que les techniques habituelles de floculation, précipitation et autres.

Parmi les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique, on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O , CO_2 et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif, sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- Installation simple, dégradation efficace des composés organiques.

Et comme tout procédé, la photocatalyse possède des inconvénients :

- La formation des produits intermédiaires.
- Le procédé a besoin de la lumière pour se réaliser.
- Saturation des filtres.
- L'efficacité et durée de vie de la lampe sont limitées.

10-8/ Influence de La force ionique :

La force ionique est l'un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle s'exprime en mol/l et elle est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{ou : } c_i \text{ est la concentration de l'ion et } z_i \text{ sa valence [24].}$$

10-9/ Influence de La dureté de l'eau :

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métallique à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène.

Dans la plupart des cas, la dureté est surtout due aux ions calcium et magnésium auxquels s'ajoutent quelque fois les ions de fer, aluminium, magnésium et strontium.

La dureté est encore appelée dureté calcique et magnésienne ou consommation du savon. Elle s'exprime en milliéquivalent de concentration en CaCO_3 . Elle est aussi très souvent donnée en degré français.

Dans l'eau sont déterminés :

- La dureté totale ou titre hydrotimétrique TH qui est la somme des concentrations calcique et magnésienne ;
- La dureté calcique qui correspond à la teneur globale en sel de calcium ;
- La dureté magnésienne qui correspond à la teneur globale en sel de magnésium ;
- La dureté carbonatée correspond à la teneur en hydrogénocarbonate et carbonate de calcium et de magnésium [25].

a/Calcium :

Il constitue un élément de grande importance vis-à-vis de la dureté, généralement dominant dans les eaux potables. Il existe surtout à l'état de bicarbonate et en quantité moindre sous forme de sulfates et chlorures.

Les sels de calcium sont obtenus en majorité lors de l'attaque des roches calcaires par l'anhydride carbonique dissout (CO_2) et ils sont les éléments cationiques dominants dans les eaux [26].

b/Magnésium :

Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et il est très répandu dans la nature. Son abondance géologique, sa grande solubilité et son utilisation industrielle font que sa teneur dans l'eau peut être importante [26].

c/Les chlorures :

Les chlorures sont présents dans presque toutes les eaux. Leurs concentrations sont variables pouvant passer d'une dizaine de mg/l à plus d'un millier de mg/l.

L'origine des chlorures est naturelle et elle est due au contact de certaines formations géologiques. Les chlorures qui sont très solubles dans l'eau ne participent pas aux processus biologiques.

Ils ne jouent aucun rôle dans le phénomène de décomposition et ils sont donc conservatifs.

Cependant, leur présence n'indique pas forcément une pollution d'origine humaine ou animale lorsqu'une augmentation de leur concentration est constatée.

La concentration maximale en chlorures est de 250 mg/l car à des concentrations supérieures, l'eau peut avoir un goût de sel. Les chlorures sont aussi des agents corrosifs à des concentrations élevées [26].

d/Les sulfates :

Les sulfates proviennent des roches gypseuses et l'oxydation des sulfures répandus dans les roches comme le pyrite. Les sulfates les plus fréquents sont le sulfate de sodium, sulfate d'ammonium et le sulfate de magnésium. La concentration en ions sulfatés des eaux est variable suivant la nature du sol traversé [26].

Partie I : Matériels, produits et techniques d'analyses

1/Techniques d'analyses

1-1/ Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

1-1-a/Domaine spectral :

- Le domaine UV-Visible s'étend entre 800 et 10nm
- Visible : 800nm (rouge) et 400nm
- Proche -UV: 400nm-200nm
- UV-lointain: 200nm-10nm

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ $13\ 000$ à $50\ 000\text{cm}^{-1}$ soit 160 à 665Kj/mol). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules. Les rayonnements des molécules peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons mais en général, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. La figure II.1 représente le spectre électromagnétique de la lumière et du domaine UV-Visible.

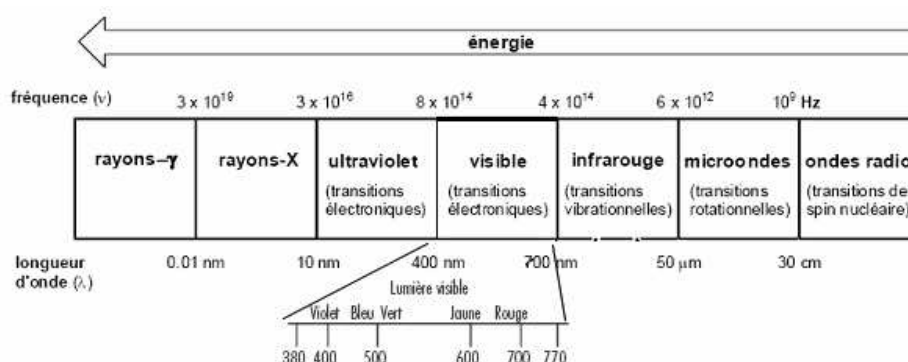


Figure II.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et du domaine UV-Visible.

1-1-b/Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer-Lambert) :

L'absorption est un phénomène probabiliste. Il faut avoir suffisamment de photons et d'adsorbés pour que les détecteurs fonctionnent et pour pouvoir étudier le phénomène. On remarque que l'absorption est limitée par deux bornes.

-S'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorbé et le milieu sera parfaitement transparent (quel que soit d'ailleurs les longueurs d'onde des photons).

-Si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, aucun photon n'arrive au détecteur et le milieu sera opaque au moins dans les bandes d'absorption [27].

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration contenue dans une cuve d'épaisseur L, le trajet optique est représenté dans la figure II.2.

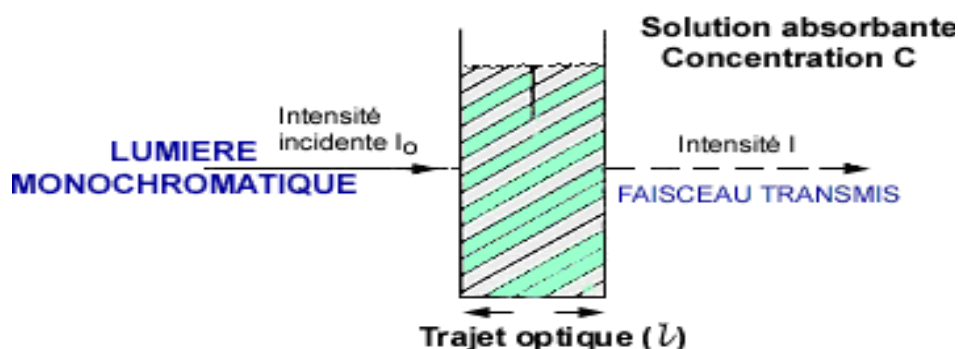


Figure II.2 : Trajet optique.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et l'autre partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I₀ et I :

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est observée décroît de façon exponentielle :

- $I = I_0 e^{-k \cdot l \cdot c}$

- I₀ : l'intensité de la lumière incidente.

- I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

- L : la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm).

- c : la concentration des espèces absorbantes.

- K : constante caractéristique de l'échantillon.

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire

Loi de Beer-Lambert:

$$A = -\log T = \epsilon lc$$

1-1-c/Validité de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexations, etc...)

1-2/Spectroscopie IR :

C'est une technique largement utilisée dans un laboratoire de catalyse car peu des méthodes physiques permettent d'obtenir aussi facilement, autant d'informations sur la nature du catalyseur, ses propriétés superficielles, les interactions adsorbant et les intermédiaires réactionnels [28].

1-2-a/Principe :

Le principe de base de spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12 800 et 10 cm^{-1} et se décompose en trois parties : le proche, le moyen et le lointain IR.

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement.

De ce fait, elle se trouve dans un état excité et ses énergies vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. L'énergie du rayonnement IR incident se retrouve donc diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (μ_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé.

Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme toute substance possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est aussi très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants [29].

2/Matériels et produits chimiques :

2-1/Matériels :

2-1-a/La balance :

Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque « SCALTEL » de précision $\pm 0.0001\text{g}$ (Figure II.3).



Figure II.3 : Balance utilisée de marque « SCALTEL »

2-1-b/pH- mètre :

Le pH de l'eau distillée et les solutions aqueuses ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque « BOECO » (Figure II.4), muni d'une électrode combinée, l'une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

Le pH de la solution aqueuse et le pH d'eau distillée ont été ajustés par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.



Figure II.4 : pH mètre à affichage numérique de marque « BOECO »

2-1-c/Four :

Les traitements thermiques des poudres (TiO_2 , TiO_2 5%CuO, TiO_2 10%CuO) sont réalisés dans un four de marque « NABERTHERME », muni d'un système permettant de varier la température selon les besoins.

2-1-d/Cellule à photocatalyse :

Elle est constituée d'un agitateur qui permet l'agitation de la solution, une lampe UV et un ventilateur. La figure II.5 représente l'image de la cellule à photocatalyse utilisée.



Figure II.5 : Image d'une cellule à photocatalyse utilisée.

2-1-e/Spectrophotomètre UV :

La figure II.6 représente l'image du spectrophotomètre UV utilisé.



Figure II.6 : Spectrophotomètre UV.

2-2/produits chimiques :

2-2-a/Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène (HCl) :

Les caractéristiques physicochimiques de HCl sont résumées dans le tableau I

Tableau II.1: Les caractéristiques physicochimiques de HCl.

| | |
|-----------------|-----------------------|
| Formule brute | HCl |
| Masse molaire | 36.46094g/mol |
| Pureté | 36.5-38% |
| Masse volumique | 1.19g/cm ³ |

2-2-b/Hydroxyde de sodium (NaOH) :

Les caractéristiques physicochimiques de NaOH sont résumées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Les caractéristiques physicochimiques de NaOH.

| | |
|---------------|-----------------------------------------|
| Formule brute | NaOH |
| Masse molaire | 39.9971g/mol |
| Solubilité | Dans l'eau à 20°C 1090g l ⁻¹ |
| Pureté | 97% |

2-2-c/Dioxyde de titane ou oxyde de titane (TiO₂) :

Il est composé d'oxygène et de titane. Ses caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Les caractéristiques physicochimiques de TiO₂.

| | |
|-----------------|------------------------|
| Formule brute | TiO ₂ |
| Couleur | Blanche |
| Masse molaire | 79.866g/mol |
| Masse volumique | 4.23 g/cm ³ |

La figure II.7 montre la poudre de dioxyde de titane utilisée



Figure II.7 : La forme du TiO₂ en poudre.

2-2-d/L'aspirine ou acide acétylsalicylique :

Tableau II.4 : Les caractéristiques physicochimiques de l'acide acétylsalicylique.

| | |
|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| Formule brute | C ₉ H ₈ O ₄ |
| Masse molaire | 180.1574g/mol |
| PKa | 3.5 |
| T ^o fusion | 135°C |
| T ^o ébullition | Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 140°C |
| Masse volumique | 1.4 g.cm ⁻³ |
| Point d'éclair | 131.2°C |
| Indice de réfraction | 1.55 |

2-2-e/Chlorure de sodium (NaCl) :

C'est un composé chimique ionique de formule NaCl. On l'appelle plus communément sel de table ou sel de cuisine.

Tableau II.5 : Les caractéristiques physicochimiques de NaCl.

| | |
|-----------------|------------------------|
| Masse molaire | 58.44g/mol |
| Masse volumique | 2.16 g/cm ³ |
| T°Fusion | 801°C, 800.4°C |

2-2-f/L'oxyde de cuivre (CuO) :

C'est un composé chimique de formule CuO. C'est un solide noir à structure ionique qui fond vers 1200°C en dégageant un peu d'oxygène. Sa forme minérale est la ténorite.

Tableau II.6 : Les caractéristiques physicochimiques de CuO.

| | |
|-----------------|-------------------------|
| Masse molaire | 9,545 |
| T° Fusion | 1326°C |
| T°Ebullition | 2000°C |
| Masse volumique | 6,315g /cm ³ |

2-2-g/Carbonate de calcium (CaCO₃) :

Le carbonate de calcium (CaCO₃) est composé d'un ion carbonate (CO₃²⁻) et d'un ion calcium (Ca²⁺). Cette substance blanche a une masse molaire de 100,1g/mol.

Tableau II.7: les caractéristiques physicochimiques de CaCO₃.

| | |
|-----------------|---------------------------------------|
| Formule brute | CaCO ₃ |
| PKa | 9 |
| T° fusion | 825°C |
| Solubilité | Dans l'eau : nulle ; 0,013g /l à 25°C |
| Masse volumique | 2,7-2,9 g .cm ⁻¹ |

Partie II : Résultats et discussions.

1/Courbe d'étalonnage :

1-1/Mode opératoire :

La préparation de la solution mère a été réalisé dans une fiole de 500ml, en mélangeant 0,5g de l'acide acétylsalicylique avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A partir de cette solution mère de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions filles de concentration de 1mg/l jusqu'à 6 mg/l par la dilution successive. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous avons établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la droite de Berr-Lambert

Tableau II.8 : Evolution de la concentration en fonction d'absorption.

| | | | | | | | |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/l) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| A | 0 | 0,033 | 0,056 | 0,084 | 0,109 | 0,133 | 0,158 |

La figure II.8 représente la courbe d'étalonnage de l'acide acétylsalicylique.

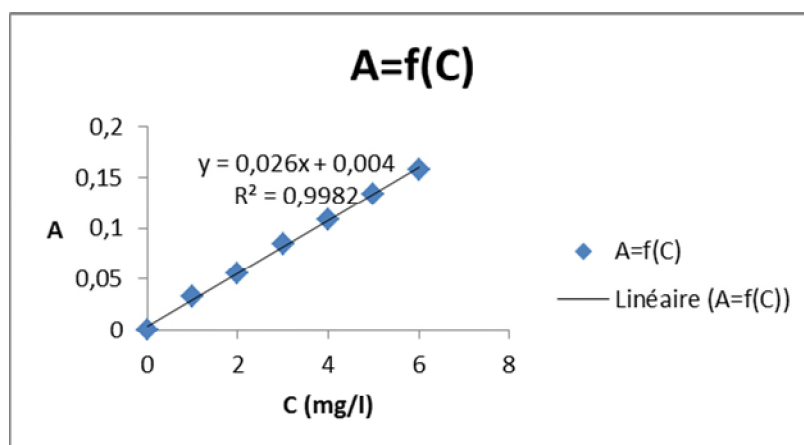


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de l'acide acétylsalicylique.

2/Détermination du taux d'élimination de l'acide acétylsalicylique :

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité de l'acide acétylsalicylique adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{Taux \%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'acide acétylsalicylique (mg/l).

C_t : concentration résiduelle de l'acide acétylsalicylique à l'instant t (mg/l).

3/Détermination de la longueur d'onde maximale :

3-1/Mode opératoire :

La solution mère a été traitée en premier par HCl jusqu'à l'obtention d'un pH=4 et ensuite par NaOH jusqu'à l'obtention d'un pH=9.

La longueur d'onde maximale des deux solutions a été mesurée par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Valeur de la longueur d'onde de la solution mère traitée par HCl et NaOH.

| Solution mère | Solution mère + HCl (pH=4) | Solution mère + NaOH (pH=9) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $\lambda_{\text{max}} = 322\text{nm}$ | $\lambda_{\text{max}} = 300\text{nm}$ | $\lambda_{\text{max}} = 297\text{nm}$ |

Pour toutes les manipulations réalisées, on a opté pour la valeur de $\lambda_{\text{max}} = 297\text{nm}$ puisque celle-ci ne varie pas en changeant l'un des paramètres de manipulation. La figure II.9 montre la longueur d'onde maximale de l'acide acétylsalicylique.

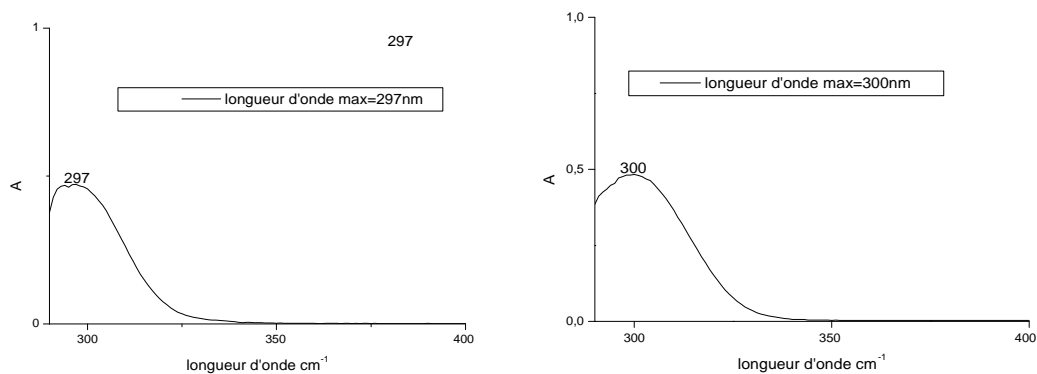


Figure II.9 : Détermination de la longueur d'onde maximale.

4/Analyse chimique par infrarouge :

La poudre de dioxyde de titane commerciale, ainsi que les échantillons élaborés par traitement thermique tel que le TiO₂ 5% CuO, TiO₂ 10% CuO (chauffés à 105 °C pendant 24h) , le TiO₂ calciné (TiO₂ commerciale chauffé à 805 °C pendant 1h) et l'acide acétylsalicylique sont analysés par spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus sont représentés par le spectre de transmittance (Figure II.10)

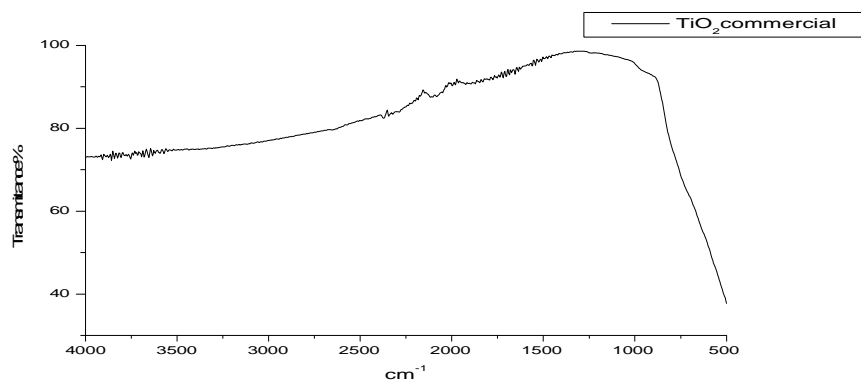


Figure II.10 : Le spectre de transmittance TiO₂ commerciale.

La figure II.11 montre les spectres IR des mélanges TiO₂ et CuO traité thermiquement à 850°C.

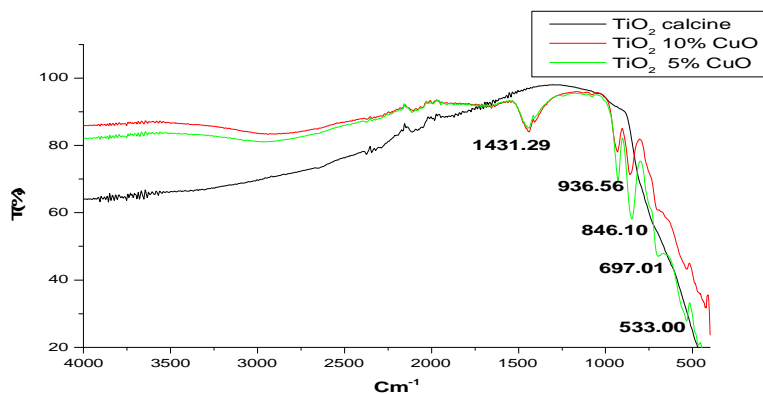


Figure II.11: Les spectres IR des mélanges TiO₂ avec CuO (5% et 10%) et TiO₂ calciné.

4-1/Discussion :

Les résultats de la figure II.11 mettent en évidence :

- Un pic aux environs de 1200 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations de la liaison (Ti-O-H).
- Des bandes à 1137 et 1048 cm⁻¹ correspondant à des groupements OH formant des liaisons plus fortes avec les molécules d'eau.
- Des bandes à 450-560 cm⁻¹ caractéristique de la phase anatase de TiO₂.
- La bande à 1422 cm⁻¹ correspond aux vibrations de la liaison Ti-O-Ti.

5/Influence des différents paramètres sur l'élimination de l'acide acétylsalicylique par la photodégradation en présence du catalyseur TiO₂ :

5-1/Influence de la concentration initiale:

5-1-1/Mode opératoire :

Pour des différentes concentrations 10, 15, 20 et 25 mg/l, on introduit dans un bécher de 200 ml les valeurs respectives de solution mère (2, 3, 4 et 5 ml) qui correspondent aux différentes concentrations avec 0,1g de TiO₂ calciné en ajustant jusqu'à 200 ml avec de l'eau distillée.

Les solutions préparées sont soumises au traitement photocatalytique en fonction du temps.

On fait agiter la solution pendant 30 min, premièrement, sans la soumettre au rayonnement UV, ensuite on allume la lampe UV et on effectue des prélèvements toutes les 20 min jusqu'à ce qu'on atteigne 160 min.

L'absorbance de toutes les solutions est mesurée par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.12 :

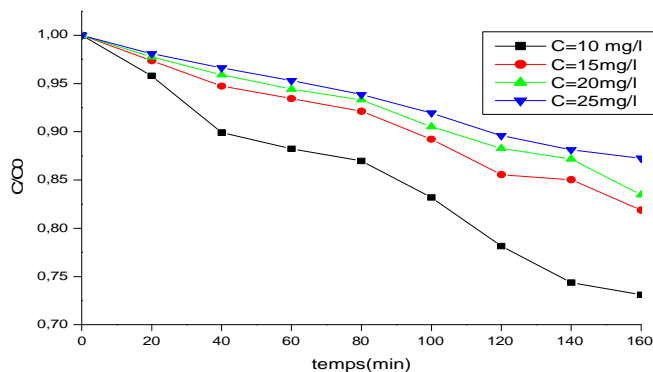


Figure II.12 : Influence de la concentration sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Tableau II.10: Taux d'élimination et C/C0 en fonction de la concentration.

| | | | | |
|----------|-------|--------|--------|--------|
| C(mg /l) | 10 | 15 | 20 | 25 |
| T% | 26,88 | 18,105 | 16,542 | 12,737 |
| C/C0 | 0,731 | 0,818 | 0,834 | 0,872 |

La figure II.13 représente l'évolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction de la concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.

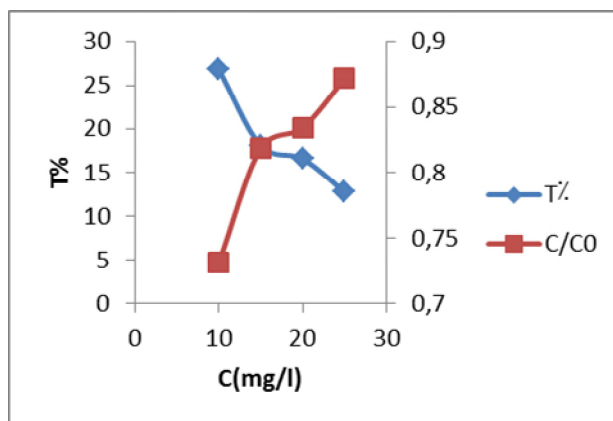


Figure II.13 : Evolution de C/C0 et le Taux d'élimination en fonction de concentration initiale de l'acide acétylsalicylique.

5-1-2/Discussion :

Ces résultats montrent que la photodégradation diminue quand la concentration en acide acétylsalicylique augmente. Ceci-peut être expliqué par le fait que cette substance s'adsorbe à la surface du catalyseur couvrant ainsi les sites actifs et réduit la formation des radicaux hydroxydes.

5-2/Influence du pH :

5-2-1/Mode opératoire :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. L'étude est réalisée dans un bécher de 200ml par la mise en contact de 3ml de la solution mère (acide acétylsalicylique) et 0,1g de TiO₂ calciné à des pH différents (2, 4, 6, 8 et 10).

La solution est ajustée par addition de la solution de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N).

On fait agiter la solution dans la cellule de photodégradation pendant 30 min, puis on allume la lampe UV et on continue l'agitation. Chaque 20 min, on prélève une quantité de la solution et on mesure son absorbance. La figure II.14 représente l'influence du pH sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

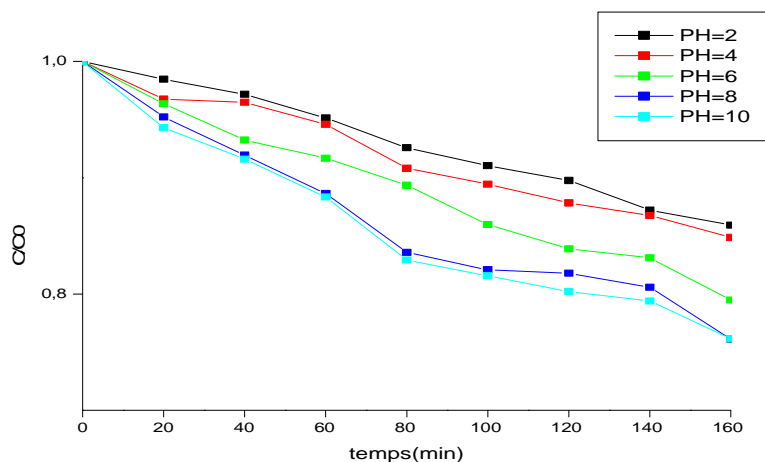


Figure II.14 : Influence du pH sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique

Tableau II.11 : Taux d'élimination et C/C0 en fonction du pH.

| pH | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T% | 14,064 | 15,137 | 20,517 | 23,882 | 23,851 |
| C/C0 | 0,859 | 0,848 | 0,794 | 0,7611 | 0,7615 |

La figure II.15 représente l'évolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction du pH

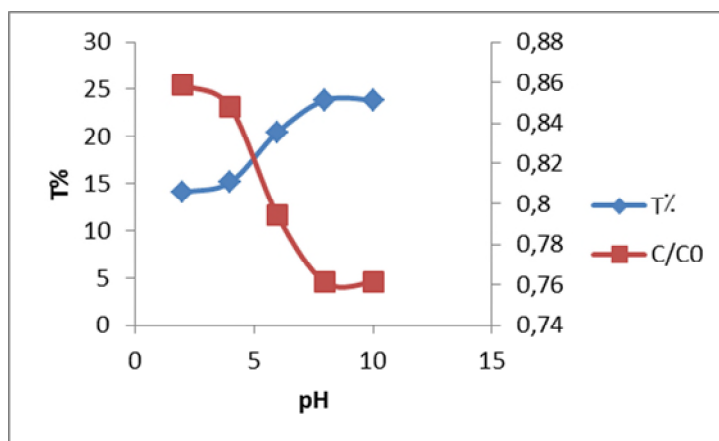
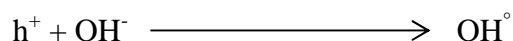


Figure II.15 : Evolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction du pH.

5-2-2/Discussion :

D'après ces résultats, l'élimination de l'acide croit quand le pH augmente. Ceci est probablement dû à l'excès d'ions hydroxyde (OH^-) engendré par une production importante des radicaux (OH^\bullet) produits par la réaction suivante :



Par ailleurs, au milieu acide, la molécule de l'acide acétylsalicylique est neutre et la surface de TiO_2 et chargée positivement, par conséquent, il n'y aura pas d'attraction entre la surface et la molécule.

5-3/Influence de la masse de TiO_2 :

La concentration en catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseurs en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants, mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement.

Les caractéristiques microstructurales (la taille des grains, porosité, etc...) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle important.

Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 , pour laquelle toutes les molécules de l'acide acétylsalicylique sont pratiquement éliminées. Pour des quantités plus élevées du catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption de photons ou par effet écran qui empêche la pénétration de la lumière sur la surface des grains du catalyseur.

5-3-1/Mode opératoire :

On introduit 3ml de la solution mère dans un bécher de 200ml et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à 200ml.

Le pH de la solution préparée doit être égal à 8 (pH idéal).

On fait varier, par la suite, la masse du catalyseur (0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25).

A chaque fois, c'est le même principe qui se répète pour mettre en évidence le phénomène de la photocatalyse en variant les différents paramètres (concentration, pH, masse de TiO_2 , etc...). La figure II.16 montre l'influence de la masse de TiO_2 sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

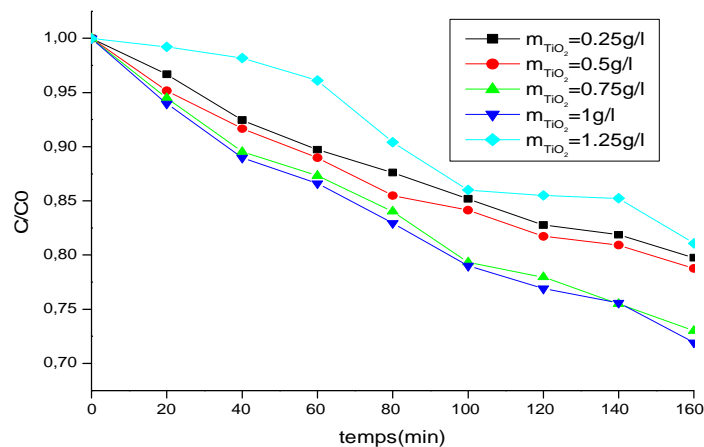


Figure II.16 : Influence de la masse de TiO_2 sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Tableau II.12 : Taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la masse de dioxyde de titane.

| m (g /l) | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|
| T% | 20,24 | 21,23 | 26,99 | 28,08 | 18,914 |
| C/C0 | 0,797 | 0,789 | 0,730 | 0,719 | 0,81 |

La figure II.17 représente l'évolution de C/C_0 et le taux d'élimination et rapport C/C_0 en fonction de la masse de TiO_2 .

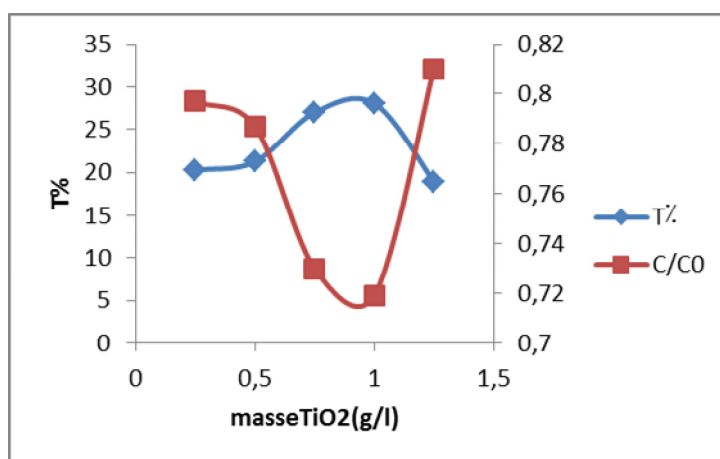


Figure II.17 : Evolution de C/C_0 et le taux d'élimination et rapport C/C_0 en fonction de la masse de TiO_2 .

5-3-2/Discussion :

D'après nos résultats, le taux d'élimination de l'acide acétylsalicylique augmente en fonction de la masse du catalyseur jusqu'à 1g/l. Au-delà de cette valeur la photo-dégradation diminue.

Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les molécules de l'acide acétylsalicylique sont pratiquement éliminées. Pour des quantités plus élevées du catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption de photons ou par effet écran qui empêche la pénétration de la lumière sur la surface des grains du catalyseur.

5-4/Influence de la teneur de CuO :

5-4-1/Mode opératoire :

On prend 3ml de la solution mère dans un bécher de 200ml, on lui ajoute 0,2 g (masse idéale) de différents types de TiO_2 (calciné, TiO_2 5% CuO et TiO_2 10% CuO) respectivement et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 200ml en prenant le pH de la solution préparée égal à 8. La figure II.18 montre l'influence de la teneur de CuO sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique par TiO_2 .

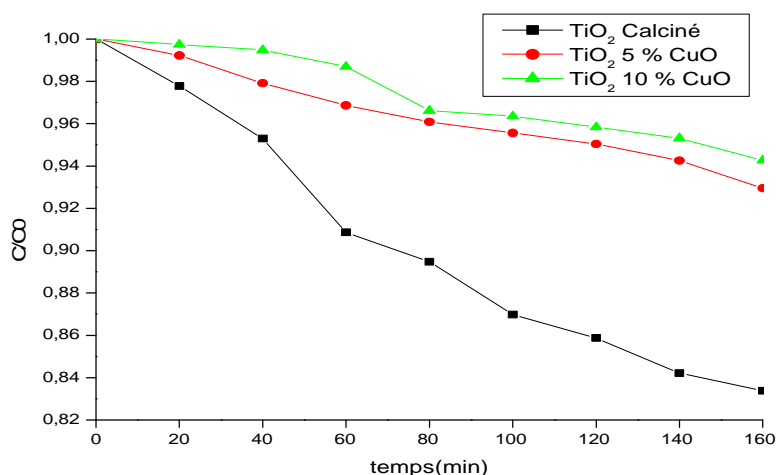


Figure II.18 : Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation de l'acide acétylsalicylique par TiO_2 .

5-4-2/Discussion :

D'après les résultats obtenus, après 30 minutes d'agitation sans lumière UV, nous avons constaté que la concentration de l'acide acétylsalicylique a diminué, ce qui nous mène à conclure que la molécule est adsorbée sur la surface du catalyseur. Elle empêche ainsi la formation des OH (oxydant très actif) par la lumière ce qui décroît l'élimination de l'acide acétylsalicylique quand le dopage avec le CuO augmente.

5-5/Influence de la force ionique :

5-5-1/Mode opératoire :

On introduit dans un bécher de 200ml, 3 ml de la solution mère, on lui ajoute 0,2 g de TiO_2 calciné (masse idéale).

Le pH de la solution préparée doit être égal à 8 (pH idéal).

A chaque fois, on varie la masse de NaCl ajoutée à la solution précédente (0,04 g ; 0,1 g ; 0,16 g ; 0,22 g ; 0,28 g ; 0,36 g). La figure II.19 représente l'influence de la force ionique sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

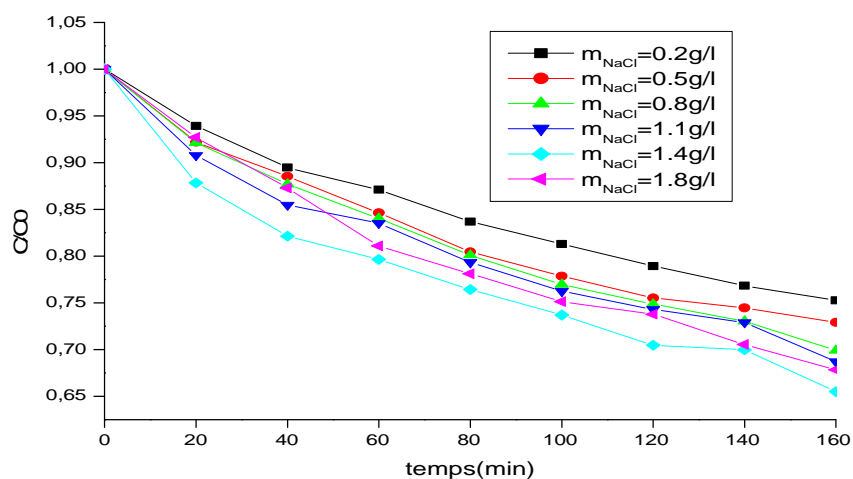


Figure II.19 : Influence de la force ionique sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Tableau II.13 : Taux d'élimination et C/C0 en fonction de la masse de NaCl.

| $m_{\text{NaCl}}(\text{g/l})$ | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 1,1 | 1,4 | 1,8 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T% | 24,709 | 27,083 | 30,104 | 31,287 | 34,496 | 32,164 |
| C/C0 | 0,752 | 0,729 | 0,698 | 0,687 | 0,655 | 0,678 |

La figure II.20 montre l'évolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction de la masse de NaCl.

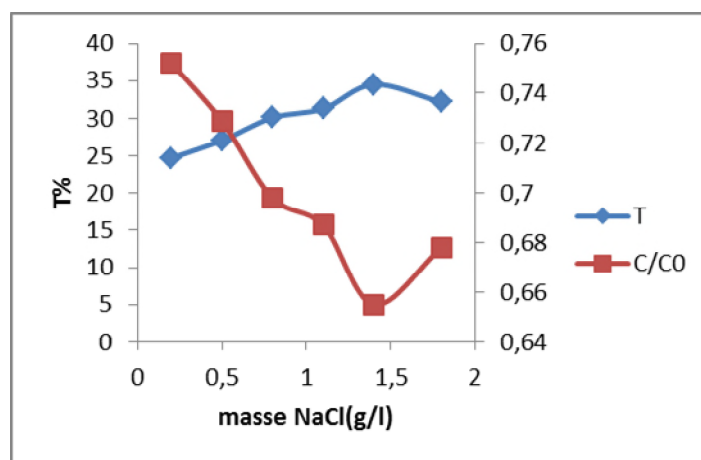


Figure II.20 : Evolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction de la masse de NaCl.

5-5-2/Discussion :

D'après nos résultats, l'augmentation de la concentration de NaCl favorise la dégradation de l'acide acétylsalicylique par la photocatalyse.

L'activation photocatalytique est retardée à partir de 1,8g/l de NaCl. Ceci est dû probablement à l'encombrement causé par ces ions empêchant ainsi l'espèce organique à atteindre les sites de dégradation (surface du catalyseur).

5-6/Influence de la dureté de l'eau :

5-6-1/Mode opératoire :

On introduit dans un bécher de 200 ml, 3 ml de la solution mère à laquelle on rajoute 0,2 g de TiO_2 calciné et 0,012 g (masse idéale) de CaCO_3 .

Le pH de la solution préparée doit être égal à 8.

A chaque fois, on varie la masse de CaCO_3 ajoutée à la solution précédente (0,012 g ; 0,014 ; 0,036).

Tableau II.14: Classement de la dureté.

| Degré de dureté | Concentration en mg/l de CaCO_3 |
|------------------|------------------------------------------|
| Douce | 0-60 |
| Modérément douce | 60-120 |
| Dure | 120-180 |
| Très dure | 180 et plus |

La figure II.21 représente l'influence de la dureté de l'eau sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

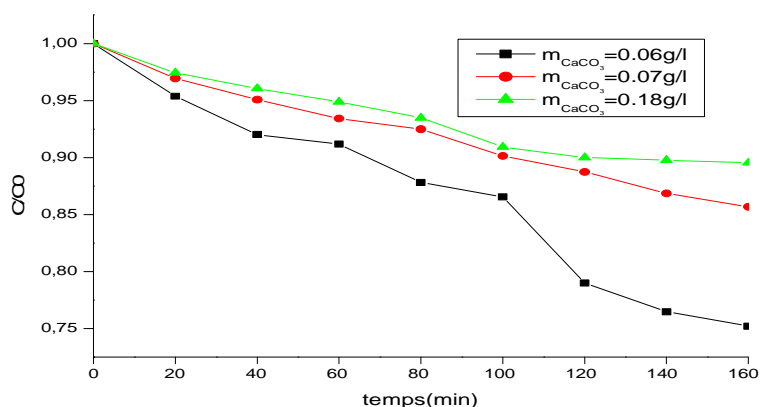


Figure II.21 : Influence de la dureté de l'eau sur la photodégradation de l'acide acétylsalicylique.

Tableau II.15 : Taux d'élimination et C/C0 en fonction de la dureté de l'eau.

| | | | |
|---------------------------------|--------|-------|--------|
| $m_{\text{CaCO}_3}(\text{g/l})$ | 0,06 | 0,06 | 0,18 |
| T% | 24,789 | 14,29 | 10,423 |
| C/C0 | 0,752 | 0,856 | 0,895 |

La figure II.22 représente l'évolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction de CaCO₃.

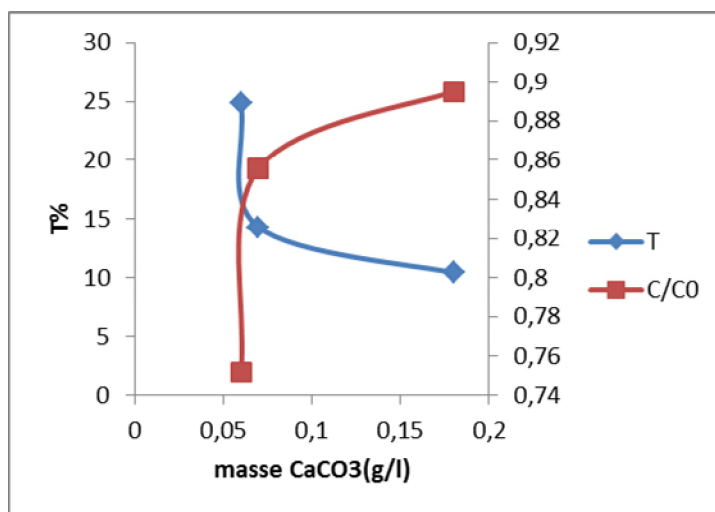
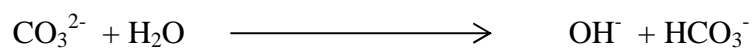


Figure II.22 : Evolution de C/C0 et le taux d'élimination en fonction de CaCO₃.

5-6-2/Discussion :

D'après nos résultats et la littérature [30], l'augmentation de la masse de CaCO₃ diminue la dégradation de l'acide acétylsalicylique par la photocatalyse.

L'ajout de CaCO₃ dans le milieu permet de former les ions HCO₃²⁻ selon la réaction :



L'ion HCO₃⁻ réagit avec les espèces réactives tel que le OH pour donner le CO₃^{o-} moins actif, par conséquent, il réduit la photodégradation.

Conclusion

Conclusion :

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'environnement, a eu pour but d'étudier les différents paramètres pour éliminer l'acide acétylsalicylique dans le domaine de la photocatalyse en milieu hétérogène.

Dans ce milieu, nous nous sommes intéressés à la photocatalyse à base de TiO_2 absorbant dans l'UV visible pour la dégradation de l'acide acétylsalicylique.

Au terme de la partie pratique relative à la dégradation photocatalytique de l'acide acétylsalicylique, nous avons examiné l'influence de certains facteurs jugés importants et d'étudier leurs effets sur la réduction de cet acide.

D'après nos résultats, on constate que :

- Pour des faibles concentrations de l'acide acétylsalicylique en solution ($c=10$ g/l), on obtient de meilleurs taux d'élimination.
- Le milieu basique ($\text{pH}=8$), favorise la dégradation de l'acide acétylsalicylique.
- La masse idéale de TiO_2 est d'un gramme/litre.
- La dégradation de l'acide acétylsalicylique, décroît quand le dopage avec CuO augmente.
- L'augmentation de la concentration de NaCl favorise la dégradation de l'acide acétylsalicylique.
- La dureté de l'eau influe négativement sur la dégradation de l'acide acétylsalicylique.

Bibliographie

- [1] Bérénice Blondel ; résidus médicamenteux dans les eaux : Etat des lieux, risques sanitaires et solutions d'avenir ; 2013.
- [2] Bouguebina Zineb ; Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère daphania magna ; 2015.
- [3] Levesque, O. Lafont ; Revue Médecine interne 2000 édition scientifiques et médicales Elsevier.
- [4] Louis F.Perrin, Philippe, E.Laurent ; L'aspirine ; Edition Marketing ; 1991.
- [5] Bentabet Sarah ; Analyse conductimétrique de l'aspirine et la vitamine c ; 2013.
- [6] Sam Logan ; Introduction à la cinétique chimique ;Dunod,Paris ;1998.
- [7]G.Scacchi, B.Bouchy, J.F.Foucaut ; O.Zahraar ; cinétique et catalyse ; Paris : Tec et Doc, Lavoisier ; 1996.
- [8] (Pilkington Active ,2002) et Saint-Gobain (Bioclean, 2003).
- [9] ChristosSarantopoulos ; photo catalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur(CVI) sur supports microfibreux ; 2007.
- [10] K-R.ZHU,M-S.Zhang,J-M.Hong, Z;Yin,Material science and Engineering A,Vol.403 ,pp.87.93;2005.
- [11] A.A-Gribb, J.F.Banfield;American,Mineralogist ;vol-82,pp.2073-2076;1998.
- [12] H. Zhang, J.F.Banfield ;Journal of materials chemistry ;vol-8,pp.2073-2076 ;1998.
- [13] C.S.Kim ;Material Science and Engineering;vol.27,pp.1343-1346;2007.
- [14] J.Zhao,X.Yang; Building and environment;2003.
- [15] Pardis Simon; Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse laser-Etude des propriétés optiques et de la structure électronique ;2011.
- [16]MenanaHaddou ; Dégradation de dérivées de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés fenton, photo-fenton et photocatalyse ; 2010.

Bibliographie

- [17] S.-D.Mo,W.Y.Ching ; Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide : rutile,anatase and brookite.phys.Rev.B,vol.51,n°12,p.13023-13032;mai 1995.
- [18]A.J.J.Bard, R.parsons, J.Jordan, Standard potentiels in aqueous solution,1st ; CRCpress ;1985.
- [19] Uchon,Raphael ;Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support ;lyon :université claudebernard ;2006.
- [20] J.M.Herrmann;Heterogeneous photocatalysis :fundamentals and application to the ramoval of various types of aqueous pollutants,catalysis today 53(1999)115-129.
- [21] Zouaghi,R ; Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage des procédés avec les ultrason,Université mentouri-constantine.
- [22]SihemHelali ; Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant les catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse doctorat ; 2012.
- [23] Rothenberger,J.moser,M.Graetzel,N.Serpone,D.K.Sharma;charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles,Jornal of American chimecal society 107(1985) 8054-8059.
- [24] Saida SEMSARI ; les eaux naturelles ; Ellipses Edition Marketing S.A ; 2016.
- [25] Bernard Legube, Nicole Merlet, coll ; l'analyse de l'eau ;Dunod Paris ;2009.
- [26] Kotbia Labiod ; l'étude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition ; 2010.
- [27] Suty, H, C de Traversay ;M.Coste ; application of advanced oxidation processes : present and future. Dans: proceeding of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, 18 au 22 mai, Goslar, Allemagne,pp.8,2003.
- [28] Boris Melik ; Jacques C.védrine ; les techniques physiques d'étude des catalyseurs ; 1988 paris.

Bibliographie

[29] Bouna ; thèse de doctorat de l'université de Toulouse ; fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux ; 2012.

[30] M.Bekbolet, I.Balcioglu ; photocatalytic degradation kinetic of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion; water science and technology; 1996.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------|--|
| Liste des abréviations | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |

| | |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

Chapitre I : Partie théorique

Partie I : Les rejets pharmaceutiques

1/Les rejets pharmaceutiques

| | |
|-----------------------------------------------------------|---|
| 1-1/L'origine des effluents liquides pharmaceutiques..... | 2 |
| 1-1-1/Les rejets d'origine domestique..... | 2 |
| 1-1-2/Les rejets des établissements de soin..... | 2 |
| 1-1-3/Les rejets d'élevage..... | 2 |
| 1-1-4/Les rejets d'origine industriel..... | 2 |
| 1-1-4-1/L'industrie chimique fine..... | 2 |
| 1-1-4-2/L'industrie pharmaceutique..... | 3 |
| 2/L'acide acétylsalicylique (ou aspirine.....) | 3 |
| 2-1/Historique..... | 3 |
| 2-2/Définition..... | 4 |
| 2-3/Les caractéristiques de la molécule..... | 4 |
| 2-4/ Synthèse industrielle de l'aspirine..... | 5 |

Partie II : La photocatalyse

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1/catalyse hétérogène..... | 7 |
| 2/catalyseur..... | 7 |
| 3/le rôle d'un catalyseur..... | 8 |
| 4/la photocatalyse de TiO ₂ | 8 |
| 5/Caractérisation de TiO ₂ | 10 |
| 6/Choix de TiO ₂ | 10 |
| 7/Dopage de TiO ₂ | 10 |
| 8/Les effets du dioxyde de titane sur la santé humaine..... | 12 |
| 9/Principe de la photocatalyse hétérogène..... | 12 |
| 10/La photocatalyse hétérogène..... | 13 |
| 10-1/Influence de la concentration en catalyseur..... | 14 |
| 10-2/Influence de la concentration initiale en polluants..... | 14 |
| 10-3/Influence du pH initial..... | 16 |
| 10-4/influence de la structure cristalline..... | 16 |
| 10-5/Influence de la surface spécifique et la taille des grains..... | 17 |
| 10-6/Influence de la composition aqueuse..... | 17 |
| 10-7/Influence de la température..... | 17 |
| 10-8/Influence de la force ionique..... | 18 |
| 10-9/Influence de la dureté de l'eau..... | 18 |

Chapitre II : Partie pratique

Partie I : matériels, produits et techniques d'analyses

| | |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1/Techniques d'analyses..... | 20 |
| 1-1/Spectroscopie UV-visible..... | 20 |
| 1-1-a/Domaine spectrale..... | 20 |
| 1-1-b/Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer Lambert)..... | 21 |
| 1-1-c/Validité de la loi de Beer Lambert..... | 22 |
| 1-2/Spectroscopie IR..... | 22 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1-2-a/Principe | 22 |
| 2/Matériels et produits chimiques..... | 23 |
| 2-1/Matériels | 23 |
| 2-1-a/La balance..... | 23 |
| 2-1-b/pH-mètre..... | 23 |
| 2-1-c/Four | 24 |
| 2-1-d/cellule à photocatalyse..... | 24 |
| 2-1-e/Spectrophotomètre UV | 25 |
| 2-2/Produits chimiques | 25 |
| 2-2-a/ Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène (HCl) | 25 |
| 2-2-b/Hydroxyde de sodium (NaOH) | 26 |
| 2-2-c/Dioxyde de titane ou oxyde de titane (TiO ₂) | 26 |
| 2-2-d/L'aspirine ou l'acide acétylsalicylique..... | 27 |
| 2-2-e/Chlorure de sodium (NaCl)..... | 27 |
| 2-2-f/l'oxyde de cuivre (CuO) | 27 |
| 2-2-g/Carbonate de calcium (CaCO ₃)..... | 27 |

Partie II : Résultats et discussions

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1/Courbe d'étalonnage | 28 |
| 1-1/Mode opératoire | 28 |
| 2/Détermination du taux d'élimination de l'acide acétylsalicylique | 29 |
| 3/Détermination de la longueur d'onde maximale | 29 |
| 3-1/Mode opératoire | 29 |
| 4/Analyse chimique par IR..... | 30 |
| 4-1/Discussion..... | 31 |
| 5/Influence des différents paramètres sur l'élimination de l'acide acétylsalicylique par la photodégradation en présence du catalyseur TiO ₂ | 31 |
| 5-1/Influence de la concentration initiale | 31 |
| 5-1-1/Mode opératoire | 31 |
| 5-1-2/Discussion | 33 |
| 5-2/Influence du pH..... | 33 |
| 5-2-1/Mode opératoire | 35 |
| 5-2-2/Discussion | 35 |
| 5-3/Influence de la masse de TiO ₂ | 35 |
| 5-3-1/Mode opératoire | 37 |
| 5-3-2/Discussion | 37 |
| 5-4/Influence de la teneur de CuO..... | 37 |
| 5-4-1/Mode opératoire | 38 |
| 5-4-2/Discussion | 38 |
| 5-5/Influence de la force ionique..... | 38 |
| 5-5-1/Mode opératoire | 38 |
| 5-5-2/Discussion | 39 |
| 5-6/Influence de la dureté de l'eau | 39 |
| 5-6-1/Mode opératoire | 39 |
| 5-6-2/Discussion | 41 |
| Conclusion | 42 |
| Bibliographie | |
| Résumé | |

Résumé

L'objectif de ce travail est de réduire l'impact sur l'environnement d'un rejet pharmaceutique (l'acide acétylsalicylique) en utilisant la photo-dégradation catalytique en présence de la poudre semi conductrice (TiO_2) préalablement caractérisée. Une série d'essais a été réalisée afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur le taux de dégradation de l'acide acétylsalicylique par le dioxyde de titane en présence des rayons UV tel que la masse de la poudre ainsi que concentration initiale et le pH de la solution.

L'analyse par infrarouge a montré les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes caractéristiques correspondantes aux différentes fonctions chimiques.

La photo dégradation de l'acide acétylsalicylique par TiO_2 est très intéressante car elle donne des résultats encourageants. L'étude de la photo-dégradation à de différentes concentrations de cet acide a mis en évidence que les faibles concentrations donnent de meilleurs taux d'élimination. Le taux de dégradation de cet acide augmente avec l'augmentation du pH, il atteint la valeur maximale à $\text{pH}=8$. La masse idéale de TiO_2 qui donne le taux de d'élimination important est de 1g/l. Le traitement thermique du TiO_2 avec l'ajout de CuO avec des teneurs respectivement 5%, 10% donne de mauvais résultats de dégradation de cet acide. Le pourcentage important d'élimination est observé dans le cas de TiO_2 calciné.

Abstract

The objective of this work is to reduce the environmental impact of a Pharmaceutical (acetylsalicylic acid) using photo-degradation catalyst in the presence of the semi-conducting powder (TiO_2) previously characterized. A series of tests has been carried out in order to highlight the influence of certain parameters on the rate of degradation of acetylsalicylic acid by titanium dioxide in the presence of UV rays such as the mass of the powder and than the initial concentration and the pH of the solution.

Infrared analysis showed the different chemical groups that characterize the presence of characteristic bands corresponding to the different chemical functions.

The photo degradation of acetylsalicylic acid by TiO_2 is very interesting car it gives encouraging results. The study of photo-degradation at different concentrations of this acid on the basis that concentrations of low yield better disposal rates. The rate of degradation of this acid increases with increasing pH, the maximum value at $\text{pH} = 8$. The ideal mass of TiO_2 which gives the high removal rate is 1 g / l. The treatment thermal properties of TiO_2 with the addition of CuO with contents of 5%, 10% gives poor results of degradation of this acid.

The high percentage is observed in the case of calcined TiO_2 .