

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des Procédés Membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération
(LPMTSR)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présentée par
DEKKOUCHE Seghir

Thème

Élaboration et application de Membranes à Matrice Mixte (MMM) du type photocatalytique destinées pour la séparation et l'élimination de micropolluants pharmaceutiques

Soutenue le : 30/10/2022

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BENAMOR Mohamed
Mme SENHADJI Ounissa
Mme FONTAS Claudia
Mme AISSANI Farida
Mr ZERTAL Abdennour
Mr BEY Said

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur.
MCA

Univ. de Bejaia
Univ. de Bejaia
Univ. de Girona-Espagne
Univ. de Bejaia
Univ. de Constantine
Univ. de Bejaia

Président
Rapporteur
Co-Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

A mes parents

A ma sœur

A mon frère

A ma famille

A mes amis

Remerciements

Tout d'abord, Dieu soit loué, qui grâce à lui j'ai accompli le présent travail de thèse. Puis je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à mes parents pour tous ce qu'ils ont fait pour moi, de m'avoir encouragé à faire ce que j'avais envie de faire et de m'avoir soutenu durant toute ma vie, particulièrement durant mon parcours de doctorat. Je remercie aussi ma sœur, mon frère et tous les membres de ma famille d'avoir été toujours à mes côtés.

Je tiens à remercier l'Université de Bejaia pour les stages accordés et je remercie aussi les responsables du programme Erasmus Mundus de m'avoir accordé deux bourses d'étude à l'étranger.

Je remercie le laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération (LPMTSR) de l'université de Bejaia-Algérie, Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM) de l'université de Porto-Portugal et le département de chimie de l'université de Girona-Spain de m'avoir accueilli durant ma thèse.

Mes plus grands remerciements vont à ma directrice et co-directrice de thèse Pr Ounissa Senhadji-Kebiche et Pr Claudia Fontas, respectivement, pour leur bon encadrement. Je remercie aussi Pr Adrian M.T. Silva et Dr Sergio Morales-Torres de m'avoir supervisé durant ma période de mobilité Erasmus à l'université de Porto-Portugal. Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements à l'équipe de recherche avec laquelle j'ai collaboré au LSRE-LCM notamment Pr. Joaquim L. Faria, Dr Ana R. Ribeiro et autres, pour leur disponibilité, leurs contributions à mon travail de thèse et surtout leurs accueil et gentillesse.

Je désire exprimer ma profonde gratitude à Mr Benamor Mohamed (professeur de l'université de Bejaia), à Mme Aissani Farida (professeur l'université de Bejaia), à Mr Zertal Abdennour (professeur de l'université de Constantine) et à Mr Bey Said (MCA à l'université de Bejaia) pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de thèse en acceptant de faire partie de l'équipe de Jury.

Ensuite, j'aimerais remercier, sans exception, tout le personnel technique du bloc 11 de l'Université de Bejaia, particulièrement Fouzia, B. Kahina, M. Kahina et Katia pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Remerciements

Mes remerciements vont également à l'ensemble des collègues et équipe du laboratoire LPMTSR : Said, Malek, Mme Ouaghli, Louanas, Lamia, Hanifa, Dalila, Ferhat, Narimene, Djoumad, Abdelhalim, Salima, Sabrina, Hassina, Salma et Katia, et aussi à mes amis de l'université : Malika, Damia, Kahina, Redouane, Athman, Fatsah, Boubkeur et Walid. Je n'oublie pas de remercier Ruben Vera et aussi tous mes amis que je n'ai pas cités.

| *Contributions scientifiques*

Contributions scientifiques

Publications

- ***In situ* growth and crystallization of TiO₂ on polymeric membranes for the photocatalytic degradation of diclofenac and 17 α -ethinylestradiol.**

Seghir Dekkouche, Sergio Morales-Torres, Ana R. Ribeiro, Joaquim L. Faria, Claudia Fontas, Ounissa Kebiche-Senhadji, Adrian M.T. Silva.

Chemical Engineering Journal 427 (2022) 131476

Manifestations scientifiques

- ***Microfiltration membranes for photocatalytic degradation of emerging contaminants.***

Seghir Dekkouche, Sergio Morales-Torres, Ana R. Ribeiro, Joaquim L. Faria, Claudia Fontas, Ounissa Kebiche-Senhadji, Adrian M.T. Silva.

2nd Doctoral Congress in Engineering, June 8-9, 2017, FEUP, Porto, Portugal.

- ***Photocatalytic degradation of micropollutants using TiO₂-coated microfiltration membranes.***

Seghir Dekkouche, Sergio Morales-Torres, Ana R. Ribeiro, Joaquim L. Faria, Claudia Fontas, Ounissa Kebiche-Senhadji, Adrian M.T. Silva.

2nd Summer school on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes of the European PhD School on AOPs, July 10-14, 2017, Porto, Portugal.

- ***Photocatalytic membranes for degradation of water organic micropollutants.***

Seghir Dekkouche, Sergio Morales-Torres, Ana R. Ribeiro, Joaquim L. Faria, Claudia Fontas, Ounissa Kebiche-Senhadji, Adrian M.T. Silva.

4th International Conference On Energy and Environment Research, July 17-20, 2017, ISEP (Polytechnic of Porto), Portugal.

- ***Photoactive microfiltration membranes for degradation of organic micropollutants in water.***

Seghir Dekkouche, Sergio Morales-Torres, Ana R. Ribeiro, Joaquim L. Faria, Claudia Fontas, Ounissa Kebiche-Senhadji, Adrian M.T. Silva.

18th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC18), November 26-29, 2017, Porto, Portugal.

| *Sommaire*

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Crise d'eau	9
I.2. Pollution aquatique	10
I.3. Type de polluants.....	12
I.3.1. Polluants conventionnels	12
I.3.2. Polluants émergents (PEs)	13
I.3.2.1. Classification des polluants émergents.....	14
I.3.2.1.1. Les produits pharmaceutiques (PPs).....	14
I.3.2.1.2. Les produits de soins personnels (PSPs).....	15
I.3.2.1.3. Les perturbateurs endocriniens (PEDs)	17
I.3.2.2. Toxicité des polluants émergents et réglementation.....	18
I.3.2.3. Traitement des polluants émergents	20
I.3.2.4. Le diclofénac (DCF)	21
I.3.2.4.1. Le DCF dans l'environnement aquatique	22
I.3.2.4.2. Ecotoxicité du DCF.....	22
I.3.2.5. Le 17 α - éthinylestradiol (EE2).....	24
I.3.2.5.1. L'EE2 dans l'environnement aquatique.....	25
I.3.2.5.2. Ecotoxicité de l'EE2	26
I.4. Membranes à matrice mixte (MMM)	27
I.4.1. Elaboration des MMM	29
I.4.1.1. Techniques d'élaboration des MMM	29
I.4.1.1.1. Techniques d'élaboration des MMM à charge incorporée	30
a) Inversion de phase	30
b) Electrofilage (Electrospinning).....	33
I.4.1.1.2. Techniques d'élaboration des MMM à charge localisée à la surface	34
a) Techniques de dépôt physique de la charge minérale.....	34
b) Techniques de dépôt chimique de la charge minérale	35
I.4.2. Application des MMM dans l'élimination des polluants organiques en solution aqueuses	37
I.4.2.1. Adsorption et/ou filtration	38
I.4.2.2. Dégradation photocatalytique.....	41

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1.	Produits chimiques	66
a)	Choix du support membranaire	67
b)	Choix du catalyseur	67
II.2.	Elaboration des membranes	68
II.2.1.	Auto-immobilisation des particules de TiO ₂	68
II.2.2.	Traitement hydrothermal des membranes	69
II.3.	Caractérisation des membranes	70
II.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
a)	Contexte théorique.....	70
b)	Réalisation de l'analyse	73
II.3.2.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	73
a)	Contexte théorique.....	73
b)	Réalisation de l'analyse	73
II.3.3.	Porosité globale	74
II.3.4.	Détermination de la surface spécifique et de la porosité des membranes (Physisorption de N ₂).....	74
a)	Contexte théorique.....	74
b)	Réalisation de l'analyse	75
II.3.5.	Diffraction des rayons X (DRX)	75
a)	Contexte théorique.....	75
b)	Réalisation de l'analyse	77
II.3.6.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF–RTA ou ATR–FTIR).....	78
a)	Contexte théorique.....	78
b)	Réalisation de l'analyse	80
II.3.7.	Mesure de l'angle de contact à l'eau	80
a)	Contexte théorique.....	80
b)	Réalisation de l'analyse	81
II.3.8.	Tests de stabilité physique.....	81
II.4.	Elimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse.....	82
II.4.1.	Dispositif expérimental	82
II.4.2.	Suivi de la concentration des polluants	85

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des membranes photocatalytique

III.1. Methode d'élaboration des membranes	89
III.2. Caractérisation des membranes	89
III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	89
III.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	94
III.2.3. Propriétés texturales et porosité globale.....	96
III.2.4. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)	99
III.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée à de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF–RTA).....	101
III.2.6. Angle de contact à l'eau (θ°).....	105
III.2.7. Durabilité de l'attachement du TiO ₂ aux supports membranaires	106
III.3. Conclusion	108

Chapitre IV : Application des membranes photocatalytiques dans l'élimination des micropolluants pharmaceutiques

IV.1. Élimination du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse	113
IV.1.1. Adsorption du DCF et de l'EE2	113
IV.1.2. Dégradation photocatalytique du DCF et de l'EE2	115
IV.1.3. Stabilité de la performance photocatlytique des membranes	118
IV.1.4. Effet de la durée de la phase d'adsorption (DARK phase) sur les performances des membranes.....	121
IV.1.5. Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité des membranes.....	122
IV.2. Perméabilité aux solutions aqueuses et performance anti-encrassement des membranes.....	123
IV.2.1. Perméabilité aux solutions aqueuses.....	123
IV.2.2. Pouvoir anti-encrassement des membranes	125
IV.3. Conclusion	126

<i>Conclusion générale.....</i>	130
--	------------

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1. Niveau de stress hydrique par pays en 2018.....	10
Figure I.2. Niveau du stress hydrique en 2018, globale et par région.....	10
Figure I.3. Sources de pollution directe et indirecte.....	12
Figure I.4. Distribution des polluants émergents dans l'environnement.....	13
Figure I.5. Représentation schématique de la structure de (a) membranes à matrice mixte à charge solide incorporée dans la phase polymère et (b) membranes à matrice mixte à charge solide déposée sur la surface de la phase polymère.....	29
Figure I.6. Représentation schématique des différentes méthodes de préparation de la solution de base des MMM.....	31
Figure I.7. Préparation des MMM par la technique d'inversion de phase (humide et à sec)	33
Figure I.8. Préparation des fibres à matrice par la technique d'électrofilage.....	34
Figure I.9. Mécanisme d'autoassemblage des particules de TiO ₂ sur une surface membranaire spécifique par (a) une coordination du groupement carboxylate au Ti ⁴⁺ , (b) une liaison H entre le groupe carbonyle et le groupement hydroxyle de TiO ₂ , (c) une coordination des groupements sulfone et éther au Ti ⁴⁺ et (d) une liaison H entre les groupements sulfone et éther et le groupement hydroxyle de TiO ₂	36
Figure I.10. Illustration schématique de la fixation des nanoparticules Ag/SiO ₂ sur une surface membranaire en polyamide par greffage chimique.....	37
Figure I.11. Illustration schématique d'un procédé hybride de photodégradation/filtration des polluants par une membrane photocatalytique à matrice mixte.....	42

Chapitre II : Matériel et méthodes

Figure II.1. Formules développées des molécules de : (a) diclofénac sodique et (b) 17 α -éthynylestradiol.....	67
Figure II.2. Structure cristalline de : rutil (a), anatase (b) et brookite (c).....	68

Liste des figures

Figure II.3. Schéma illustratif de la méthode d'élaboration des membranes photocatalytiques.....	69
Figure II.4. Schéma illustratif du traitement hydrothermal des membranes photocatalytiques.....	70
Figure II.5. Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c).....	71
Figures II.6. Les deux principaux composants d'un MEB, la colonne d'électrons et la console de commande.....	71
Figure II.7. Schéma illustratif de la colonne d'électron montrant le canon à électrons, les lentilles, le système de déviation et le détecteur d'électrons.....	72
Figure II.8. Diagramme schématique d'une thermobalance de l'appareil d'analyse thermogravimétrique.....	73
Figure II.9. Schéma illustratif du principe de la diffraction des rayons X par un cristal (condition de Bragg).....	76
Figure II.10. Géométrie d'un diffractomètre à rayons X.....	77
Figure II.11. Représentation illustrative du principe de fonctionnement de la technique ATR montrant une réflectance totale d'un faisceau infrarouge et une onde évanescente pénétrant un échantillon de zéolite.....	79
Figure II.12. Illustration d'un angle de contact formé par une goutte de liquide déposé sur une surface solide lisse.....	81
Figure II.13. Schéma de l'installation photocatalytique utilisée dans cette étude.....	83
Figure II.14. Photographies de l'installation photocatalytique utilisée dans cette étude.....	84
Chapitre III : Élaboration et caractérisation des membranes photocatalytique	
Figure III.1. Micrographies MEB de la surface des différentes membranes à TiO ₂ autoassemblé et de leurs supports membranaires vierges correspondants.....	91
Figure III.2. Micrographies MEB à haute magnification (50000 ×) de la surface des différentes membranes à TiO ₂ autoassemblé et spectres EDS des zones sélectionnées.....	92
Figure III.3. Représentation schématique de l'interaction entre le TiO ₂ et la structure de la membrane en PS.....	93

Figure III.4. Micrographies MEB de la section transversale des membranes à base de PS et de PVDF (vierges et à TiO ₂ auto-assemblé).....	94
Figure III.5. Courbes thermogravimétriques des membranes N-PS et T-PS (a), N-PTFE et T-PTFE (d) et N-PVDF et T-PVDF (c).....	96
Figure III.6. Porosité globale des différentes membranes développées avec TiO ₂ autoassemblé et de leurs supports membranaires vierges correspondants.....	97
Figure III.7. Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ des membranes N-PS et T-PS (a), N-PTFE et T-PTFE (b) et N-PVDF et T-PVDF (c).....	98
Figure III.8. Spectres DRX des membranes T-PS, T-PTFE et T-PVDF. Le spectre DRX de la membrane T-PS sans cristallisation est inclus pour comparaison.....	100
Figure III.9. Schéma illustratif du mécanisme de réaction hydrothermique de la transformation de TiO ₂ amorphe en anatase.....	100
Figure III.10. Spectres IRTF–RTA des membranes à TiO ₂ avant et après usage et de leurs membranes vierges correspondantes. Le spectre correspondant au TiO ₂ est aussi représenté.....	104
Figure III.11. Variation de l'angle de contact à l'eau en fonction de la nature des membranes étudiées (membranes vierges et avec TiO ₂ auto-assemblé).....	105
Figure III.12. Variation de la quantité de TiO ₂ lessivé en fonction du temps des différentes membranes à TiO ₂ lors des tests d'ultrasonication.....	107
 <i>Chapitre IV : Application des membranes photocatalytiques dans l'élimination des micropolluants pharmaceutiques</i>	
Figure IV.1. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant les expériences de leur élimination (phase adsorption) en solution aqueuse en utilisant (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.....	114
Figure IV.2. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant les expériences de leur élimination en solution aqueuse en utilisant (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.....	117
Figure IV.3. Rendement d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse à un temps de contact de 24 et 48 h par les membranes (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.....	118

Figure IV.4. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant trois cycles consécutifs de leur élimination en solution aqueuse par les membranes (a) T-PTFE et (b) T-PVDF ; rendement à la fin de chaque cycle d'élimination du DCF et de l'EE2 par les membranes (c) T-PTFE et (d) T-PVDF.....	119
Figure IV.5. Photographies des membranes à TiO ₂ assemblé fraîches et usées.....	120
Figure IV.6. Evolution de la concentration normalisée du DCF (a) et de l'EE2 (b) et le rendement de leur élimination (c) par la membrane T-PTFE pendant des expériences avec des phases d'adsorption de différentes durées.....	122
Figure IV.7. Rendements d'élimination du DCF et de l'EE2 par la membrane T-PTFE pour différents débits d'alimentation du réacteur photocatalytique.	123
Figure IV.8. Evolution du flux de perméat pour les membranes (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE et (c) N-PVDF et T-PVDF durant un cycle d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse ; (d) flux de perméat initial des membranes sans et avec TiO ₂	125
Figure IV.9. Evolution du flux de perméat pour les membranes (a) T-PVDF et (b) T-PTFE durant 3 cycles consécutifs de réaction d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse.....	126

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Classes de produits pharmaceutiques (PPs).....	15
Tableau I.2. Classes de produits à soins personnels (PSPs).....	16
Tableau I.3. Classes des perturbateurs endocriniens (PEDs).....	17
Tableau I.4. Effets toxicologiques de polluants émergents.....	19
Tableau I.5. Caractéristiques physicochimiques du DCF.....	21
Tableau I.6. Caractéristiques physicochimiques de l'EE2.....	25
Tableau I.7. Résumé de résultats de travaux de recherche sur l'application des MMM dans des procédés de dépollution des eaux par adsorption et/ou filtration.....	39
Tableau I.8. Résumé de résultats de travaux de recherche dédiés à l'application des MMM dans des procédés de photodégradation des polluants dans l'eau.....	44

Chapitre II : Matériel et méthodes

Tableau II.1. Propriétés physiques des membranes utilisées.....	66
Tableau II.2. Matériaux utilisés comme cristal ATR et leurs propriétés.....	80
Tableau II.3. Longueurs d'onde d'excitation et d'émission du détecteur de fluorescence (FD).....	85

Chapitre III : Élaboration et caractérisation des membranes photocatalytique

Tableau III.1. Teneur des membranes en TiO ₂ déterminée par ATG.....	95
Tableau III.2. Propriétés texturales des membranes étudiées.....	99
Tableau III.3. Taille moyenne des cristaux de TiO ₂	101
Tableau III.4. Résultats de mesure de l'angle de contact à l'eau des membranes.....	106

Notations

Notations

Abréviations

4-MBC 4-Méthyl-benzylidène-camphre

A

AINS Anti-inflammatoires non stéroïdiens

AMo Mode d'action moléculaire

AND Acide désoxyribonucléique

AO7 Orange II

APBS Acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique

ARNm Acide ribonucléique messenger

ASB Albumine sérique bovine

ATG Analyse thermogravimétrique

ATR–FTIR Attenuated total reflection fourier-transform infrared spectroscopy

B

BB Bleu brillant

BET Brunauer-Emmett-Teller

BJH Barrett, Joyner et Halenda

BM-ène Bleu de méthylène

BM-yle Bleu de méthyle

BPA Bisphénol A

BPH-5R Bleu de procion H-5R

C

CA Activated carbon

CB Conduction band

CBZ Carbamazepine

CEs Contaminants émergents

CLUHP Chromatographie en phase liquide à ultra haute performance

CV Cristal violet

D

DCF Diclofénac

DDT Dichloro diphényl trichloroéthane

DEET N,N-diéthyl-m-toluamide

DES	Diéthylstilbestrol
DNT	Dinitrotoluène
DP	Diphénhydramine
DRX	Diffraction des rayons X
E	
E1	Estrone
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EDPB	Ethers diphényliques polybromés
EE2	17 α -éthynylestradiol
EHMC	2-Ethyl-hexyl-4-triméthoxycinnamate
ER	Récepteurs d'œstrogènes
F	
FMBO	Fe–Mn binary oxide
FA	Fuchsine acide
FAO	Food and agriculture organization
FD	Détecteur de fluorescence
G	
GO	Graphene oxide
H	
HAp	Hydroxyapatite
HPAN	Hydrolyzed polyacrylonitrile
I	
IR	Infrarouge
IRTF–RTA	Spectroscopie infrarouge à transforme de Fourier en mode réflectance totale atténuée
L	
LDH	Layered double hydroxide
LED	Light-emitting diode
M	
MCM	Microfibriller cellulose mat
MEB	Microscopie/microscope électronique à balayage
MMM	Membranes à matrice mixte
MNT	Mononitrotoluène

MO	Méthylorange
MOF	Metal-organic frameworks
MON	Matière organique naturelle
MPI	Membranes polymères à inclusion
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotubes
N	
NOCs	N-nitroso compounds
N-PS	Membrane en polysulfone vierge
N-PTFE	Membrane en polytétrafluoroéthylène vierge
N-PVDF	Membranes en polyvinylidene fluoride vierge
O	
OC	Octyl-triazone
OG	Orange G
OMC	Octyl-méthoxycinnamate
ONU	Organisation des nations unies
P	
PANI	Polyaniline
PANI@GO	Polyaniline functionalized graphene oxide
PBB	Phtalate de benzyle et de butyle
PCTEU	Procédés conventionnels de traitement des eaux usées
PDA	Polydopamine
PDCH	Phtalate de dicyclohexyle
PDEH	Phtalate de di-(2-éthylhexyle)
PEDs	Perturbateurs endocriniens
PEG	Polyéthylène glycol
PEI	Polyéthylèneimine
PEs	Polluants émergents
PES	Polyethersulfone
PGS	Progestérone
PIMs	Polymer inclusion membranes
PLA	Polylactic acid
PMEH	Phtalate de mono-2-éthylhexyle
POA	Procédés d'oxydation avancée
POAc	Procédés d'oxydation avancée catalytiques

POAe	Procédés d'oxydation avancée électrochimiques
POAp	Procédés d'oxydation avancée physiques
PPs	Produits pharmaceutiques
PPSU	Polyphénylsulfone
PS	Polysulfone
PSPs	Produits de soins personnels
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PU	Polyuréthane
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
R	
RB	Rose bengale
RD 23	Rouge direct 23
RD80	Rouge direct 80
RE	Réponse œstrogénique
rGO	Reduced graphene oxide
RG	Rouge congo
RhB	Rhodamine B
RMP	Réacteurs à membrane photocatalytique
RR 198	Rouge réactif 198
S	
SEM	Scanning electron microspoy/microscope
SS	Solaire simulée
STEP	Stations d'épuration des eaux usées
SPEN	Sulfonated polyarylene ether nitrile
T	
T-PS	Membrane en polysulfone à TiO ₂ immobilisé
T-PTFE	Membrane en polytétrafluoroéthylène à TiO ₂ immobilisé
T-PVDF	Membrane en polyvinylidene fluoride à TiO ₂ immobilisé
TCC	Triclocarban
TGA	Thermogravimetric analysis
TCS	Triclosan
TTIP	Titanium (IV) isopropoxide
U	

UE	Union Européenne
UHPLC	Ultra high performance liquid chromatography
USA	United states of america
USEPA	United States environmental protection agency
UV	Ultra-violet
V	
VB	Valence band
Vis	Visible
VM	Vert de Malachite
Z	
ZIF-8	Zeolite imidazolate metal-organic frameworks-8
ZIF-67	Zeolite imidazolate metal-organic frameworks-67
ZIF-71	Zeolitic imidazolate frameworks-71

Symboles

A_m	Section active de la membrane
d, d	Espacement interplanaire du réseau périodique régulier des atome d'un cristal
d_{TiO_2}	Taille moyenne des cristaux de TiO_2
dp	Profondeur de pénétration
E_g	Band-gap energy
e^-	électron
E	Champ électrique après le déclin exponentiel
E_0	Champ électrique avant le déclin exponentiel
F	Flux de perméat
h^+	trou de charge positive
K	Constante liée à la forme de la cristallite
m_s	Poids de la membrane sèche
m_d	Poids de la membrane humide
n_2	Indice de réfraction de l'échantillon
n_1	Indice de réfraction du cristal ATR
n	Ordre de réflexion
$\cdot OH$	Radical hydroxyle
$O_2^{\cdot -}$	Superoxyde

pH_{PZC}	pH du point de charge nulle
S_{BET}	Surface spécifique BET apparente
t	Temps d'échantillonnage
V_{pore}	Volume des pores
V	Volume de l'échantillon du perméat
z	Distance à partir de la surface du cristal ATR
β	Largeur à mi-hauteur d'un pique correspondant à une cristallite
γ_{lv}	Tension interfaciale liquide–vapeur
γ_{sv}	Tension interfaciale solide–vapeur
γ_{sl}	Tension interfaciale solide–liquide
ε	Porosité globale
θ	Angle entre le rayon X et le plan réflecteur
θ	Angle de diffraction correspondant au maximum du pique de diffraction d'une cristallite
θ	Angle du rayonnement incident
θ	Angle de contact
θ_{Critique}	Angle critique
λ	Longueur d'onde
λ_{Exc}	Longueur d'onde d'excitation
λ_{Em}	Longueur d'onde d'émission
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Densité de l'eau
ρ_{p}	Densité du polymère de base

Introduction générale

Introduction générale

Selon l'ONU [1], 2,3 milliards de personnes vivent aujourd'hui dans des pays qui souffrent d'une pénurie d'eau. La cause de cette crise ne revient pas seulement à l'épuisement des ressources naturelles en eau, elle revient aussi à la pollution aquatique engendrée par l'introduction, dans les différents plans d'eau, de substances indésirables qualifiées de polluants de différentes natures dont les molécules pharmaceutiques.

Durant ces dernières décennies, la production et la consommation des produits pharmaceutiques ont considérablement augmentées [2]. Ces produits, utilisés pour le bien des humains et des animaux sont complètement ou partiellement métabolisés puis libérés dans l'environnement à travers les urines et les excréments du corps sous forme de métabolites et/ou sous leurs formes initiales [2, 3]. Les hôpitaux et l'industrie contribuent aussi à la contamination de l'environnement aquatique par ces substances [2, 3] qui présentent un défi majeur pour les stations conventionnelles d'épuration des eaux usées qui ne parviennent pas à les éliminer complètement [4, 5]. Un bon nombre de ces substances et leurs métabolites actifs se retrouvent ainsi à des concentrations variables dans les eaux de surface et souterraines et même dans l'eau potable [4, 6, 7], ce qui présente un risque élevé pour la santé humaine et la vie aquatique [3, 8, 9].

Les produits pharmaceutiques sont classés dans de nombreux groupes, notamment les hormones, les anti-inflammatoires, les antiépileptiques, les antidépresseurs, les antibiotiques, etc. [2]. Parmi tous ces produits pharmaceutiques, on trouve le diclofénac (DCF) et le 17 α -éthynylestradiol (EE2) qui ont été inclus par l'union européenne (UE) dans la liste des substances prioritaires à surveiller depuis le 20 mars 2015 dans la décision 2015/495/UE [10]. Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien principalement prescrit pour le traitement de la polyarthrite rhumatoïde et d'autres maladies inflammatoires [9]. Le 17 α -éthynylestradiol est une hormone stéroïde synthétique produite à partir de l'hormone naturelle 17-estradiol (E2) et il est principalement utilisé comme œstrogène dans la composition de nombreux contraceptifs oraux combinés [9, 11]. La contamination des différents types d'eau par le DCF et l'EE2 a été largement mentionnée dans la littérature [9, 12-14]. Même à de très faibles concentrations (ng L⁻¹), la présence de ces substances organiques dans l'eau peut conduire à des complications cardiovasculaires dans le cas du DCF [9] et nuire à la reproduction de certaines espèces de poissons dans le cas de l'EE2 [14].

La résistance des produits pharmaceutiques aux procédés conventionnels de traitement des eaux usées (PCTEU) et leurs impacts négatifs sur la santé humaine et la vie aquatique sont à l'origine du développement de nouvelles technologies de traitement des eaux dont les procédés d'oxydation avancée (POA). Selon beaucoup d'études menées ces dernières années [15-17], ces techniques semblent constituer une bonne alternative aux procédés conventionnels de traitement des eaux ou comme traitements additionnels pour l'élimination de ces micromolécules organiques persistantes. Les POA incluent de nombreux types de procédés, notamment les POA employant l'ozone et/ou l'UV, les POA électrochimiques (POAe), les POA catalytiques (POAc) et les POA physiques (POAp) [18]. Quel que soit le type de ces procédés, leur efficacité à dégrader des polluants organiques en milieu aqueux est principalement liée à la quantité en radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés au cours du processus, ces radicaux sont des espèces extrêmement réactives et elles attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse habituellement de l'ordre de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19].

Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène qui repose essentiellement sur l'utilisation des photocatalyseurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) qui a été largement utilisé dans de nombreuses études [20-22] principalement en raison de son coût relativement faible [23] et de son efficacité dans la photodégradation et la minéralisation d'une large gamme de micromolécules organiques [24, 25].

Les photocatalyseurs sont souvent utilisés sous forme de particules en suspension dans l'eau [22, 24, 26], et cela requiert une étape de traitement supplémentaire pour la récupération du matériau, ce qui est généralement difficile en raison de la forte dispersion des nanoparticules de catalyseur dans le milieu réactionnel.

Pour surmonter cette limitation, des systèmes hybrides basés sur l'intégration des POA dans la technologie membranaire ont fait l'objet de beaucoup d'études, ces dernières années [27-32]. Ces systèmes hybrides intégrés sont connus sous le nom de réacteurs à membrane photocatalytique (RMP) et sont principalement mis en œuvre par deux configurations : (i) immobilisation du photocatalyseur sur/dans la membrane, ou (ii) une configuration avec un photocatalyseur en suspension dans l'eau et une membrane agissant comme barrière physique pour les nanoparticules du photocatalyseur et les contaminants [27, 28]. Le deuxième système est le plus investi, mais cette configuration présente l'inconvénient de l'encrassement des membranes, causé par les polluants et les particules du catalyseur. L'immobilisation des

photocatalyseurs dans/sur des membranes a été ainsi considérée par de nombreuses études pour atténuer l'encrassement et afin d'obtenir des flux de perméat élevés [29-32]. De plus, dans ce cas, la membrane agit simultanément comme support du catalyseur et barrière sélective et/ou adsorbante pour les substances à éliminer. La photodégradation des polluants s'effectue ainsi, en une seule étape, économisant de l'énergie, du temps et de l'espace. Néanmoins, les membranes photocatalytiques présentent certains inconvénients comme une éventuelle lixiviation du photocatalyseur et une réduction de la surface accessible à l'irradiation et aux polluants. Ces membranes sont aussi susceptibles d'être endommagées par l'irradiation UV et les espèces réactives de l'oxygène lorsque des supports membranaires polymères sont employées à la place des supports céramiques [32, 33]. Malgré leur résistance aux rayonnements UV, ces derniers présentent l'inconvénient de leur coût élevé comparé à celui des membranes polymères [34].

Compte tenu de cet aspect économique et pour contourner les limitations de l'emploi de membranes polymères appropriées, Chin et al. [34] ont mené une étude qui a conduit à la sélection de certains matériaux polymères résistant aux UV, tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polysulfone (PS). Ces polymères ont été employés dans plusieurs études ayant pour objet le développement et l'application de membranes photocatalytiques destinées à la dégradation des molécules pharmaceutiques ou d'autres molécules organiques se trouvant dans l'eau [30, 31, 35]. Les limitations d'utilisation des supports polymères peuvent être contournées en améliorant la porosité de la membrane et l'attachement du photocatalyseur à sa surface par des méthodes de synthèse spécifiques qui permettent de contrôler la taille, la dispersion et la phase cristalline du photocatalyseur attaché à la membrane [32].

Dans la présente thèse, nous explorons une nouvelle approche dans la préparation de différentes membranes photocatalytiques innovantes à base de trois polymères différents (PS, PVDF, PTFE) chargés de particules de TiO_2 employé comme photocatalyseur. Les performances des membranes développées sont évaluées par des expériences d'adsorption-dégradation photocatalytique de deux micropolluants pharmaceutiques le DCF et l'EE2.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres. Le chapitre I concerne la recherche bibliographique qui a permis de montrer les différents points liés au sujet de cette thèse en passant en revue la crise d'eau, la pollution aquatique et la technologie des membranes à matrice mixte (MMM), particulièrement les membranes photocatalytiques. Le chapitre II

décrit de manière détaillée tout le matériel employé, la méthode et les étapes d'élaboration des membranes étudiées, les différentes techniques d'analyses et de caractérisations physicochimiques utilisées ainsi que le principe de leur fonctionnement. Le réacteur employé lors de l'application des membranes élaborées dans l'adsorption-photodégradation du DCF et de l'EE2, y est également décrit. Dans le chapitre III, nous exposons les résultats obtenus des caractérisations physicochimiques des membranes élaborées. Le dernier chapitre englobe les résultats relatifs à l'application des membranes obtenues dans l'élimination du DCF et de l'EE2. Nous terminons avec une conclusion générale qui englobe les résultats les plus significatifs de ce travail ainsi que les perspectives envisagées pour compléter et booster les travaux futurs.

Références bibliographiques

- [1] U. Nations, Summary Progress Update 2021: SDG 6 — water and sanitation for all, (2021).
- [2] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature, *International journal of hygiene and environmental health*, 214 (2011) 442-448.
- [3] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo, Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Science of the total environment*, 430 (2012) 109-118.
- [4] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the total environment*, 473-474 (2014) 619-641.
- [5] E.N. Evgenidou, I.K. Konstantinou, D.A. Lambropoulou, Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review, *Science of the total environment*, 505 (2015) 905-926.
- [6] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environmental pollution*, 163 (2012) 287-303.
- [7] S.A. Snyder, Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water, *Ozone: Science & Engineering*, 30 (2008) 65-69.
- [8] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants*, 3 (2017) 1-16.
- [9] A. Mavragani, K. Sypsa, A. Sampri, K. Tsagarakis, Quantifying the UK Online Interest in Substances of the EU Watchlist for Water Monitoring: Diclofenac, Estradiol, and the Macrolide Antibiotics, *Water*, 8 (2016) 542.
- [10] L. Rizzo, S. Malato, D. Antakyali, V.G. Beretsou, M.B. Dolic, W. Gernjak, E. Heath, I. Ivancev-Tumbas, P. Karaolia, A.R. Lado Ribeiro, G. Mascolo, C.S. McArdell, H. Schaar, A.M.T. Silva, D. Fatta-Kassinos, Consolidated vs new advanced treatment methods for the

removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, *Science of the Total Environment*, 655 (2019) 986-1008.

[11] P. Schroder, B. Helmreich, B. Skrbic, M. Carballa, M. Papa, C. Pastore, Z. Emre, A. Oehmen, A. Langenhoff, M. Molinos, J. Dvarioniene, C. Huber, K.P. Tsagarakis, E. Martinez-Lopez, S.M. Pagano, C. Vogelsang, G. Mascolo, Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states-considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac, *Environmental science and pollution research international*, 23 (2016) 12835-12866.

[12] S. Zorita, L. Martensson, L. Mathiasson, Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden, *Science of the total environment*, 407 (2009) 2760-2770.

[13] A.Z. Aris, A.S. Shamsuddin, S.M. Praveena, Occurrence of 17-alpha-ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review, *Environment international*, 69 (2014) 104-119.

[14] Y. Zuo, K. Zhang, S. Zhou, Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17alpha-ethinylestradiol (EE2) in lake surface water, a case study, *Environmental science. Processes & impacts*, 15 (2013) 1529-1535.

[15] K.H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 1033-1041.

[16] Y. He, N.B. Sutton, H.H.H. Rijnaarts, A.A.M. Langenhoff, Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 182 (2016) 132-141.

[17] Y. Cui, Q. Ma, X. Deng, Q. Meng, X. Cheng, M. Xie, X. Li, Q. Cheng, H. Liu, Fabrication of Ag-Ag₂O/reduced TiO₂ nanophotocatalyst and its enhanced visible light driven photocatalytic performance for degradation of diclofenac solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 136-145.

[18] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hubner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water research*, 139 (2018) 118-131.

- [19] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [20] N.F. Moreira, J.M. Sousa, G. Macedo, A.R. Ribeiro, L. Barreiros, M. Pedrosa, J.L. Faria, M.F. Pereira, S. Castro-Silva, M.A. Segundo, C.M. Manaia, O.C. Nunes, A.M. Silva, Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity, *Water research*, 94 (2016) 10-22.
- [21] B. Czech, K. Rubinowska, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water, *Adsorption*, 19 (2013) 619-630.
- [22] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2013) 27-47.
- [23] P. Wang, Membrane photoreactors (MPRs) for photocatalysts separation and pollutants removal: Recent overview and new perspectives, *Separation Science and Technology*, 51 (2015) 147-167.
- [24] P. Calza, V. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 197-205.
- [25] L. Rizzo, S. Meric, M. Guida, D. Kassinos, V. Belgiorno, Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals, *Water research*, 43 (2009) 4070-4078.
- [26] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 53-59.
- [27] S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 71-91.
- [28] B.L. Phoon, C.C. Ong, M.S. Mohamed Saheed, P.-L. Show, J.-S. Chang, T.C. Ling, S.S. Lam, J.C. Juan, Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 400 (2020) 122961.

- [29] L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M. Silva, Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water, *Water research*, 77 (2015) 179-190.
- [30] Q. Wang, C. Yang, G. Zhang, L. Hu, P. Wang, Photocatalytic Fe-doped TiO₂/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 319 (2017) 39-47.
- [31] K. Fischer, M. Grimm, J. Meyers, C. Dietrich, R. Gläser, A. Schulze, Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 49-57.
- [32] K. Fischer, P. Schulz, I. Atanasov, A. Abdul Latif, I. Thomas, M. Kühnert, A. Prager, J. Griebel, A. Schulze, Synthesis of High Crystalline TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane to Degrade Pollutants from Water, *Catalysts*, 8 (2018) 376.
- [33] Y. Shi, J. Huang, G. Zeng, W. Cheng, J. Hu, Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light?, *Journal of Membrane Science*, 584 (2019) 364-392.
- [34] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process, *Journal of Membrane Science*, 275 (2006) 202-211.
- [35] L. Paredes, S. Murgolo, H. Dzinun, M.H. Dzarfan Othman, A.F. Ismail, M. Carballa, G. Mascolo, Application of immobilized TiO₂ on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different water matrices, *Applied Catalysis B: Environmental*, 240 (2019) 9-18.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Crise d'eau

L'eau, synonyme de la vie sur terre, est l'une des ressources naturelles les plus importantes de la planète et elle est l'élément dominant dans la composition chimique de tous les organismes existants sur terre. L'importance de l'eau chez l'Homme réside dans son indispensabilité dans les activités qu'il exerce qu'elles soient domestiques, industrielles ou dans l'agriculture. Si l'importance de cet élément vital reste illimitée, les ressources en eau douce sont limitées avec seulement 2,8% de la totalité d'eau qui recouvre la planète terre (70-72%) [1]. Encore moins, les ressources en eau douce accessible à l'usage familial sont inférieures à 1% [1, 2]. La croissance rapide de la population mondiale (80 millions personne/an selon le site <https://www.worldometers.info/water>) et le développement croissant de l'industrie et de l'agriculture ont conduit à une demande en eau douce qui ne cesse d'augmenter (64 milliard m³/an selon <https://www.worldometers.info/water>) en causant une pénurie d'eau dans beaucoup de pays [3]. On a commencé à parler de cette pénurie d'eau vers l'année 1900, lorsque 2% de la population mondiale a connu une crise d'eau chronique (<1000 m³/habitant/an). Vers 1960, cette crise hydrique a touché 9% de la population mondiale puis ce pourcentage est passé à 35% en 2005 [4, 5]. Aujourd'hui, selon l'organisation des nations unies (ONU), 2,3 milliards de personnes vivent dans des pays soumis au stress hydrique dont 733 millions de personnes résident dans des pays touchés par une forme aigue et critique de ce stress (figures I.1 et I.2) [6]. D'après la FAO (food and agriculture organization), d'ici 2025, les pays et les régions abritant 1,800 milliards de personnes connaîtront une pénurie d'eau absolue et deux tiers de la population mondiale pourraient être soumis à une situation de stress hydrique [5].

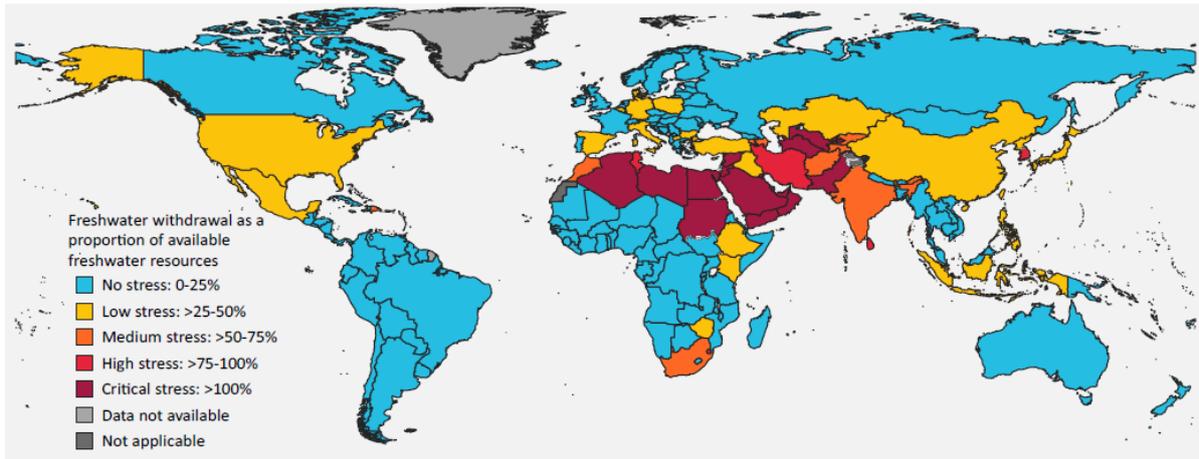


Figure I.1. Niveau de stress hydrique par pays en 2018 [6].

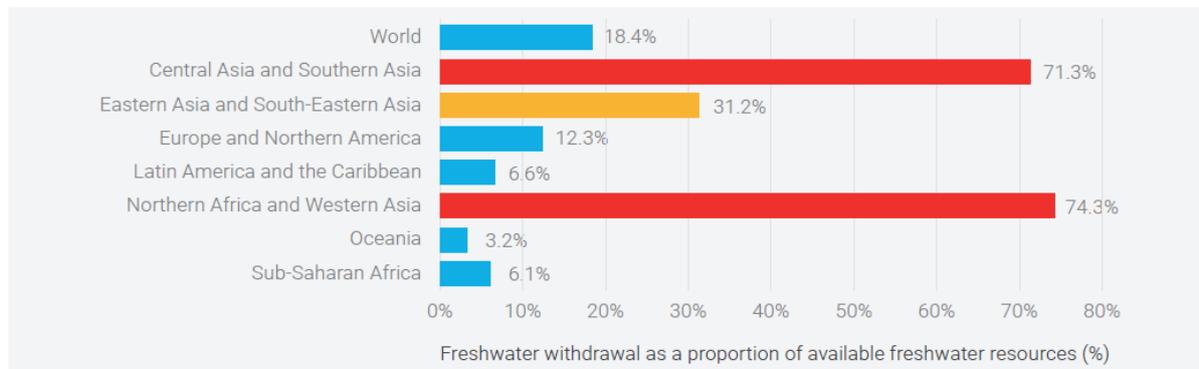


Figure I.2. Niveau du stress hydrique en 2018, globale et par région [6].

I.2. Pollution aquatique

La crise d'eau n'est pas seulement un résultat de l'épuisement des ressources en eau douce, elle est aussi causée et accentuée par le phénomène de la pollution aquatique qui ne cesse de s'amplifier [1, 2]. La pollution de l'eau se définit par la pénétration de certains constituants indésirables dans le milieu aquatique en modifiant par conséquent la qualité physique, chimique et biologique de l'eau et la rendant nocive pour la santé humaine et animale et nuisible à l'écosystème aquatique en général [7, 8]. Parallèlement aux sources naturelles de pollution aquatique (volcans, roches souterraines, pluies acide...etc.), ces constituants indésirables, dits polluants, proviennent principalement des déchets industriels, des pratiques agricoles modernes, des activités domestiques et d'autres activités anthropiques tels que les moyens de transport et ils se trouvent au final, dans les différents plans d'eau, d'une façon directe ou indirecte (figure I.3) [1, 9].

On parle de pollution directe lorsque des rejets fluides sont versés directement dans l'environnement aquatique comme dans le cas des boîtes industrielles qui rejettent leurs

effluents liquides directement dans la mer ou dans la rivière, sans même les avoir traités. Cela rend l'eau toxique, causant parfois la mort de beaucoup de créatures aquatiques tels que les poissons. La toxicité des eaux de surface polluées affecte également l'être humain en étant à l'origine de plusieurs maladies et même de la mort chez les personnes qui exercent des activités sportives ou de loisir dans des plans d'eau pollués [10]. La pollution indirecte de l'eau n'est pas causée par les contaminants versés directement dans les eaux de surface, elle est plutôt causée par ceux qui se retrouvent déjà dans le sol. L'exemple le plus connu de nos jours est celui de l'entraînement lent des engrais et des pesticides chimiques à travers le sol par les eaux de pluie et d'irrigation pour se retrouver finalement dans les eaux souterraines, puis dans divers cours d'eau. Aussi, la pollution de l'air peut provoquer la chute de pluies acides qui sont une source de pollution des lacs, des ruisseaux et des rives, ce qui peut être extrêmement nocif pour la faune et la flore [10].

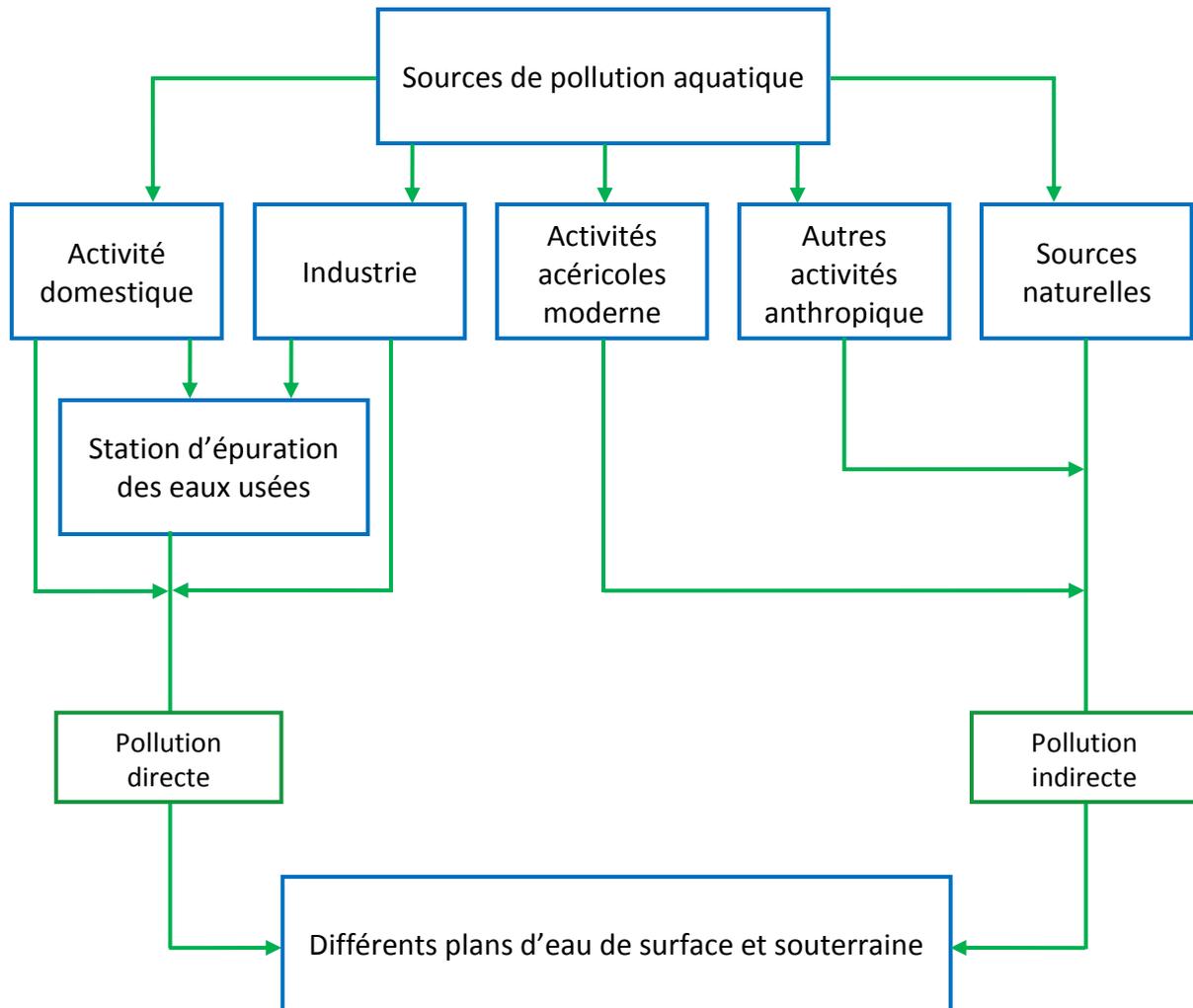


Figure I.3. Sources de pollution directe et indirecte.

I.3. Type de polluants

Dans la situation actuelle due à l'urbanisation incontrôlée, à l'industrialisation et aux activités non gérées, un groupe diversifié de polluants est entré dans nos ressources en eau. Ces polluants, allant des ions simples aux macromolécules complexes, peuvent être classés en deux catégories à savoir les polluants conventionnels et les polluants émergents [11].

I.3.1. Polluants conventionnels

Les polluants conventionnels sont ceux dont la limite standard souhaitable et admissible dans l'eau et leurs impacts sur l'écosystème et la santé humaine sont connus et bien décrits dans la littérature. Cette catégorie de polluants comprend les nutriments (nitrates et phosphates), les halogénures (Fluorure, chlorure et bromure) et les traces des métaux lourds (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, As, Hg...etc.).

I.3.2. Polluants émergents (PEs)

Généralement, les analyses concernant la qualité de l'eau se concentrent sur les polluants classiques tels que les polluants microbiens, les nutriments et les métaux lourds [12]. Cependant, avec le développement des techniques d'analyses chimiques ces dernières décennies, une grande attention a été accordée à la surveillance d'une multitude de nouvelles molécules qui affectent considérablement la qualité de l'eau et qui portent le nom de polluants émergents (PEs) [12-14]. Le terme PEs englobe principalement trois catégories de composés à savoir les composés industriels nouvellement développés et introduits dans l'environnement, les composés qui n'ont été détectés que récemment malgré qu'ils soient anciennement introduits dans l'environnement et les composés dont la concentration est surveillée depuis un certain temps mais et qui n'ont été reconnus comme néfastes aux différents écosystèmes que récemment [15, 16]. Les polluants émergents, parfois appelés contaminants émergents (CEs), proviennent de divers secteurs industriels et arrivent à l'environnement aquatique avec des concentrations allant du ng L^{-1} au $\mu\text{g L}^{-1}$ en passant par le consommateur et les décharges (figure I.4) [12, 17].

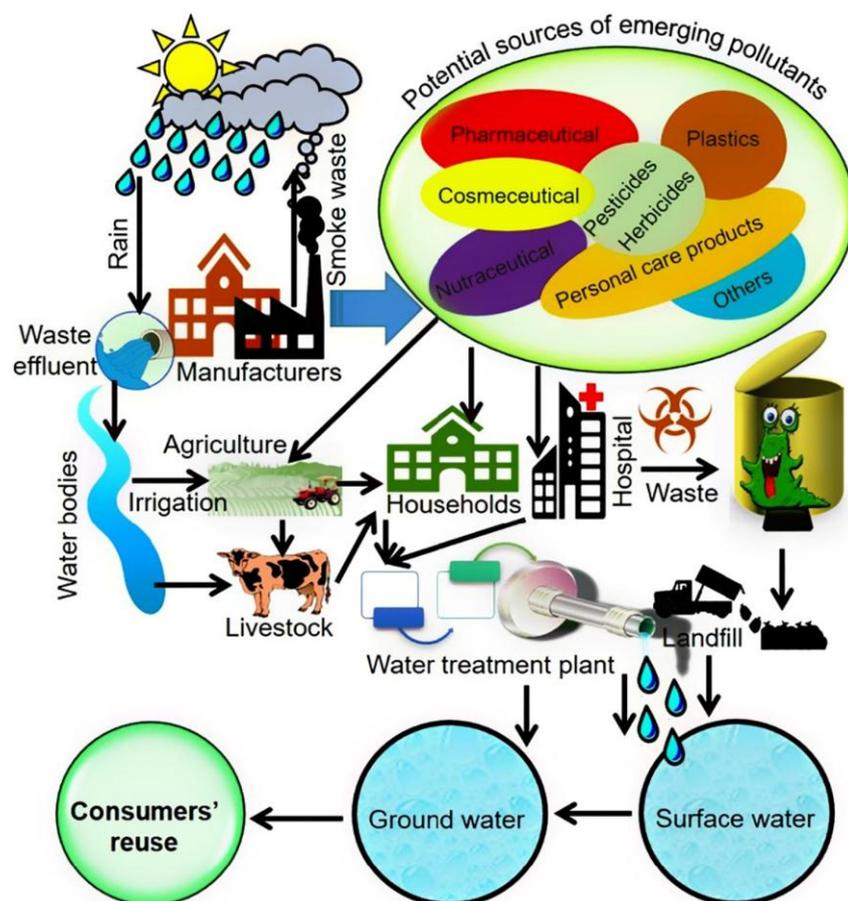


Figure I.4. Distribution des polluants émergents dans l'environnement [17].

I.3.2.1. Classification des polluants émergents

Les polluants émergents concernent une vaste gamme et en expansion continue de composés anthropiques présents dans les différentes matrices d'eau [17, 18]. Cette gamme comprend une variété de produits largement utilisés tels que les médicaments, les hormones, les cosmétiques, les désinfectants, les détergents à lessive, les pesticides, les retardateurs de flammes, les plastifiants, les tensioactifs et beaucoup d'autres produits indispensables dans la société moderne. En gros, ces produits en question sont dérivés de trois grandes catégories à savoir les produits pharmaceutiques (PPs), les produits de soins personnels (PSPs) et les perturbateurs endocriniens (PEDs) [19].

I.3.2.1.1. Les produits pharmaceutiques (PPs)

Les produits pharmaceutiques sont un groupe important de polluants émergents. Ils sont principalement produits à base de composés organiques naturels ou synthétiques [20]. Les PPs sont largement et progressivement appliqués dans le cadre du traitement et de la prévention des maladies qui touchent l'Homme ainsi que les animaux [19, 20]. Leur large utilisation a fait que leurs pénétration et détection à de faibles concentrations allant du ng L^{-1} au $\mu\text{g L}^{-1}$ dans les différents plans et matrices d'eau à travers le monde soit continue depuis plusieurs années [21-29]. On compte environ 3000 substances naturelles et synthétiques utilisées comme ingrédients pharmaceutiques [12, 17]. Ces substances sont classées, selon leurs caractéristiques et usage, dans différentes classes comprenant les antibiotiques, les analgésiques et les anti-inflammatoires, les hormones, les cytostatiques, les régulateurs des lipides sanguins, les β -bloquants, les antidiabétiques, les antidépresseurs, les contraceptifs, les antiépileptiques et bien d'autres produits légaux et illicites (tableau I.1) [11, 19, 27, 30-33]. Généralement, les administrations pharmaceutiques ne sont pas toujours entièrement assimilées et métabolisées par les humains et les animaux. Par conséquent, 90% de ces substances pharmaceutiques sont excrétées sous la forme initiale ou sous forme de métabolites actifs des composés parents [17, 20]. En raison de l'inefficacité des stations conventionnelles d'épuration des eaux usées (STEP) face la non-biodégradabilité de ces composés pharmaceutiques et de leurs métabolites actifs, ces derniers finissent dans les différents plans d'eau de surface. Cela fait des STEP une des sources principales des PPs dans l'environnement aquatique [17, 31, 34]. Il est à noter que les décharges publiques et les effluents des hôpitaux, de l'industrie pharmaceutique et des fermes d'élevage d'animaux

(fumier) sont aussi considérés comme des sources importantes de substances pharmaceutiques rejetées dans l'environnement [27, 35-37].

Tableau I.1. Classes de produits pharmaceutiques (PPs) [11, 19, 27, 30-33].

Classes	Produits
Antibiotiques	Fluoroquinolone ; Sulfonamide ; Céphalosporine, Nitroimidazole ; Tétracycline ; Pénicilline ; Macrolide ; Roxithromycine ; Clarithromycine ; Tyrosine ; Triméthoprimine ; Métronidazole ; Ofloxacin ; Ciprofloxacine ; Sulfaméthoxazole ; Érythromycine
Analgésiques et Anti-inflammatoires	Tramadol ; Acétaminophène ; Oxycodone ; Diclofénac ; Ibuprofène ; Naproxène ; Métamizole ; Kétoprofène ; Codéine ; Fenoprofène ; Indométacine ; Acide Salicylique
Hormones	17 β -estradiol (E2) ; Estriol (E3) ; Estrone (E1) ; 17 α -éthynylestradiol (EE2) ; Progestérone ; Désogestrel ; Méstranol ; Testostérone ; Androstenedione ; Androstérone
β -bloquants	Métoprolol ; Propranolol ; Aténolol ; Sotalol ; Atorvastatine ; Simvastatine
Régulateurs des lipides sanguins	Acide clofibrrique ; Gemfibrozil ; Bézafibrate
Antidépresseurs	Fluoxétine ; Venlafaxine ; Norfluoxétine ; Amitriptyline ; Citalopram ; Paroxétine
Antiépileptiques	Carbamazépine ; Gabapentine ; Sulpiride
Stimulants	1,7-Diméthylxanthine ; Amphétamine ; Benzoylécgonine ; Caféine ; Cocaïne

I.3.2.1.2. Les produits de soins personnels (PSPs)

Les produits de soins personnels sont une classe de polluant émergents qui comprend des produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, cosmétiquées et autres inventés,

prescrits et non prescrits pour des fins de soins individuels de l'humain et de l'animal [19]. On note beaucoup de substances naturelles et synthétiques employées dans la fabrication des PSPs et elle peuvent être classées dans de plusieurs groupes notamment, les conservateurs utilisés dans les cosmétiques, les bactéricides/désinfectants qui rentrent dans la composition des produits tels que les dentifrices, les shampooings, les savons, les bains de bouche, les lotions de soin de la peau, les cosmétiques et les déodorants, les muscs naturels et synthétiques comme ingrédients dans la fabrication des savons et des détergents parfumés ainsi que dans la composition des déodorants/parfums et d'autres substances qui rentrent dans productions des insectifuges et des filtres UV (tableau I.2) [11, 17, 28]. Beaucoup de ces substances, actives ou inertes, sont non biodégradables et pénètrent facilement dans l'environnement aquatique [12, 17]. La plupart des produits de soins personnels sont faits pour des applications externes et sont lavés après usage et entraînés vers les eaux usées. De cette façon, ces PSPs arrivent, dans leurs structures natives ou biologiquement transformées, dans les STEP [12, 16, 31, 34]. À ce niveau, le sort probable des composants des PSPs et de leurs métabolites est la minéralisation ou la sorption par les boues [17, 19]. En raison de leur non biodégradabilité et de l'incapacité des STEP à les dégrader complètement [38], beaucoup de composants de PSPs et leurs métabolites sont de plus en plus détectés dans les différents plans d'eau de surface et souterraine à de faibles concentrations [12, 17, 22, 23, 28].

Tableau I.2. Classes de produits à soins personnels (PSPs) [11, 17, 28].

Classes	Produits
Conservateurs	Parabènes
Bactéricides/Désinfectants	Méthyltriclosan ; Triclocarban (TCC) ; Triclosan (TCS)
Muscs	Musc moskene ; Musc tibétain ; Musc xylène ; Musc cétone ; Musc ambrette ; Célestolide ; Galaxolide ; Toxalide ; Phantolide ; Cachemire ; Traséolide ; Tonalide ; Linalol
Insectifuges	N,N-diéthyl-m-toluamide (DEET)
Filtres UV	2-Ethyl-hexyl-4-triméthoxycinnamate (EHMC) ; 4-Méthyl-benzylidène-camphre (4-MBC) ; Octyl-méthoxycinnamate (OMC) ; Octyl-triazone (OC) ; 2,4-

	<p>dihydroxy benzophénone ; Acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique (APBS) ; benzophénone-4</p>
--	--

I.3.2.1.3. Les perturbateurs endocriniens (PEDs)

Selon l'agence américaine de protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency (USEPA)) et la société de d'endocrinologie (Endocrine Society), les perturbateurs endocriniens (PEDs) sont des composés chimiques exogènes qui, une fois dans le corps, ils interfèrent avec la formation, la libération, le déplacement, l'attachement, l'activité et remplacement des hormones naturelles. Par conséquent, ils perturbent le bon fonctionnement du système endocrinien et agissent négativement sur les fonctions habituelles du corps telles que l'homéostasie, la reproduction, le développement et le comportement [39, 40]. Selon leur impact sur le système hormonal, les PEDs se positionnent dans trois principales classes qui sont les PEDs œstrogéniques (ils imitent ou modifient le fonctionnement des œstrogènes naturels), les PEDs androgénique (ils mutent ou obstruent la testostérone naturelle) et les PEDs thyroïdiens (ils provoquent des effets immédiats ou obliques sur la thyroïde). De nos jours, plus de 800 substances chimiques différentes sont considérées comme perturbateurs endocriniens [41]. Elles rentrent dans la composition d'une multitude de produits industriels comme plastifiants (bisphénols ; phtalates), tensioactifs (alkylphénols), retardateurs de flamme bromés, pesticides, hormones synthétiques et autres (tableau I.3) [41-43]. En provenance de l'activité humaine (fabrication et usage), les PEDs sont rejetés dans l'environnement en passant par les STEP où ils sont présents à des concentrations très faibles de l'ordre du ng L⁻¹ ou µg L⁻¹ [16, 29, 34, 44-46].

Tableau I.3. Classes des perturbateurs endocriniens (PEDs) [41-43, 47].

Classes	Produits
Plastifiants	Phtalate de mono-2-éthylhexyle (PMEH) ; Phtalate de di-(2-éthylhexyle) (PDEH) ; Phtalate de benzyle et de butyle (PBB) ; Phtalate de dicyclohexyle (PDCH) ; Bisphénol A
Pesticides	Dioxine ; Atrazine ; Glyphosate ; Diuron ; Paraoxon ; Dichloro diphenyl trichloroéthane (DDT),

	Méthoxychlore ; Chlorpyrifos
Retardateurs de flammes	Ethers diphenyliques polybromés (EDPB)
Hormones	17- α -éthynylestradiol (EE2) ; Diéthylstilbestrol (DES)
Organo-étains	Tributylétain ; Triphénylétain

I.3.2.2. Toxicité des polluants émergents et réglementation

La préoccupation écologique par rapport aux PE découle du fait qu'il n'existe que peu d'informations qui permettent d'évaluer quantitativement l'écotoxicologie de ces polluants malgré que ces derniers sont connus pour avoir des effets biologiques [29]. De nombreux composés fréquemment trouvés dans l'eau présentent des effets nocifs sur la faune aquatique et terrestre et l'être humain [19, 29]. Par exemple, Les substances chimiques appartenant aux perturbateurs endocriniens provoquent un certain nombre de problèmes dans la sexualité et la reproduction chez les animaux et les humains et qui sont parfois irréversibles [19]. Le tableau I.4 résume les effets écotoxicologiques de quelques PE.

En raison de l'absence de données pertinentes sur les niveaux de concentrations dans l'environnement aquatique au-delà desquels les polluants émergents peuvent être considérés comme écotoxiques, il est difficile pour les institutions compétentes de contrôler leur utilisation et de gérer leur présence qui persistent déjà dans l'environnement. Il n'existe actuellement aucune loi ni aucun mandat réglementant les concentrations des PE dans les eaux usées, l'eau potable et l'environnement aquatique en générale [19]. Aux Etats-Unis (USA), il existe des réglementations définies qui se concentrent sur la diminution de l'utilisation des PE tels que les perturbateurs endocriniens dans les produits de large consommation ainsi que sur la manière de traiter ces polluants émergents, de les surveiller et de diminuer leur introduction dans l'environnement aquatique. Mais, elles ne proposent aucune loi sur les concentrations maximales admissibles dans les différentes matrices d'eau [19, 48]. Dans ce sens, des réglementations similaires ont été définies par la Suisse [19, 48]. Dans l'Union Européenne (UE) et par le biais de la directive-cadre sur l'eau, des réglementations ont été instaurées, depuis 2000, dans le but de la protection de l'eau. Dans cette voie, la directive 39/2013/UE a proposé une première liste de polluants à surveiller prioritairement à l'échelle de l'UE [49]. Cette liste a été complétée et publiée en 2015 dans la décision 2015/495/UE (2015) [50]. La liste en question comprend 17 substances organiques qualifiées de polluant émergents parmi elle on trouve le 17- α -éthynylestradiol (EE2) et le

diclofénac (DCF). En Afrique, la situation par rapport à la surveillance des PE est différente de celle des États-Unis et de l'UE [48]. Cependant, bien que le cadre réglementaire ne soit pas encore développé pour faire face à la pollution de l'environnement aquatique par les PE, quelques pays africains principalement l'Afrique du sud [51-53], le Kenya [54, 55], le Nigéria [56, 57] et la Tunisie [58, 59] commencent à donner de l'importance à la recherche scientifique sur la matière en question.

Tableau I.4. Effets toxicologiques de polluants émergents [19, 29].

Composés	Effets toxicologiques
Pénicilline ; Sulfamides ; Tétracyclines	Altération de la structure de la communauté microbienne dans la nature
Roxithromycine ; Clarithromycine ; Tylosine	Inhibition de la croissance des algues
Caféine	Perturbation endocrinienne du poisson rouge (<i>Carassius auratus</i>)
Diclofénac	Lésions rénales et altérations des branchies chez la truite arc-en-ciel (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) et la truite brune (<i>Salmo trutta f. fario</i>)
Carbamazépine	Stress oxydatif de la truite arc-en-ciel (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)
Gemfibrozi	Inhibition de la croissance des algues (<i>Anabaena sp.</i>)
Propranolol	Réduction de la production des œufs viables chez le Medaka Japonais
Triclosan ; Triclocarban	Inhibition de la croissance des algues (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)
Bisphénol A (BPA)	Effets œstrogéniques chez le rat ; Effets hormonaux qui augmentent le risque de cancer du sein chez l'Homme ; Il agit comme un anti-androgène qui provoque des effets secondaires féminisants chez les hommes

17 α -éthynylestradiol	Féminisation chez les poissons
Parabènes	Ils causent une faible activité œstrogénique
Chloramphénicol ; Florfénicol ; Thiamphénicol	Inhibition de la croissance des algues d'eau douce (Chlorella pyrenoidosa) et des algues marines (Isochrysis galbana et Tetraselmis chui)

I.3.2.3. Traitement des polluants émergents

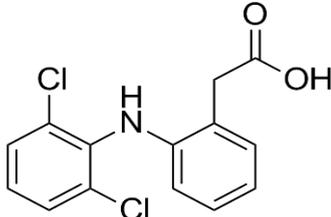
L'inefficacité des procédés biologiques au niveau des STEP face à la non-biodégradabilité des polluants émergents a poussé les chercheurs dans le domaine de traitement des eaux à étudier d'autres procédés tels que l'adsorption, l'extraction membranaire et photodégradation. Dans ce sens, Moulahcene et al. ont investigué, dans deux travaux différents [60, 61], le pouvoir adsorptif de différents polymères à base de trois types de cyclodextrine (α , β et γ - cyclodextrine) insoluble dans l'eau. Les matériaux développés ont été testés dans l'élimination par adsorption en mode continue de deux différentes molécules pharmaceutiques à savoir la progestérone et l'ibuprofène. Selon les auteurs, les différents adsorbants préparés ont montré de très bonnes performances avec des efficacités d'élimination dépassant les 90%. De leur part, Akkouche et al. [62] ont mis en valeur des déchets textiles en coton pour préparer un adsorbant destiné pour l'élimination du paracétamol de la tétracycline en phase aqueuse. Cet adsorbant a montré des capacités maximales d'adsorption de 87,7 et de 62 mg g⁻¹ pour la tétracycline et le paracétamol, respectivement. Dans un autre travail, Moulahcene et al. [63] ont étudié l'efficacité de nouvelles membranes polymères à inclusion contenant de la β -cyclodextrine insoluble comme transporteur, du chlorure de polyvinyle comme polymère de base et du dibuthylphtalate comme plastifiant dans l'extraction en phase aqueuse de la progestérone et de l'ibuprofène. Les membranes développées ont montré un potentiel moyen d'élimination des deux substances pharmaceutiques avec des efficacités d'extraction avoisinant les 50%. Dans le but de la dégradation de la sulfaméthazine, Aissani et al [64]. ont combiné un procédé photocatalytique employant le TiO₂ et le ZnO comme photocatalyseurs sous irradiation UV avec un procédé biologique employant une culture sur boues activées. Selon les auteurs, les efficacités d'élimination de la sulfaméthazine ont atteint des valeurs de 41% en présence du TiO₂ et de 92% en présence du ZnO. Dans une autre étude, Aissani et al. [65], ont employé du ZnO immobilisé sur une plaque en verre dans un procédé de photodégradation du

sulfaméthazine. Dans les conditions optimales du pH et du débit de la solution et de la concentration initiale de la sulfaméthazine, l'efficacité d'élimination de cette dernière a atteint une valeur de 96%.

I.3.2.4. Le diclofénac (DCF)

L'acide 2-[2-(2, 6 dichlorophénylamino) phényl] acétique connu sous le nom de diclofénac (DCF) est un composé pharmaceutique appartenant au groupe des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) [66]. Le DCF est un dérivé de l'acide phénylacétique [67], il existe généralement sous les formes sodique et potassique et il est largement utilisé depuis son introduction dans le monde de la médecine humaine et vétérinaire dans les années 1970 [66-68]. Ayant des propriétés analgésiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques et étant l'ingrédient actif de plusieurs produits pharmaceutiques couramment administrés par voie orale ou cutanée, ainsi que par voie intramusculaire et rectale pour traiter des maladies inflammatoires, le diclofénac est considéré comme l'antidouleur le plus populaire au monde. La consommation mondiale annuelle, à des fins de santé humaine, est estimée à 1443 ± 58 t en moyenne, soit $0,33 \pm 0,29$ g par habitant et cela sans prendre en considération la consommation à des fins de santé animale en raison de l'indisponibilité des données [66, 67, 69, 70]. Le tableau I.5 présente les caractéristiques physicochimiques du DCF.

Tableau I.5. Caractéristiques physicochimiques du DCF [67, 71-75].

Nom	Diclofénac ; Acide 2-[2-(2, 6 dichlorophénylamino) phényl] acétique
Formule chimique	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Structure chimique	
Masse molaire	$296,16 \text{ g mol}^{-1}$
Volume molaire	$207,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Taille moléculaire	$0,414 \text{ nm}$

pK_a	4,2
Log K_{ow}	4,51
Log D_{ow}	4,28
Moment dipôle	2,51
Coefficient de diffusion	5,41 10 ⁻¹ cm ² s ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 25 °C	2,37 mg L ⁻¹
Charge à pH 7	-1
Nature	Ionique hydrophobe

I.3.2.4.1. Le DCF dans l'environnement aquatique

Dans les trois jours suivant l'utilisation du diclofénac, environ 70 % d'une dose orale sont libérés dans les eaux usées par le corps humains à travers ses excréments principalement sous forme de métabolites et même sous forme initiale inchangée (< 1%) [69]. Le DCF et ses conjugués de métabolites que contiennent les eaux usées municipales s'additionnent au DCF provenant des effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique pour arriver aux STEP [66, 68]. Au niveau des STEP, le DCF n'est pas complètement éliminé par les procédés conventionnels de traitement des eaux usées avec une efficacité d'élimination qui varie avec le type du procédé employé [76-78]. Cela est dû au fait qu'il est relativement soluble dans l'eau et pas bien biodégradable, comme il n'a pas tendance à être absorbé par la matière organique (boue activée) en raison de la présence du chlore dans sa structure chimique (C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) [69, 70, 79]. Par conséquent, le DCF est détecté dans les effluents des stations d'épuration, dans les eaux de surface et souterraines et même dans l'eau du robinet de plusieurs pays [66, 68-70, 79]. Ce qui augmente le défi de la gestion des ressources en eau et peut être à l'origine de conséquences écotoxicologiques néfastes [66].

I.3.2.4.2. Ecotoxicité du DCF

A part les risques que la consommation chronique du diclofénac peut engendrer sur la santé humaine et animale, la présence non contrôlée du DCF dans l'environnement peut également avoir un impact négatif sur les organismes non ciblés qui y vive d'une manière directe ou indirecte via la chaîne alimentaire [66, 68]. En raison de son coefficient de partage

octanol-eau élevé ($\text{Log } K_{ow} = 4,51$), le diclofénac est significativement bioconcentré par les espèces aquatiques tels que les poissons [66, 70]. Chez les poissons le DCF s'accumule dans certains organes potentiellement ciblés à savoir les reins, le foie et les branchies, causant par conséquent, des pathologies cytologiques et histologiques comme dans le cas la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) [69, 80, 81]. Aussi, le DCF affecte négativement la production et la croissance chez certaines espèces de poissons d'eau douce tel que le poisson zèbre (*Danio rerio*) en entraînant une embryotoxicité chez leurs embryons qui cause des malformations et entraîne parfois la mort chez cette espèce [82-85]. De plus, la présence du DCF dans l'écosystème aquatique présente un potentiel d'empoisonnement dans la chaîne alimentaire aquatique et chez les oiseaux piscivores [70].

Les eaux usées traitées et les boues sont généralement utilisées dans le domaine agricole comme engrais [86, 87]. Ainsi le diclofénac et ses métabolites sont introduits dans le sol, ce qui pourrait entraîner des changements sur la population, l'activité métabolique et la structure des arthropodes et des microorganismes qui y vivent [88-90]. Cycoń et al. [88] ont montré que les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme le DCF augmentent significativement les activités microbiennes et enzymatiques du sol. Ces auteurs ont observé qu'on raison de l'évolution des micro-organismes spécifiques impliqués dans la dégradation des AINS, le nombre de bactéries et de champignons hétérotrophes a augmenté et ils ont suggéré que cette accélération de l'activité biochimique et microbienne du sol peut provoquer des perturbations dans son fonctionnement. Chen et al. [89] ont indiqué dans leur travail de recherche que le DCF est hautement toxique pour les invertébrés du sol et que ce AINS impacte négativement sur la reproduction et la survie du collembole *Folsomia candida* (arthropode). Carter et al. [90] ont porté dans leur travail que des changements dans la chimie interne du ver de terre *Eisenia fetida* ont eu lieu à la suite de son incubation dans un sol enrichi de produits pharmaceutiques comprenant le diclofénac.

L'écotoxicité du DCF ne se limite pas seulement aux espèces animalières, elle touche aussi la végétation terrestre et aquatique en affectant négativement le processus de photosynthèse et la croissance des plantes [91-95]. Majewska al. [91] ont observé que le diclofénac provoque un stress oxydatif et une inhibition de la photosynthèse chez l'algue *Chlamydomonas reinhardtii*. Chez la fougère *Polystichum setiferum* exposée au diclofénac, Feito et al. [92] ont décrit une activité mitochondriale accrue et des effets chroniques sur l'ADN à des concentrations de 300 et 30 ng L^{-1} , respectivement. Siemieniuk et al. [93] ont rapporté que la plante *Solanum lycopersicum* (tomate) présente une sensibilité élevée au DCF qui se manifeste par une inhibition de la croissance, et une réduction de l'activité et de

l'efficacité du photosystème et une diminution de la teneur en pigments photosynthétiques. De plus, les auteurs ont signalé un stress oxydatif chez la tomate et le maïs traduite par une augmentation de la concentration du H₂O₂ accompagnée d'une augmentation de la peroxydation lipidique. Dans une étude conduite par Vannini et al. [94] sur l'impact du DCF sur la fougère *Azolla filiculoides* et le lichen *Xanthoria parietina*, des dommages sur l'appareil photosynthétique des deux espèces végétales ont été décrit. Dans un travail visant l'étude de l'effet du DCF sur la progression du cycle cellulaire de l'algue *Chlamydomonas reinhardtii*, Harshkova et al. [95] ont démontré que la division cellulaire était retardée et que le nombre de cellules filles d'une seule cellule diminuait.

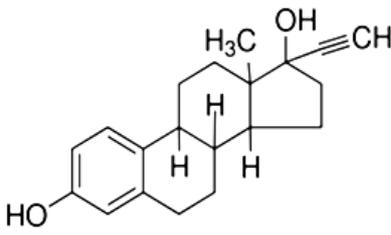
I.3.2.5. Le 17 α -éthynylestradiol (EE2)

Le (19-nor-17 α -pregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diol) dit 17 α -éthynylestradiol (EE2) est une hormone stéroïde synthétique dérivée de l'hormone naturelle 17 β -estradiol (E2) [96]. L'EE2 entre largement dans les formulations modernes de produits pharmaceutiques employés à des fins contraceptifs [69, 96]. D'après ses propriétés physico-chimiques (tableau I.6), l'EE2 peut être qualifié comme un composé organique apolaire et hydrophobe faisant de lui une hormone synthétique faiblement soluble dans l'eau par rapport au stéroïde œstrogénique naturel (E2) même si les structures chimiques des deux hormones en question sont similaires. De plus, le 17 α -éthynylestradiol exhibe une faible volatilité et il est peu soluble dans l'éthanol [96, 97]. Contrairement aux autres œstrogènes, l'EE2 est hautement résistant à la biodégradation, ce qui est dû à la présence d'un groupement éthynyle en C-17 de structure chimique [97]. Par rapport à l'E2 naturellement produit, l'EE2 présente une affinité aux récepteurs d'œstrogènes (ER) supérieure et plus puissante en terme de déclenchement d'une réponse œstrogénique (RE) [97].

L'EE2 est fréquemment utilisé sous forme de pilules dans le but de contrôler les naissances surtout dans des pays comme la Chine et le Vietnam connus par un taux de natalité élevé [98]. En association avec d'autres hormones, il est peut être utilisé pour la contraception d'urgence [69]. En plus de la contraception, l'EE2 est aussi utilisé comme traitement pour des problèmes de santé humaine tels que le syndrome de la ménopause et de la postménopause, l'ostéoporose, le cancer de la prostate, le cancer du sein chez les femmes ménopausées, l'acné et d'autres maladies [69, 96, 97]. L'EE2 trouve aussi des applications vétérinaires comme pour la prévention et le traitement des troubles de santé et l'amélioration de la productivité

chez les bétails [99]. Il est utile aussi dans l'aquaculture où il est utilisé pour développer des populations de poissons unisexes afin d'optimiser la croissance [100].

Tableau I.6. Caractéristiques physicochimiques de l'EE2 [97, 101-104].

Nom	19-nor-17 α -pregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diol ; 17 α -éthynylestradiol
Formule chimique	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Structure chimique	
Masse molaire	296,4 g mol ⁻¹
Volume molaire	cm ³ mol ⁻¹
Taille moléculaire	1,53 nm
pK_a	10,3
Log K_{ow}	3,63
Moment dipôle	2,64
Constante d'Henry	7,94 10 ⁻¹² atm m ³ mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 25 °C	9,2 mg L ⁻¹
Pression de vapeur	4,5 10 ⁻¹¹ mm Hg
Charge à pH 7	Généralement neutre
Nature	Hydrophobe

I.3.2.5.1. L'EE2 dans l'environnement aquatique

Une fois arrivé dans le corps humain ou animal, l'EE2 est métabolisé puis excrété à travers les urines sous forme d'un conjugué de sulfate ou de glucuronide biologiquement inactif et soluble dans l'eau [96, 105]. En raison du pouvoir de la bactérie *Escherichia coli*,

présente dans l'intestin, à dé-conjuguer les métabolites inactifs de l'EE2, une partie de cette hormone employée peut être relâchée par le corps sous sa forme initiale à travers les matières fécales [96]. Quelque que soit sa source, y compris les effluents domestiques, ceux de l'industrie pharmaceutique et des hôpitaux et les déchets des fermes d'élevage aquatique et de bétail, l'EE2 fini généralement dans les STEP, dont les conventionnelles d'entre elles sont incapables de l'éliminer complètement en raison de sa résistance au traitement biologique par boues activées [46, 48, 96, 97, 106]. De plus, les métabolites inactifs de l'EE2 peuvent être rapidement reconvertis en une forme active ou initiale sous l'action microbienne durant le traitement biologique au niveau des STEP [96, 97, 106]. Ce qui mène, parfois, à avoir des concentrations en EE2 plus élevées dans les effluents que dans les influents de ces station épuration d'eau [97]. Par conséquent l'EE2 est de plus en plus détecté, à des concentrations de l'échelle du ng, dans les différents plans d'eau de surface et souterraines, dans les sédiments et même dans l'eau de robinet traitée [48, 96, 105, 107-109].

I.3.2.5.2. Ecotoxicité de l'EE2

Dans l'environnement aquatique, l'EE2 peut facilement, grâce à sa lipophilie et sa persistance relativement élevées, être bioaccumulé par les organismes qui y vivent particulièrement les poissons. Ce qui pose beaucoup de problème de santé chez de nombreuses espèces de poissons selon plusieurs études conduites en la matière, ces dernières années. Hultman et al. [110] ont caractérisé dans leur étude le mode d'action moléculaire (AMo) de l'EE2 dans les hépatocytes primaires de la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) après une exposition de 48 h. Les résultats de l'étude en question suggèrent, selon les auteurs, que la biotransformation, les réponses médiées par les récepteurs d'œstrogènes, l'homéostasie lipidique et la croissance chez les hépatocytes primaires des poissons peuvent être modifiés après une exposition à court terme à l'EE2. Dans l'étude réalisée par Chen et al. [111], des juvéniles de poisson-chat jaune (*Pelteobagrus fulvidraco*) ont été exposés à des niveaux d'EE2 (0, 0,1 et 1 ng L⁻¹) pendant 56 jours. Il a été constaté que le gain en poids et la croissance des poissons exposés à l'EE2 étaient supérieurs à ceux des poissons témoins et que les protéines sériques totales, l'albumine, la globuline, l'alanine aminotransférase, l'aspartate transaminase, le cholestérol et les triglycérides augmentait avec l'augmentation des niveaux d'exposition à l'EE2. Les auteurs ont relevé aussi une capacité antioxydante totale du foie, une teneur en malondialdéhyde et une activité du lysozyme plus élevées chez les poissons exposés à l'EE2 que celles chez les poissons témoins. Ils ont conclu que bien que l'EE2 peut favoriser

la croissance du poisson-chat jaune à court terme, il affecte négativement leur santé en entraînant une détérioration du sang et en interférant avec la réponse immunitaire suite à la génération d'espèces réactives de l'oxygène et à l'accumulation de malondialdéhyde. Dans le but d'examiner les conséquences d'une exposition à long terme du poisson Killi (*Heterandria formosa*) à l'EE2, Jackson et al. [112] ont continuellement exposé des poissons Killi âgés de 0 à 6 jours à l'EE2 à des concentrations nominales de 0, 5 ou 25 ng L⁻¹ et des effets sur la croissance, la maturité sexuelle et la fécondité ont été suivis pendant un cycle de vie de 8 mois. Jackson et son équipe de recherche ont enregistré, dans cette étude, un retard dans la maturité sexuelle chez les poissons exposés à l'EE2. Ils ont aussi constaté que la longueur standard des poissons femelles a été réduite tandis que celle des mâles a été augmentée. Quant à la fécondité de ces poissons, elle a été réduite de 50 % et 75 % suite à l'exposition à des niveaux d'EE2 de 5 et 25 ng L⁻¹, respectivement. Dans une étude récente ayant pour objectif d'évaluer les effets de l'EE2 sur la capacité de régénération des larves de poisson zèbre (*Danio rerio*), Sun et al. [113] ont exposé des poissons zèbres âgés de 2 heures, après avoir amputé leurs nageoires caudales, à des concentrations de 1, 10 ou 100 ng/L d'EE2 et ont constaté une inhibition significative de la régénération des nageoires et une modification du comportement locomoteur chez ces poissons. De plus, les auteurs ont enregistré une diminution des niveaux d'ARNm de plusieurs gènes liés au système immunitaire après exposition à l'EE2. Une autre étude récente, conduite par Nasri et al. [114], sur l'impact de l'exposition à l'EE2 sur le développement et la capacité de régénération chez le poisson zèbre, il a été dévoilé que l'EE2 interfère avec le développement du système nerveux en perturbant la régénération du nerf axone et affecte négativement le comportement locomoteur de cette espèce. Plus récemment, Kernén et al. [115] ont rapporté que l'exposition à l'EE2 altère le développement sexuel et réduit la croissance du thymus chez le poisson zèbre.

I.4. Membranes à matrice mixte (MMM)

Le stress hydrique et la pollution aquatique détaillés auparavant et la croissance démographique, agricole et industrielle ont poussé l'Homme à faire recours au traitement de l'eau de mer, de l'eau saumâtre et des eaux usées pour répondre à la demande croissante en eau douce. Dans ce sens, de nombreuses technologies conventionnelles et non conventionnelles telles que l'adsorption, la désinfection, la coagulation et la floculation ont été utilisées pour traiter les différents types d'eau citées ci-dessus afin d'obtenir la qualité d'eau désirable pour une utilisation quotidienne [12, 116, 117]. En raison de la persistance des polluants émergents, beaucoup d'entre ces technologies de traitement des eaux n'ont pas réussi

à satisfaire les nouveaux niveaux de normes liées à de qualité de l'eau. Comme alternatives à ces technologies, les procédés membranaires sont confirmés comme l'une des options les plus viables [12, 118].

Tout procédé membranaire employé dans le traitement des eaux polluées consiste en la rétention des contaminants (retentât) et l'infiltration de l'eau (perméat) ou l'inverse dans le cas du transport facilité des solutés. Le travail est assuré par une barrière semi-perméable active ou passive appelée membrane qui assure aussi l'adsorption, à un certain degré, des solutés (adsorbat) [118]. À la base, les membranes se classent, selon la nature du matériau de fabrication, en deux catégories notamment les membranes polymères et les membranes minérales. Les deux types de membranes, largement utilisées dans le secteur du traitement des eaux, ont leurs avantages et inconvénients [118]. Les membranes polymères présentent généralement une bonne sélectivité et une facilité de fabrication contre de faibles résistances thermique et chimique [118-120]. Quant aux membranes minérales, elles se distinguent par leur haute résistance thermique, chimique et physique comme elles sont connues par leur bonne perméabilité mais, des avantages qui s'offrent à un coût élevé [118-120]. En plus de la difficulté de leur fabrication [121]. Les chercheurs ont opté au fil de ces dernières années à l'association des matériaux polymères et minéraux dans le développement des membranes caractérisées par la combinaison des caractéristiques avantageuses de chacun de ces deux types de matériaux dans une seule matrice et d'améliorer l'efficacité globale des procédés membranaires [118, 122]. Ces dernières se sont vu attribuées le nom de membranes hybrides à matrice mixte (MMM) qui, en plus de leur application dans la purification de l'eau [123], ont révolutionné les domaines où la séparation et la purification ont une grande importance notamment dans la séparation et la purification des gaz [124], les piles à combustible [125], la purification des protéines [119], la purification du sang et l'élimination des toxines du plasma humain [126, 127].

Les MMM peuvent être définies comme étant une incorporation homogène d'une phase solide (dispersée) dans une matrice polymère continue [118, 128]. La phase continue est un matériau polymère vitreux ou caoutchouteux [129]. La phase solide incorporée dans le polymère peut être une argile, de la zéolite, un tamis moléculaire de carbone, du charbon actif, des nanotubes de carbone et autres. Elle peut aussi jouer d'autres rôles outre l'amélioration de la perméabilité et des caractéristiques physicochimiques et thermiques des membranes comme dans le cas des catalyseurs solides [118, 123, 128]. Parfois, les MMM peuvent incorporer une phase liquide qui joue le rôle d'un plastifiant et/ou d'un transporteur comme dans le cas des membranes polymères à inclusion (MPI ou polymer inclusion membranes en anglais (PIMs))

[130, 131]. Les MMM peuvent être classées, selon la localisation de la charge minérale dans la membrane, en deux types à savoir les MMM classiques à charge solide incorporée uniformément dans la matrice polymère et les MMM à charge solide déposée d'une manière homogène sous forme d'une couche fine sur la surface de la membrane (support) polymère (figure I.5) [118].

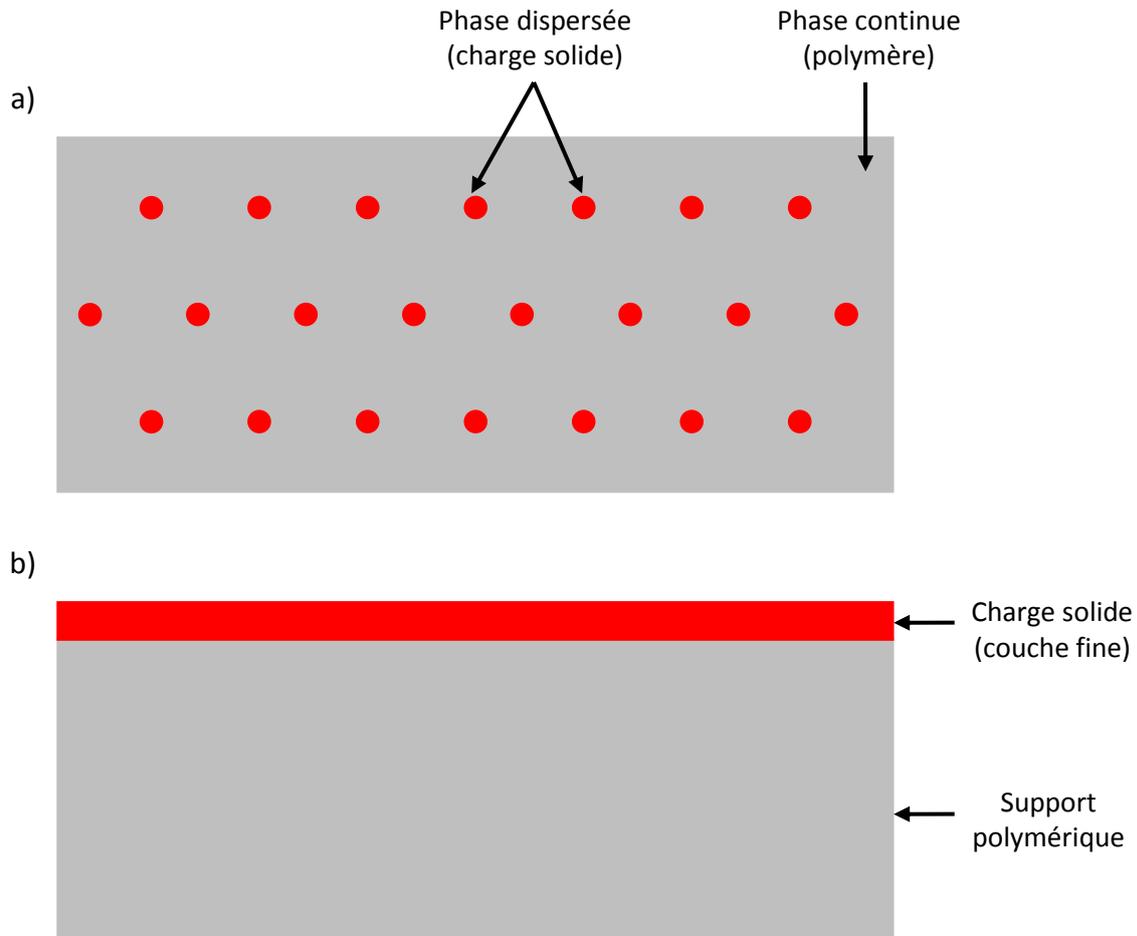


Figure I.5. Représentation schématique de la structure de (a) membranes à matrice mixte à charge solide incorporée dans la phase polymère et (b) membranes à matrice mixte à charge solide déposée sur la surface de la phase polymère.

I.4.1. Elaboration des MMM

I.4.1.1. Techniques d'élaboration des MMM

Il existe plusieurs méthodes développées au fil du temps pour synthétiser les membranes à matrice mixte telles que la méthode d'inversion de phase (phase inversion), l'électrofilage (electrospinning), l'autoassemblage de la charge minérale (self-assembling), le

revêtement par immersion (dip-coating) et d'autres techniques. Le choix de la technique d'élaboration des MMM dépend généralement de la localisation de la charge solide dans la membrane et de la structure membranaire souhaitées ainsi que du matériau polymère sélectionné [132, 133]. Il y a des techniques utilisées pour l'élaboration des MMM à une charge solide incorporée uniformément dans la matrice polymère comme il y en a d'autres dédiées au développement des MMM à une charge solide couvrant la surface de la membrane (support) polymère sous forme d'une couche fine.

I.4.1.1.1. Techniques d'élaboration des MMM à charge incorporée

a) Inversion de phase

Le procédé de fabrication des MMM par la méthode de l'inversion de phase est analogue à celui du développement des membranes polymères par cette même méthode. Ce procédé repose sur deux étapes principales à savoir la préparation de la solution polymère/solvant/charge et la formation de la membrane par séparation de phase [132, 134].

Comme il est montré par la figure I.9, la préparation de la solution peut se faire par trois manières [132]. Suivant la première façon, une quantité connue de la charge minérale et d'abord dispersée dans un solvant et maintenue sous agitation pour assurer une suspension homogène. Le polymère solide est ajouté par la suite et laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète (figure I.6-a). La figure I.6-b illustre une autre manière de préparation de la solution de base de la matrice mixte commençant par la dissolution, sous agitation, du polymère dans un solvant jusqu'à avoir une solution homogène pour ajouter, par la suite, une quantité prédéterminée de nanoparticules minérales. Pour le même but que celui des deux méthodes précédentes, une troisième approche (figure I.6-c) peut être adoptée, selon laquelle le polymère et la charge minérale sont séparément dissout et dispersée, respectivement, dans un solvant. La suspension de la charge est par la suite mélangée à la solution polymère homogène. Pour but d'avoir une bonne dispersion des particules de la charge minérale dans la solution mixte, la première et la troisième méthode sont les plus recommandées en raison de la faible viscosité de la suspension charge/solvant et du taux de cisaillement élevé pendant l'agitation, ce qui empêche l'agglomération des particules. Cette dernière peut être évitée par la sonication de la suspension et de la solution finale [132].

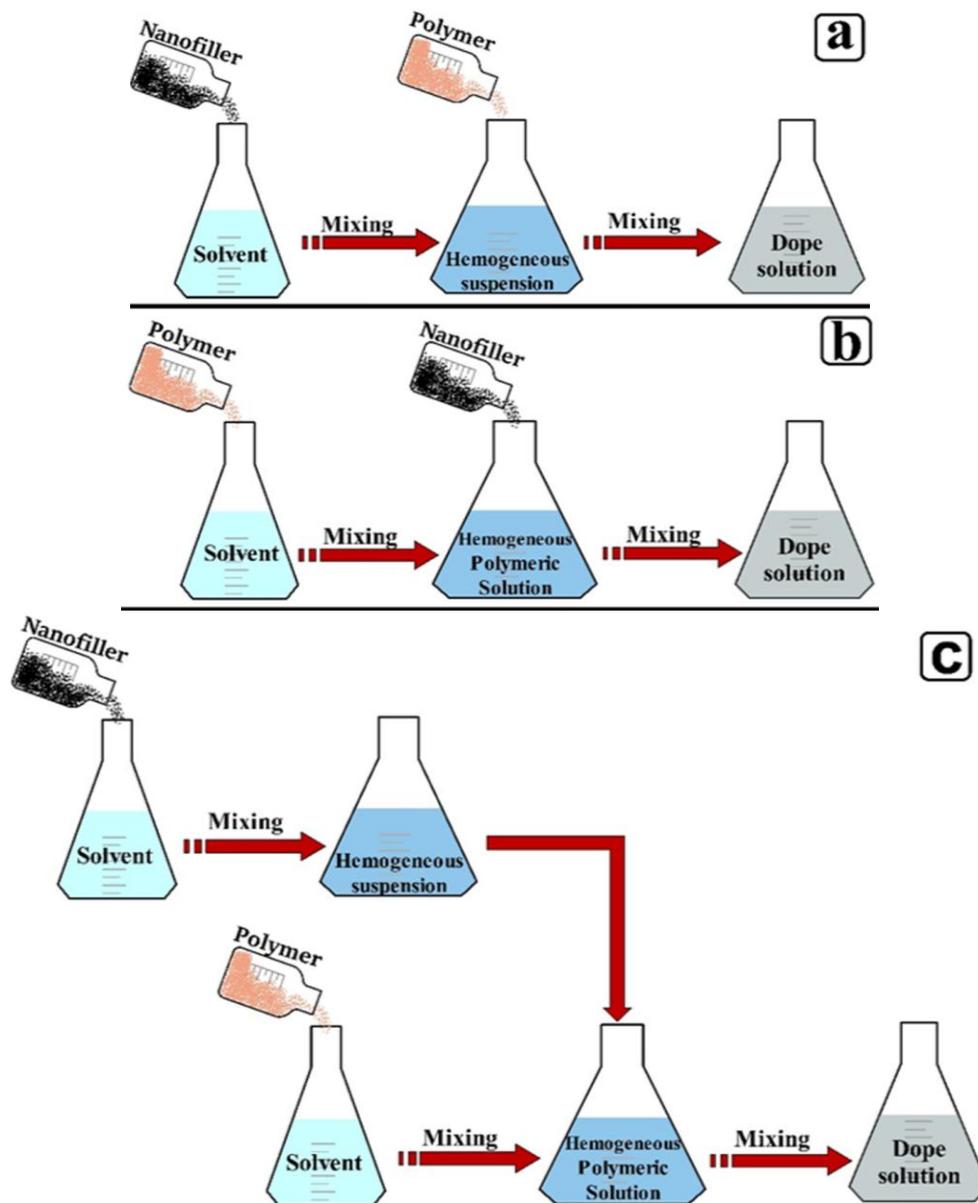


Figure I.6. Représentation schématique des différentes méthodes de préparation de la solution de base des MMM [132].

Une fois la solution mixte préparée est stable, la membrane peut être formée par transformation de cette solution en une matrice solide mixte (polymère/charge) par la méthode de séparation de phase. Pour cela il existe quatre méthodes classées dans deux types de procédés différents à savoir la séparation humide et la séparation à sec (figure I.7). Ces quatre méthodes sont détaillées dans ce qui suit [132-134]:

- **Séparation de phase par immersion :** La solution mixte polymère/charge/solvant est immergée dans un bain de coagulation contenant un non solvant (typiquement de l'eau) et la précipitation du matériau mixte (polymère/charge) se produit suite au passage du solvant de la solution de base dans le bain de coagulation à condition que le solvant et le non-solvant soient miscibles. En plus des MMM sous forme de film (membranes planes), des membranes à fibres creuses peuvent aussi être préparées suivant cette méthode.
- **Séparation de phases induite par la vapeur :** La solution polymère/charge/solvant est exposée à une atmosphère contenant de la vapeur d'un non-solvant (typiquement de l'eau) et l'absorption de cette vapeur par le solvant provoque une démixtion de la solution de base et une précipitation de la matrice mixte constituant la membrane.
- **Séparation de phases thermiquement induite :** Dans cette méthode, la séparation de phase se fait par extraction, évaporation ou lyophilisation du solvant après une démixtion de la solution de base suite à la détérioration de la qualité du solvant induite par une diminution de la température.
- **Séparation de phases induite par évaporation :** La formation de la membrane par cette approche est le résultat de l'évaporation du solvant volatil que contient la solution de base laissant place à la précipitation du mélange polymère/charge sous forme de film homogène.

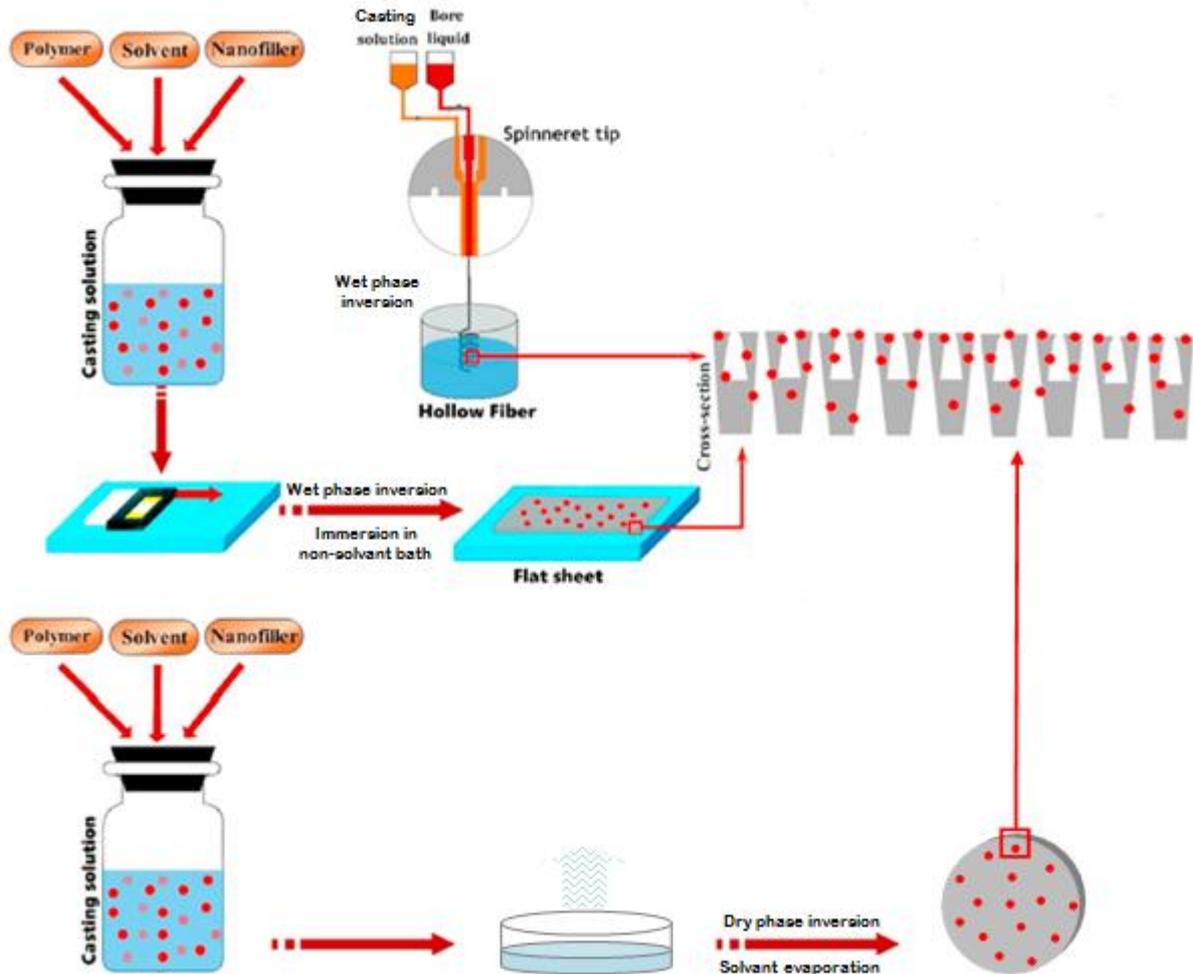


Figure I.7. Préparation des MMM par la technique d'inversion de phase (humide et à sec) [132].

b) Electrofilage (Electrospinning)

L'électrofilage est une technique appliquée dans la fabrication de nanofibres polymères ou à matrice mixte utilisées pour le développement des membranes poreuses ayant des diamètres de pores allant de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique [135, 136]. Dans cette technique schématisée dans la figure I.8, la solution polymère/charge minérale (préparée par la méthode détaillée dans la partie précédente) est poussée par une seringue vers un tube capillaire. Par la suite, un potentiel électrostatique est appliqué entre la pointe du capillaire et le collecteur des fibres. Le potentiel électrostatique appliqué crée une charge électrique à la surface de la solution de base se trouvant à la pointe du capillaire. La charge induite à ce niveau s'oppose à la tension superficielle du liquide en question et le déstabilise. En augmentant la puissance du champ électrique, la forme hémisphérique de la solution mixte à la pointe se transforme en une forme conique appelée cône de Taylor. Dès que le potentiel

électrique appliqué dépasse la valeur de la tension superficielle de la solution de base, cette dernière est éjectée en continu de la pointe du cône de Taylor vers le collecteur et au contact de l'air, le solvant s'évapore en ne laissant que des fibres. Ainsi les fibres à matrice mixte sont fabriquées et collectées pour être utilisées dans la fabrication des MMM poreuses [135-137].

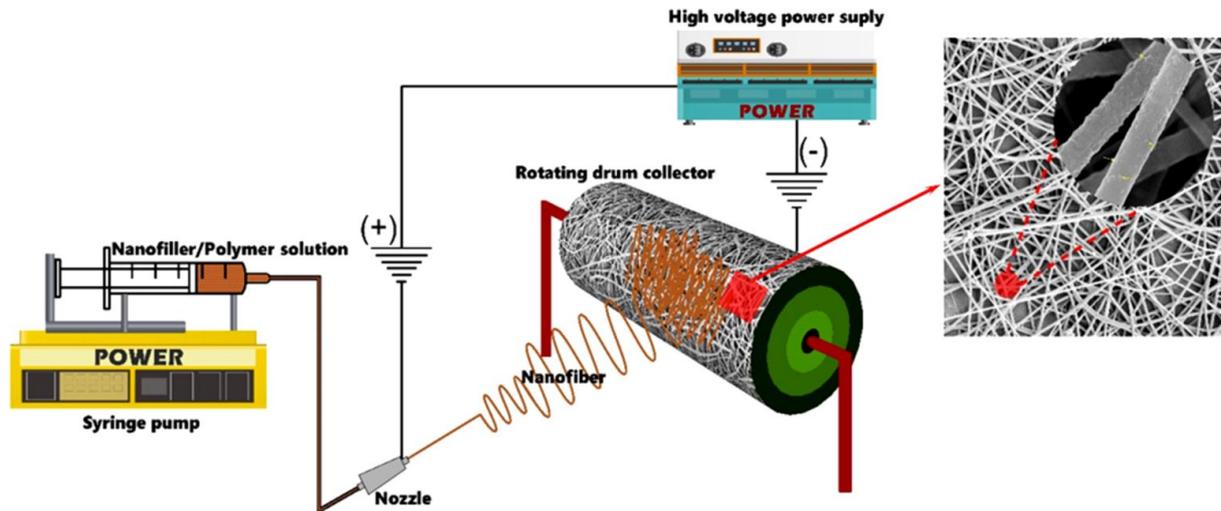


Figure I.8. Préparation des fibres à matrice par la technique d'électrofilage [132].

I.4.1.1.2. Techniques d'élaboration des MMM à charge localisée à la surface

a) Techniques de déposition physique de la charge minérale

La déposition physique de la charge minérale implique l'immobilisation d'une couche uniforme de particules de cette charge sur la surface membranaire sans interactions chimiques entre le polymère et les particules. Les deux principales techniques de dépôt physique sont le revêtement par immersion (dip-coating) et l'assemblage couche par couche (layer by layer).

La technique de revêtement par immersion est une méthode simple, peu coûteuse et largement utilisée dans la fabrication des membranes composites à couche mince active [132]. Dans cette technique, le principe est de tremper un support membranaire polymérique dans un bain contenant une suspension d'une charge minérale ou une solution diluée de polymère/charge. Lorsque le support membranaire est retiré du bain, la fine couche de la solution de trempage couvrant la surface du support polymérique devient une fine couche minérale ou composite attaché physiquement à la surface après élimination de solvant par évaporation [132, 134]. Dans cette méthode, l'épaisseur du revêtement de surface dépend de l'adhérence de la solution, de la direction et de la vitesse d'immersion du support membranaire et la densité de la solution de trempage [132].

L'assemblage couche par couche est une technique couramment utilisée pour former des revêtements ultraminces, très denses et compacts sur la surface d'une large gamme de supports membranaires [132, 134]. Dans cette technique, un substrat est alternativement immergé dans des solutions/dispersions aqueuses de matériaux de charges opposées. Lors de la première immersion, une première couche se forme par adsorption et s'attache par interactions électrostatiques au substrat et suite aux immersions qui suivent, d'autres couches ultrafines se forment l'une sur l'autre au moyen d'interactions électrostatiques, de liaisons hydrogène, de liaisons covalentes et de transfert de charge induisant la formation d'un film multicouche extrêmement fin revêtant le support membranaire en question [132, 134, 138].

Dans la littérature, il existe aussi d'autres méthodes employées pour former des dépôts de charge inorganiques sur des supports polymériques. L'une de ces méthodes est de procéder par filtration sous vide d'une suspension de la charge minérale en question par une membrane commerciale qui sert d'un support [139, 140].

b) Techniques de déposition chimique de la charge minérale

Contrairement au dépôt physique de la charge minérale sur une surface membranaire, le dépôt chimique offre un attachement plus fort des particules du dépôt minérale à la surface de la membrane par le biais de liaisons chimiques et il aboutit à une agglomération plus faible des particules de la charge. Ce type de dépôt peut être réalisé au moyen de plusieurs méthodes parmi lesquelles on peut citer l'autoassemblage, l'adsorption-réduction et le greffage chimique [132, 134, 138].

Le revêtement par autoassemblage peut être défini par l'attachement spontané des particules de la charge minérale à une surface membranaire contenant des groupements fonctionnels tels que les fonctions carboxyle et hydroxyle et la fonction sulfone [134, 138]. Dans cette technique, un support membranaire polymérique est mis en contact avec un précurseur ou une solution colloïdale de la charge minérale et suite à une réaction chimique spécifique, des particules de la charge en question se forme sur place (in-situ) et s'attachent spontanément à la surface polymérique par le biais de liaisons chimiques résultante de l'interaction avec les groupements fonctionnels qui s'y trouvent tel que le montre la figure I.9 [141-143]. Il est à noter que les surfaces des supports membranaires dépourvues de groupes fonctionnels pourraient subir un prétraitement dans le but d'introduire de tels groupes avant le processus d'autoassemblage [144, 145].

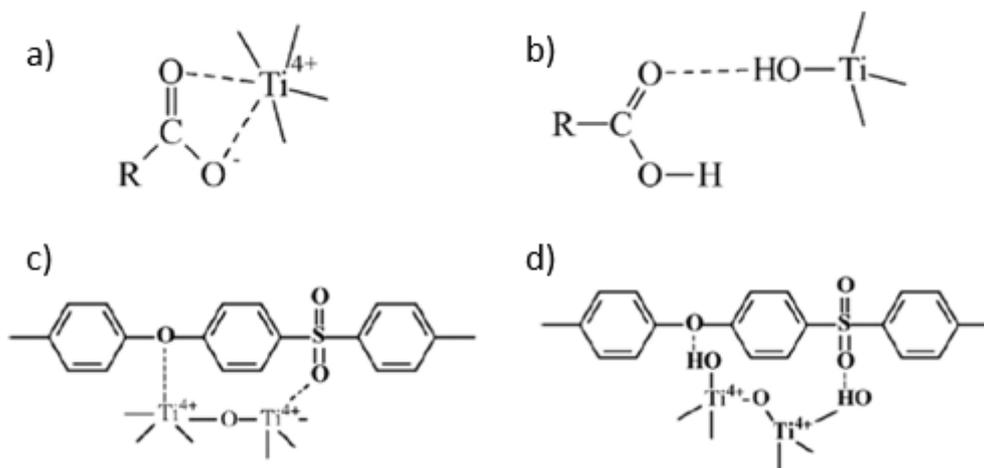


Figure I.9. Mécanisme d'autoassemblage des particules de TiO₂ sur une surface membranaire spécifique par (a) une coordination du groupement carboxylate au Ti⁴⁺, (b) une liaison H entre le groupe carbonyle et le groupement hydroxyle de TiO₂, (c) une coordination des groupements sulfone et éther au Ti⁴⁺ et (d) une liaison H entre les groupements sulfone et éther et le groupement hydroxyle de TiO₂ [138].

Le revêtement par greffage chimique est une technique par laquelle les particules de la charge minérale sont fixées à la surface membranaire par l'intermédiaire d'un liant externe comme la cystéamine (figure I.10) [146, 147]. Dans certains cas lors de cette technique, les particules de la charge minérale sont modifiées en un matériau continu par le biais d'un enchaînement de réaction chimique ayant pour but le greffage d'un liant. Ce dernier possède un groupement terminal réactif qui joue le rôle d'un agent de liaison entre ces particules modifiées et les groupements fonctionnels de la surface membranaire [134, 148]. Dans d'autres cas, c'est le support membranaire qui subit les modifications résultant au greffage de l'agent de liaison avec la charge inorganique [147, 149, 150]. Le greffage chimique est une méthode de revêtement inorganique de membrane polymère qui offre un attachement covalent de la charge minérale à la surface membranaire plus stable que celui qu'on peut obtenir par la technique d'autoassemblage [146].



Figure I.10. Illustration schématique de la fixation des nanoparticules Ag/SiO₂ sur une surface membranaire en polyamide par greffage chimique [147].

L'adsorption-réduction est une technique de création in-situ d'une couche minérale sur une surface membranaire polymérique à partir de la réduction d'ions métalliques. Dans cette technique, une solution de précurseur d'ions métalliques (Exemple : nitrate d'argent (AgNO₃)) est d'abord appliquée sur la surface d'une membrane. Une fois cette solution ionique est adsorbée sur la surface membranaire, les ions métalliques en question sont réduits par des agents chimiques tels qu'une solution de borohydrure de sodium (NaBH₄), de formaldéhyde (CH₂O), d'acide ascorbique (vitamine C, C₆H₈O₆), d'acide tannique (C₇₆H₅₂O₄₆) ou sous irradiation lumineuse [138, 146].

I.4.2. Application des MMM dans l'élimination des polluants organiques en solution aqueuses

Dans le domaine d'épuration des eaux polluées, plusieurs procédés classiques et avancés sont appliqués à savoir l'adsorption, la filtration membranaire et les procédés d'oxydation avancés notamment la photocatalyse hétérogène. Chacun de ces procédés a son propre mécanisme de fonctionnement qui met en exploit les caractéristiques spécifiques d'un matériau donné de nature organique ou inorganique. L'arrivée de la technologie des MMM qui implique, au sens large, l'utilisation de la combinaison de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes (organique/inorganique). L'avantage qu'offre ces matériaux a élargie leur spectre d'application dans le traitement des eaux contaminées. En effet, plusieurs travaux de recherches ont été orientés, ces dernières années, vers le développement des MMM et leurs mise œuvre dans l'élimination de polluants organiques en solution aqueuse par différents procédés notamment l'adsorption et/ou filtration et la dégradation photocatalytique.

I.4.2.1. Adsorption et/ou filtration

Mise à part l'amélioration de la stabilité thermique, mécanique et chimique des matériaux polymères, l'incorporation de charges inorganiques dans les membranes polymères pourrait améliorer aussi le pouvoir adsorptif des polluants de ces membranes, en milieu aqueux. Cela est le résultat du renforcement de leur hydrophilie de surface et de la création de plus de sites d'adsorption en améliorant leur surface spécifique. Les charges inorganiques connues par leur porosité élevée pourraient aussi procurer une charge électrique à la surface membranaire conduisant à une adsorption sélective par attraction électrostatique en faveur des polluants cibles de charges opposées. Toutes ces raisons ont fait de l'incorporation des charges inorganiques dans des matrices polymères une pratique courante qui a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherches ces dernières années. Dans cette optique, Abbasi et al. [151] ont synthétisé une nouvelle membrane à matrice mixte en enduisant une couche d'hydroxyde double de fer et de manganèse (manganese iron layered double hydroxide (Mn-Fe LDH)) sur la surface d'une membrane en polyethersulfone (PES). La MMM résultante nommée Mn-Fe LDH/PES a montré une amélioration de l'hydrophilie de surface comparée à la membrane vierge en PES et a ainsi présenté une efficacité élevée d'élimination du vert de malachite (concentrations initiales allant de 4 à 12 mg L⁻¹) avec une adsorption maximale de 13,49 mg g⁻¹. Dans le travail de recherche de Ragab et al. [152], une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) a été modifiée avec des zeolite imidazolate metal-organic frameworks-8 (ZIF-8) et testée pour l'élimination de la progestérone (PGS). Par cette modification de surface, ces chercheurs ont obtenu une augmentation de près de 40% de la capacité d'adsorption de la membrane et une conservation de près de 95% de l'efficacité d'adsorption après trois cycles de régénération à l'aide de polyéthylène glycol-400. L'adsorption classique des polluants par les MMM est un procédé qui a fait ses preuves d'efficacité et qui est devenue une approche importante pour la séparation des traces de contaminants toxiques de l'eau en raison de sa simplicité et de sa polyvalence. Toutefois, ce procédé présente des limites pour tels sa lenteur et la résistance à la diffusion interne dans les adsorbants [153]. Pour surpasser ces limites, l'application des MMM dans un procédé mettant en œuvre, à la fois, l'adsorption et la filtration membranaire dans une seule configuration semble être une bonne approche. Dans cette configuration, les polluants sont éliminés par adsorption et exclusion stérique et le solvant passe à travers les pores membranaires. Dans cet axe, plusieurs travaux de recherche ont été conduits à l'image de l'étude réalisée par Meng et al. [154] et qui a pour sujet le développement et l'investigation des performances de

séparation d'une MMM à base d'une couche fine de polyéthylèneimine (PEI) chargé avec des MOFs (metal-organic frameworks) connus sous le nom de BUT-8(A) déposée sur un support en polyacrylonitrile hydrolysé (hydrolyzed polyacrylonitrile (HPAN)). La membrane développée (BUT-8(A)/PEI-HPAN) a présenté une perméabilité élevée à l'eau allant jusqu'à $682,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ et d'excellentes efficacités d'élimination du bleu de méthyle (BM-yle), du rouge congo (RG), de la fuchsine d'acide (FA), du méthylorange (MO), du cristal violet (CV) et du bleu de méthylène (BM-ène) de l'eau avec des taux de rejet élevés (allant jusqu'à 99,8%). Dans une autre étude conduite par Shukla et al. [155], une membrane dont la matrice est composée de polyphénylsulfone (PPSU) et de nanoparticules de ZnO a été élaborée et l'évaluation de ses performances de séparation des colorants anioniques a été réalisée. Les auteurs ont rapporté que la MMM préparée (ZnO/PPSU) présente un excellent rejet des colorants d'environ 98% avec un flux d'eau de $19 \text{ L m}^{-2} \text{ h}$ et un taux de récupération du flux initial supérieur à 90%. Ces résultats confirment que les nanoparticules de ZnO jouent un rôle important dans l'élimination efficace des colorants anioniques d'une solution aqueuse. De plus, l'évaluation du pouvoir antibactérien du matériau élaboré a montré qu'il possède de bonnes propriétés antibactériennes vis-à-vis de l'*Escherichia coli* et de la *Staphylococcus aureus*. Le tableau I.7 englobe un ensemble d'études publiées ces deux dernières décennies sur l'application des MMM dans des opérations de dépollution des eaux par adsorption et/ou filtration.

Tableau I.7. Résumé de résultats de travaux de recherche sur l'application des MMM dans des procédés de dépollution des eaux par adsorption et/ou filtration.

Membranes	Polluants	Résultats	Références ; Année
Mn-Fe LDH/PES	Vert de malachite (VM)	Capacité d'adsorption maximale de $13,49 \text{ mg g}^{-1}$	[151] ; 2021
ZIF-8/ PTFE	Progestérone (PGS)	Augmentation de la capacité d'adsorption de ~40% comparée à la membrane vierge	[152] ; 2016
BUT-8(A)/PEI-HPAN	Bleu de	Perméabilité à l'eau	[154] ; 2019

	méthyle (BM-yle) ; rouge congo (RG) ; fuchsine acide (FA); méthylorange (MO) ; cristal violet (CV) ; bleu de méthylène (BM- ène)	maximale de 682,7 L $m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$; rejet maximum de 99,8% pour différents colorants	
ZnO/PPSU	Méthylorange (MO)	Rejet de ~98% MO ; flux d'eau de 19 L $m^{-2} h^{-1}$; taux de récupération du flux initial > 90% ; bonnes propriétés antibactériennes face à l' <i>Escherichia coli</i> et la <i>Staphylococcus</i>	[155] ; 2021
GO-TiO ₂ /PS	Mononitrotoluène (MNT) ; dinitrotoluène (DNT)	Amélioration de la perméabilité ; taux rejets du MNT et du DNT > 90%	[156] ; 2020
MWCNTs- COOH/PVDF	Albumine sérique bovine (ASB)	Amélioration flux d'eau de 187% ; rejet de ~100% de l'ASB	[157] ; 2018
ZIF-67/PVDF	Orange II (AO7) ; bleu de méthylène (BM- ène) ; rhodamine B (RhB)	Efficacités d'élimination de l'orange II (AO7), du BM- ène et de la RhB de 97,3%, 98,2% et 90,5%, respectivement	[158] ; 2021
PLA/HAp/PDA	Matière organique naturelle (MON)	Amélioration de la perméabilité à l'eau de 359 ± 76 à 788 ± 58 L	[159] ; 2022

		$m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ et du taux de récupération du flux initial de 20% à 54% et rejet de 87% de la MON	
ZIF-71/PVDF	Rouge Congo (RG)	Taux de rejet du RG > 99,9%	[160] ; 2020
Zn-Fe LDH/ PS	Albumine sérique bovine (ASB) ; rouge réactif 198 (RR 198) ; bleu de méthylène (BM-ène)	Amélioration du flux de d'eau de 45 à 105 L $m^{-2} h^{-1}$; taux de rejet de 93%, 83% et 16% pour l'ASB, RR 198 et le BM-ène, respectivement ; excellentes propriétés anti-encrassement avec une récupération de 95% du flux initial	[161] ; 2022
Ag-PDA/ PES	Bleu de méthylène (BM-ène) ; orange G (OG) ; bleu de procion H-5R (BPH-5R) ; rouge direct 23 (RD 23) ; bleu brillant (BB) ; rose bengale (RB) ; rouge direct 80 (RD80)	Amélioration du flux d'eau ; rejet de ~100% de tous les colorants étudiés avec des concentrations initiales de 50 $mg L^{-1}$	[162] ; 2021

I.4.2.2. Dégradation photocatalytique

Un processus photocatalytique comprend trois étapes cruciales : (i) absorption de l'énergie photonique, (ii) séparation et transfert de charge à la surface du photocatalyseur et (iii) utilisation de la charge de surface pour des réactions redox [163]. La réussite d'un procédé photocatalytique dépend essentiellement de la structure électronique du semi-conducteur et de la source de l'irradiation lumineuse (nature et intensité) [163, 164]. Une fois

que le photocatalyseur reçoit une énergie photonique égale ou supérieure à sa bande interdite (band-gap energy (E_g)), les électrons (e^-) excités se déplacent vers la bande de conduction (Conduction band (CB)) en générant, par conséquent, des trous (lacunes électroniques) de charge positive (h^+) au niveau de la bande de valence ((valence band (VB)) [163]. L'immigration des paires e^-/h^+ vers la surface du semi-conducteur et leurs réactions avec l'eau et l'oxygène dissout induit la production de radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) qui sont des espèces exceptionnellement réactives capables de dégrader et de minéraliser les polluants cibles [163, 164].

Dans les procédés de décontamination photocatalytique des eaux employant des photocatalyseurs, il est toujours nécessaire de faire recours à une étape de traitement supplémentaire pour la récupération des nanoparticules du catalyseur fortement dispersés dans le milieu réactionnel, ce qui peut être difficile à faire. Pour cette raison, ces dernières années, plusieurs travaux de recherche ont été conduits dans le sens de l'intégration de la photocatalyse dans la technologie des membranes et cela par l'immobilisation des photocatalyseurs dans/sur des membranes polymériques (tableau I.10). De ce cas, la membrane agit à la fois comme support de catalyseurs et comme adsorbant et/ou barrière sélective des substances à éliminer. Par conséquent, la photodégradation des polluants aura lieu en une seule étape (figure I.11), économisant de l'énergie, du temps et de l'espace.

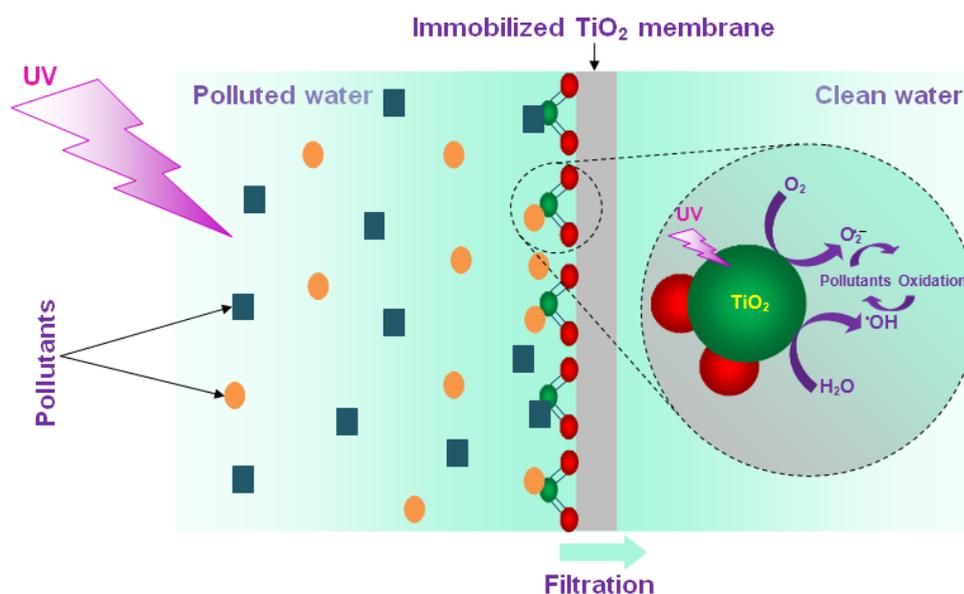


Figure I.11. Illustration schématique d'un procédé hybride de photodégradation/filtration des polluants par une membrane photocatalytique à matrice mixte.

Dans cette voie, Pastrana-Martínez et al. [165] ont préparé une membrane à fibre creuse à base d'alginate de sodium chargé en nanocomposite d'oxyde de graphène (graphene oxide (GO))-TiO₂. L'activité photocatalytique de la membrane développée (GO-TiO₂/Alginate de sodium) a été testée dans des expériences de dégradation photocatalytique sous irradiation proche-UV/Vis d'une molécule pharmaceutique (diphényldramine (DP)). La membrane GO-TiO₂/Sodium alginate a montré une bonne efficacité de photodégradation de la DP (> 70%) attribuée, selon les auteurs, à l'assemblage optimal entre les nanoparticules de TiO₂ et les feuillets d'oxyde de graphène permettant au matériau d'agir simultanément comme accepteur et donneur d'électrons, c'est-à-dire, les électrons excités par l'irradiation proche-UV/Vis du GO seraient injectés dans la bande de conduction du TiO₂ et les molécules d'O₂ dissous dans l'eau pouvaient facilement les piéger et produire ainsi, des espèces radicalaires réactives. Dans le but de développer une membrane photoactive destinée au traitement des eaux, Xu et al. [166] ont élaboré avec succès une membrane hybride en insérant un nanocomposite constitué d'oxyde de GO et de TiO₂ dans une matrice en PVDF par la méthode d'inversion de phase. La membrane en question (GO-TiO₂/PVDF) a montré une efficacité de photodégradation en mode batch de l'albumine sérique bovine (ASB) à hauteur de 80%. Par ailleurs, lors des tests de performances en filtration, la membrane GO-TiO₂/PVDF a montré un flux d'eau de 487,8 L m⁻² h⁻¹, soit deux fois plus que celui de la membrane en PVDF seul et un rejet élevé de l'ASB (92,5 %). De plus la membrane développée a présenté de bonnes propriétés anti-encrassement avec une récupération de 82,1% du flux d'eau initial après exposition de la membrane encrassée aux UV pendant 30 min. Dans un autre travail de recherche réalisé par Wang et al. [167], une membrane photocatalytique à matrice mixte a été élaborée en incorporant du TiO₂ dopé avec du Fe (Fe-TiO₂) comme photocatalyseur dans une matrice de polysulfone (PS). Les performances photocatalytiques de la MMM résultante (TiO₂-Fe/PS) ont été testées en adoptant le bisphénol A (BPA) comme molécule à dégrader et la lumière visible (Vis) comme source d'irradiation lumineuse. Les auteurs ont rapporté que l'ajout du photocatalyseur a permis à la membrane d'éliminer les molécules de BPA simultanément par dégradation photocatalytique et ultrafiltration sous irradiation Vis et cela avec une efficacité de 90,78% en 180 minutes. De leur part Wu et al. [168] ont réussi à développer une membrane photocatalytique par un revêtement d'une membrane en polysulfone (PS) avec un composite ternaire constitué d'oxyde de graphène modifié avec de l'azote (N-doped graphene oxide(N-GO)), de TiO₂ et de charbon actif (activated carbon (CA)). La membrane résultante (N-GO/TiO₂/AC/PS) a exhibé d'excellentes efficacités de photodégradation du méthylorange (MO) en mode batch sous irradiations UV (95,2%) et

solaire simulée (78,1%) et d'excellentes performances dans l'élimination en mode continue (ultrafiltration) du même colorant avec des efficacités de ~97 et ~90% sous irradiations UV et solaire simulée (SS), respectivement et un flux de 469.8 L m⁻² h⁻¹. Dans un autre travail de recherche conduit par Liu et al. [169], une membrane photocatalytique à matrice mixte poreuse a été fabriquée à base de polyarylène éther nitrile sulfoné (sulfonated polyarylene ether nitrile (SPEN)), de TiO₂ et polyéthylène glycol (PEG) comme phase polymère, photocatalyseur inorganique et agent porogène sacrificiel, respectivement. La caractérisation de la membrane résultante et les tests photocatalytiques ont révélé que l'augmentation de la charge en PEG-TiO₂ améliore la porosité et l'hydrophilie de surface de la membrane hybride, ce qui a contribué à l'amélioration de son efficacité de dégradation photocatalytique du bleu de méthyle (BM-yle) adsorbé jusqu'à un taux de 99,9 %. Le tableau I.8 englobe un ensemble d'études publiées ces deux dernières décennies sur l'application des MMM dans des procédés de photodégradation des polluants dans l'eau.

Tableau I.8. Résumé de résultats de travaux de recherche dédiés à l'application des MMM dans des procédés de photodégradation des polluants dans l'eau.

Membranes	Polluants	photodégradation (Flux ; Radiation)	Références ; Années
GO-TiO ₂ /Alginate de sodium	Diphénhydramine (DP)	>70% DP (Proche-UV/Vis)	[165] ; 2013
GO-TiO ₂ /PVDF	Albumine sérique bovine (ASB)	80% ASB (UV)	[166] ; 2016
Fe-TiO ₂ /PS	Bisphénol A (BPA)	90,78% BPA (Vis)	[167] ; 2017
N-GO/TiO ₂ /AC/PS	Méthylorange (MO)	95,2% et 78,1% MO (UV et SS, respectivement) ~97% et ~90% MO (UV et SS, respectivement ; 469.8 L m ⁻² h ⁻¹)	[168] ; 2019
PEG-TiO ₂ /SPEN	Bleu de méthyle (BM-yle)	99,9 % BM-yle (UV)	[169] ; 2021

TiO ₂ /rGO/chitine	Bleu de méthylène (BM-ène)	~99% BM-ène (UV-Vis)	[170] ; 2020
rGO-TiO ₂ /PU	Bleu de méthylène (BM-ène)	95% BM-ène (Vis)	[171] ; 2020
ZnO/GO/PVDF	Bleu de méthylène (BM-ène)	86,84% BM-ène (Vis)	[172] ; 2019
ZnS/GO/PVDF	Bleu de méthylène (BM-ène)	95,3% BM-ène (SS)	[173] ; 2019
ZIF-8/GO/PLA	Bleu de méthylène (BM-ène)	93,2 % BM-ène (UV)	[174] ; 2018
N-GO/TiO ₂ /PS	Bleu de méthylène (BM-ène)	80.6% et 77.5% BM-ène (UV et SS, respectivement) ~95% et ~93% BM-ène (UV et SS, respectivement ; ~125 L m ⁻² h ⁻¹)	[175] ; 2018
N-TiO ₂ /GO/PVDF	Bleu de méthylène (BM-ène)	86,5% et 80,6% BM-ène (UV et SS, respectivement)	[176] ; 2019
TiO ₂ /PES	Bleu de méthylène (BM-ène) ; carbamazepine (CBZ)	100% BM-ène et ~72% CBZ (SS)	[177] ; 2018
ZnO/Chitosane/MCM	Méthylorange (MO)	96,7% MO (UV)	[178] ; 2015

Fe-TiO ₂ /PVDF	Bisphénol A (BPA)	69,9% BPA (SS)	[179] ; 2021
---------------------------	----------------------	----------------	--------------

Références bibliographiques

- [1] H. Qadri, R.A. Bhat, The Concerns for Global Sustainability of Freshwater Ecosystems, in: H. Qadri, R.A. Bhat, M.A. Mehmood, G.H. Dar (Eds.) Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation, Springer Singapore, Singapore, 2020, pp. 1-13.
- [2] S. Ghafoor, Multifunctional Composite Nanofiber Membranes with Enhanced Photodegradation and Antimicrobial Performance for Water Remediation, Doctoral thesis, Institute of Chemistry, University of Punjab, Pakistan, (2017).
- [3] <https://www.worldometers.info/water>, (2021).
- [4] M. Kummu, P.J. Ward, H. de Moel, O. Varis, Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia, *Environmental Research Letters*, 5 (2010) 034006.
- [5] T. Noeiaghaei, Advanced Treatment of Wastewater Effluents by Multi-functional Carbon Nanotube-TiO₂ Nanotube Membranes, Doctoral Thesis, Faculty of Engineering and Information Technologies, University of Sydney, Australia, (2015).
- [6] U. Nations, Summary Progress Update 2021: SDG 6 — water and sanitation for all, (2021).
- [7] S. Madhav, A. Ahamad, A.K. Singh, J. Kushawaha, J.S. Chauhan, S. Sharma, P. Singh, Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health, in: D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, S. Patil (Eds.) *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, Springer Singapore, Singapore, 2020, pp. 43-62.
- [8] C. Baines, A. Lerebours, F. Thomas, J. Fort, R. Kreitsberg, S. Gentes, R. Meitern, L. Saks, B. Ujvari, M. Giraudeau, T. Sepp, Linking pollution and cancer in aquatic environments: A review, *Environment international*, 149 (2021) 106391.
- [9] M. Haseena, M.F. Malik, A. Javed, S. Arshad, N. Asif, Sharon, Zulfiqar, J. Hanif, Water pollution and human health, *Environmental Risk Assessment and Remediation*, 1 (2017) 16-19.
- [10] J. Singh, P. Yadav, A.K. Pal, V. Mishra, Water Pollutants: Origin and Status, in: D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, S. Patil (Eds.) *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, Springer Singapore, Singapore, 2020, pp. 5-20.

- [11] A. Ahamad, S. Madhav, A.K. Singh, A. Kumar, P. Singh, Types of Water Pollutants: Conventional and Emerging, in: D. Pooja, P. Kumar, P. Singh, S. Patil (Eds.) *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, Springer Singapore, Singapore, 2020, pp. 21-41.
- [12] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 361-380.
- [13] Y. Tang, M. Yin, W. Yang, H. Li, Y. Zhong, L. Mo, Y. Liang, X. Ma, X. Sun, Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment, *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 91 (2019) 984-991.
- [14] A. Pal, Y. He, M. Jekel, M. Reinhard, K.Y.-H. Gin, Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle, *Environment International*, 71 (2014) 46-62.
- [15] C.J. Houtman, Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7 (2010) 271-295.
- [16] C. Pena-Guzman, S. Ulloa-Sanchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzon, Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, *Journal of environmental management*, 237 (2019) 408-423.
- [17] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, H.M.N. Iqbal, Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment, *Environment International*, 122 (2019) 52-66.
- [18] I.B. Gomes, L.C. Simões, M. Simões, The effects of emerging environmental contaminants on *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from drinking water in planktonic and sessile states, *Science of The Total Environment*, 643 (2018) 1348-1356.
- [19] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundwater for Sustainable Development*, 6 (2018) 169-180.

- [20] M. Salimi, A. Esrafil, M. Gholami, A. Jonidi Jafari, R. Rezaei Kalantary, M. Farzadkia, M. Kermani, H.R. Sobhi, Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies, *Environmental monitoring and assessment*, 189 (2017) 414.
- [21] C.M. Lee, P. Palaniandy, I. Dahlan, Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review, *Environmental Earth Sciences*, 76 (2017).
- [22] N.-A.O. Offiong, E.J. Inam, J.B. Edet, Preliminary Review of Sources, Fate, Analytical Challenges and Regulatory Status of Emerging Organic Contaminants in Aquatic Environments in Selected African Countries, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 573-585.
- [23] M. Ouda, D. Kadadou, B. Swaidan, A. Al-Othman, S. Al-Asheh, F. Banat, S.W. Hasan, Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review, *The Science of the total environment*, 754 (2021) 142177.
- [24] K. Kuroda, J. Kobayashi, Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Artificial Sweeteners in Asian Groundwater: A Review, in: M. Kumar, D.D. Snow, R. Honda, S. Mukherjee (Eds.) *Contaminants in Drinking and Wastewater Sources: Challenges and Reigning Technologies*, Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering, Singapore, 2021, pp. 3-36.
- [25] A. Shah, M. Rather, Pharmaceutical residues: New emerging contaminants and their mitigation by nano-photocatalysis, *Advances in Nano Research*, 10 (2021) 397-414.
- [26] J.C.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *Journal of hazardous materials*, 344 (2018) 146-162.
- [27] C. Fonseca Couto, L.C. Lange, M.C. Santos Amaral, A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 26 (2018) 156-175.
- [28] J. Wilkinson, P.S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environmental pollution*, 231 (2017) 954-970.
- [29] A. Pal, K.Y. Gin, A.Y. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects, *The Science of the total environment*, 408 (2010) 6062-6069.

- [30] C. Afonso-Olivares, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain), *Science of The Total Environment*, 599-600 (2017) 934-943.
- [31] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water research*, 133 (2018) 182-207.
- [32] J.C.G. Sousa, M.O. Barbosa, A.R.L. Ribeiro, N. Ratola, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Distribution of micropollutants in estuarine and sea water along the Portuguese coast, *Marine pollution bulletin*, 154 (2020) 111120.
- [33] J.R. Deere, S. Moore, M. Ferrey, M.D. Jankowski, A. Primus, M. Convertino, J.L. Servadio, N.B.D. Phelps, M.C. Hamilton, Y. Chenaux-Ibrahim, D.A. Travis, T.M. Wolf, Occurrence of contaminants of emerging concern in aquatic ecosystems utilized by Minnesota tribal communities, *The Science of the total environment*, 724 (2020) 138057.
- [34] Y.-h. Huang, L. Dsikowitzky, F. Yang, J. Schwarzbauer, Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 235 (2020) 106611.
- [35] K.S. Le Corre, C. Ort, D. Kateley, B. Allen, B.I. Escher, J. Keller, Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater, *Environment International*, 45 (2012) 99-111.
- [36] J. Kapelewska, U. Kotowska, J. Karpińska, D. Kowalczyk, A. Arciszewska, A. Świrnydo, Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters, *Microchemical Journal*, 137 (2018) 292-301.
- [37] M. Boy-Roura, J. Mas-Pla, M. Petrovic, M. Gros, D. Soler, D. Brusi, A. Menció, Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in groundwater: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain), *Science of The Total Environment*, 612 (2018) 1387-1406.
- [38] J. Garcia, M.J. Garcia-Galan, J.W. Day, R. Boopathy, J.R. White, S. Wallace, R.G. Hunter, A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria

(ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts, *Bioresource technology*, 307 (2020) 123228.

[39] A.C. Gore, D. Crews, L.L. Doan, M. La Merrill, H. Patisaul, A. Zota, Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs). In *A guide for public interest organizations and policy-makers*, Endocrine Society: Washington, DC, USA, (2014).

[40] U.S.E.P.A. (USEPA), Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. , Washington, DC: Office of Research and Development, (1997).

[41] V. Scognamiglio, A. Antonacci, L. Patrolecco, M.D. Lambreva, S.C. Litescu, S.A. Ghuge, G. Rea, Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80 (2016) 555-567.

[42] M.M. Woods, B.P. Lanphear, J.M. Braun, L.C. McCandless, Gestational exposure to endocrine disrupting chemicals in relation to infant birth weight: a Bayesian analysis of the HOME Study, *Environmental Health*, 16 (2017) 115.

[43] E. Diamanti-Kandarakis, J.-P. Bourguignon, L.C. Giudice, R. Hauser, G.S. Prins, A.M. Soto, R.T. Zoeller, A.C. Gore, Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement, *Endocrine Reviews*, 30 (2009) 293-342.

[44] H.-B. Lee, T.E. Peart, G. Gris, J. Chan, Endocrine-Disrupting Chemicals in Industrial Wastewater Samples in Toronto, Ontario, *Water Quality Research Journal*, 37 (2002) 459-472.

[45] Z. Li, X. Xiang, M. Li, Y. Ma, J. Wang, X. Liu, Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 119 (2015) 74-80.

[46] A.R. Ribeiro, M. Pedrosa, N.F.F. Moreira, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU, *Journal of chromatography: A*, 1418 (2015) 140-149.

[47] A. Veiga-Lopez, Y. Pu, J. Gingrich, V. Padmanabhan, Obesogenic Endocrine Disrupting Chemicals: Identifying Knowledge Gaps, *Trends in Endocrinology & Metabolism*, 29 (2018) 607-625.

[48] O. K'Oreje K, M. Okoth, H. Van Langenhove, K. Demeestere, Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead, *Journal of environmental management*, 254 (2020) 109752.

[49] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Official Journal of the European Union*, L226 (2013) 1-17.

[50] Commission implementing decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council *Official Journal of the European Union*, L78 (2015) 40-42.

[51] O.A. Abafe, J. Späth, J. Fick, S. Jansson, C. Buckley, A. Stark, B. Pietruschka, B.S. Martincigh, LC-MS/MS determination of antiretroviral drugs in influents and effluents from wastewater treatment plants in KwaZulu-Natal, South Africa, *Chemosphere*, 200 (2018) 660-670.

[52] F.O. Agunbiade, B. Moodley, Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (2016) 36-46.

[53] E. Archer, B. Petrie, B. Kasprzyk-Hordern, G.M. Wolfaardt, The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere*, 174 (2017) 437-446.

[54] K.O. K'Oreje, F.J. Kandie, L. Vergeynst, M.A. Abira, H. Van Langenhove, M. Okoth, K. Demeestere, Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya, *Science of The Total Environment*, 637-638 (2018) 336-348.

[55] S.J. Kimosop, Z.M. Getenga, F. Orata, V.A. Okello, J.K. Cheruiyot, Residue levels and discharge loads of antibiotics in wastewater treatment plants (WWTPs), hospital lagoons, and rivers within Lake Victoria Basin, Kenya, *Environmental Monitoring and Assessment*, 188 (2016) 532.

[56] E. Inam, N.-A. Offiong, S. Kang, P. Yang, J. Essien, Assessment of the Occurrence and Risks of Emerging Organic Pollutants (EOPs) in Ikpa River Basin Freshwater Ecosystem,

Niger Delta-Nigeria, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95 (2015) 624-631.

[57] J.O. Olatunde, A. Chimezie, B. Tolulope, T.T. Aminat, Determination of pharmaceutical compounds in surface and underground water by solid phase extraction-liquid chromatography, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 6 (2014) 20-26.

[58] D. Belhaj, K. Athmouni, B. Jerbi, M. Kallel, H. Ayadi, J.L. Zhou, Estrogenic compounds in Tunisian urban sewage treatment plant: occurrence, removal and ecotoxicological impact of sewage discharge and sludge disposal, *Ecotoxicology*, 25 (2016) 1849-1857.

[59] L. Tahrani, J. Van Loco, H. Ben Mansour, T. Reyns, Occurrence of antibiotics in pharmaceutical industrial wastewater, wastewater treatment plant and sea waters in Tunisia, *Journal of Water and Health*, 14 (2015) 208-213.

[60] L. Moulahcene, M. Skiba, O. Senhadji, N. Milon, M. Benamor, M. Lahiani-Skiba, Inclusion and removal of pharmaceutical residues from aqueous solution using water-insoluble cyclodextrin polymers, *Chemical Engineering Research and Design*, 97 (2015) 145-158.

[61] L. Moulahcene, O. Kebiche-Senhadji, M. Skiba, M. Lahiani-Skiba, F. Oughlis-Hammache, M. Benamor, Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: recovery, separation, and characterization, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 11392-11402.

[62] F. Akkouche, F. Boudrahem, I. Yahiaoui, C. Vial, F. Audonnet, F. Aissani-Benissad, Cotton textile waste valorization for removal of tetracycline and paracetamol alone and in mixtures from aqueous solutions: Effects of H₃PO₄ as an oxidizing agent, *Water Environment Research*, 93 (2021) 464-478.

[63] L. Moulahcene, M. Skiba, F. Bounoure, M. Benamor, N. Milon, F. Hallouard, M. Lahiani-Skiba, New Polymer Inclusion Membrane Containing β -Cyclodextrin Polymer: Application for Pharmaceutical Pollutant Removal from Waste Water, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16 (2019) 414.

[64] T. Aissani, I. Yahiaoui, F. Boudrahem, S. Chikh, F. Aissani-Benissad, A. Amrane, The combination of photocatalysis process (UV/TiO₂ (P25) and UV/ZnO) with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine, *Separation Science and Technology*, 53 (2018) 1-11.

- [65] T. Aissani, I. Yahiaoui, F. Boudrahem, L. Yahia Cherif, F. Fourcad, A. Amrane, F. Aissani-Benissad, Sulfamethazine degradation by heterogeneous photocatalysis with ZnO immobilized on a glass plate using the heat attachment method and its impact on the biodegradability, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131 (2020) 471-487.
- [66] S.A. Mirzaee, Z. Noorimotlagh, M. Ahmadi, F. Rahim, S.S. Martinez, A. Nourmohammadi, N. Jaafarzadeh, The possible oxidative stress and DNA damage induced in Diclofenac-exposed Non-target organisms in the aquatic environment: A systematic review, *Ecological Indicators*, 131 (2021) 108172.
- [67] T.J. Gan, Diclofenac: an update on its mechanism of action and safety profile, *Current medical research and opinion*, 26 (2010) 1715-1731.
- [68] P. Sathishkumar, R.A.A. Meena, T. Palanisami, V. Ashokkumar, T. Palvannan, F.L. Gu, Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review, *The Science of the total environment*, 698 (2020) 134057.
- [69] A. Mavragani, K. Sypsa, A. Sampri, K. Tsagarakis, Quantifying the UK Online Interest in Substances of the EU Watchlist for Water Monitoring: Diclofenac, Estradiol, and the Macrolide Antibiotics, *Water*, 8 (2016) 542.
- [70] U. Memmert, A. Peither, R. Burri, K. Weber, T. Schmidt, J.P. Sumpter, A. Hartmann, Diclofenac: New data on chronic toxicity and bioconcentration in fish, *Environmental toxicology and chemistry*, 32 (2013) 442-452.
- [71] J. Garcia-Ivars, L. Martella, M. Massella, C. Carbonell-Alcaina, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants, *Water research*, 125 (2017) 360-373.
- [72] M.F. Morissette, S. Vo Duy, H.P. Arp, S. Sauve, Sorption and desorption of diverse contaminants of varying polarity in wastewater sludge with and without alum, *Environmental science. Processes & impacts*, 17 (2015) 674-682.
- [73] B. Maryam, V. Buscio, S.U. Odabasi, H. Buyukgungor, A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes, *Environmental Technology & Innovation*, 18 (2020) 100641.

- [74] K.V. Plakas, A. Mantza, S.D. Sklari, V.T. Zaspalis, A.J. Karabelas, Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane, *Chemical Engineering Journal*, 373 (2019) 700-708.
- [75] K.V. Plakas, V.C. Sarasidis, S.I. Patsios, D.A. Lambropoulou, A.J. Karabelas, Novel pilot scale continuous photocatalytic membrane reactor for removal of organic micropollutants from water, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 335-343.
- [76] N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review, *Environment International*, 69 (2014) 28-39.
- [77] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment— A review, *Science of The Total Environment*, 429 (2012) 123-155.
- [78] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151-1161.
- [79] B. Bonnefille, E. Gomez, F. Courant, A. Escande, H. Fenet, Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects, *Marine pollution bulletin*, 131 (2018) 496-506.
- [80] R. Triebkorn, H. Casper, V. Scheil, J. Schwaiger, Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1405-1416.
- [81] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquatic Toxicology*, 68 (2004) 141-150.
- [82] E.-J. van den Brandhof, M. Montforts, Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 (2010) 1862-1866.
- [83] J.-B. Chen, H.-W. Gao, Y.-L. Zhang, Y. Zhang, X.-F. Zhou, C.-Q. Li, H.-P. Gao, Developmental Toxicity of Diclofenac and Elucidation of Gene Regulation in zebrafish (*Danio rerio*), *Scientific Reports*, 4 (2014) 4841.
- [84] S. Bio, B. Nunes, Acute effects of diclofenac on zebrafish: Indications of oxidative effects and damages at environmentally realistic levels of exposure, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 78 (2020) 103394.

- [85] Y. Horie, T. Yamagishi, A. Yagi, Y. Shintaku, T. Iguchi, N. Tatarazako, The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac sodium induces abnormal embryogenesis and delayed lethal effects in early life stage zebrafish (*Danio rerio*), *Journal of Applied Toxicology*, 39 (2019) 622-629.
- [86] M. Biel-Maeso, C. Corada-Fernández, P.A. Lara-Martín, Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater, *Environmental Pollution*, 235 (2018) 312-321.
- [87] Q. Qin, X. Chen, J. Zhuang, The Fate and Impact of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Agricultural Soils Irrigated With Reclaimed Water, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (2015) 1379-1408.
- [88] M. Cycoń, S. Borymski, B. Żoźniarczyk, Z. Piotrowska-Seget, Variable Effects of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs (NSAIDs) on Selected Biochemical Processes Mediated by Soil Microorganisms, *Frontiers in Microbiology*, 7 (2016).
- [89] G. Chen, M.W. den Braver, C.A.M. van Gestel, N.M. van Straalen, D. Roelofs, Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil, *Environmental Pollution*, 199 (2015) 253-260.
- [90] L.J. Carter, J.J. Ryan, A.B.A. Boxall, Effects of soil properties on the uptake of pharmaceuticals into earthworms, *Environmental Pollution*, 213 (2016) 922-931.
- [91] M. Majewska, D. Harshkova, M. Guściora, A. Aksmann, Phytotoxic activity of diclofenac: Evaluation using a model green alga *Chlamydomonas reinhardtii* with atrazine as a reference substance, *Chemosphere*, 209 (2018) 989-997.
- [92] R. Feito, Y. Valcárcel, M. Catalá, Biomarker assessment of toxicity with miniaturised bioassays: diclofenac as a case study, *Ecotoxicology*, 21 (2012) 289-296.
- [93] A. Siemieniuk, M. Ludynia, M. Rudnicka, Response of Two Crop Plants, *Zea mays* L. and *Solanum lycopersicum* L., to Diclofenac and Naproxen, *International Journal of Molecular Sciences*, 22 (2021) 8856.
- [94] A. Vannini, L. Paoli, M. Vichi, M. Bačkor, M. Bačkorová, S. Loppi, Toxicity of Diclofenac in the Fern *Azolla filiculoides* and the Lichen *Xanthoria parietina*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 100 (2018) 430-437.

- [95] D. Harshkova, I. Liakh, V. Bialevich, K. Ondrejmišková, A. Aksmann, K. Bišová, Diclofenac Alters the Cell Cycle Progression of the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Cells*, 10 (2021) 1936.
- [96] A.Z. Aris, A.S. Shamsuddin, S.M. Praveena, Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review, *Environment international*, 69 (2014) 104-119.
- [97] A. Ambareen, Identification, quantification and removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water using customized PDMS membrane Electronic Doctoral thesis, University of Western Ontario, Canada, (2017).
- [98] C.N. Duong, J.S. Ra, J. Cho, S.D. Kim, H.K. Choi, J.-H. Park, K.W. Kim, E. Inam, S.D. Kim, Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries, *Chemosphere*, 78 (2010) 286-293.
- [99] S. Liu, G.-G. Ying, L.-J. Zhou, R.-Q. Zhang, Z.-F. Chen, H.-J. Lai, Steroids in a typical swine farm and their release into the environment, *Water research*, 46 (2012) 3754-3768.
- [100] M. Kuster, M.J. López de Alda, D. Barceló, Estrogens and Progestogens in Wastewater, Sludge, Sediments, and Soil, in: D. Barceló (Ed.) *Water pollution: Emerging Organic Pollution in Waste Waters and Sludge*, , *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1-24.
- [101] J. Han, S. Meng, Y. Dong, J. Hu, W. Gao, Capturing hormones and bisphenol A from water via sustained hydrogen bond driven sorption in polyamide microfiltration membranes, *Water research*, 47 (2013) 197-208.
- [102] C.P. Silva, M. Otero, V. Esteves, Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review, *Environmental pollution*, 165 (2012) 38-58.
- [103] A. Shareef, M.J. Angove, J.D. Wells, B.B. Johnson, Aqueous Solubilities of Estrone, 17 β -Estradiol, 17 α -Ethinylestradiol, and Bisphenol A, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 879-881.
- [104] M.J. Arlos, R. Liang, M.M. Hatat-Fraile, L.M. Bragg, N.Y. Zhou, M.R. Servos, S.A. Andrews, Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO₂ immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 541-550.

- [105] S. Froehner, K.S. Machado, E. Stefan, T. Bleninger, E.C. da Rosa, C. de Castro Martins, Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2012) 75-79.
- [106] J.F. de Franca, T.B. Pickler, A.F. Jozala, C.A. Dos Santos, B.L. Batista, T. Pedron, R.A.L. Vieira, D. Grotto, Determination of 17 α -ethinylestradiol and toxic metals in surface waters, and estimation of daily intake, *Environmental monitoring and assessment*, 192 (2019) 21.
- [107] Z. Tang, Z.-h. Liu, H. Wang, Z. Dang, Y. Liu, A review of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects, *Journal of Environmental Management*, 292 (2021) 112804.
- [108] S.K. Atkinson, V.L. Marlatt, L.E. Kimpe, D.R.S. Lean, V.L. Trudeau, J.M. Blais, The occurrence of steroidal estrogens in south-eastern Ontario wastewater treatment plants, *Science of The Total Environment*, 430 (2012) 119-125.
- [109] D. Nasuhoglu, D. Berk, V. Yargeau, Photocatalytic removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation, *Chemical Engineering Journal*, 185-186 (2012) 52-60.
- [110] M.T. Hultman, Y. Song, K.E. Tollefsen, 17 α -Ethinylestradiol (EE2) effect on global gene expression in primary rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, *Aquatic Toxicology*, 169 (2015) 90-104.
- [111] Y. Chen, M. Li, L. Yuan, Y. Xie, B. Li, W. Xu, F. Meng, R. Wang, Growth, blood health, antioxidant status and immune response in juvenile yellow catfish *Pelteobagrus fulvidraco* exposed to α -ethinylestradiol (EE2), *Fish & Shellfish Immunology*, 69 (2017) 1-5.
- [112] L.M. Jackson, P.L. Klerks, Impact of Long-Term Exposure to 17 α -Ethinylestradiol in the Live-Bearing Fish *Heterandria formosa*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 77 (2019) 51-61.
- [113] L. Sun, L. Gu, H. Tan, P. Liu, G. Gao, L. Tian, H. Chen, T. Lu, H. Qian, Z. Fu, X. Pan, Effects of 17 α -ethinylestradiol on caudal fin regeneration in zebrafish larvae, *Science of The Total Environment*, 653 (2019) 10-22.
- [114] A. Nasri, A. Mezni, P.-A. Lafon, A. Wahbi, N. Cubedo, P. Clair, A.H. Harrath, H. Beyrem, M. Rossel, V. Perrier, Ethinylestradiol (EE2) residues from birth control pills impair

nervous system development and swimming behavior of zebrafish larvae, *Science of The Total Environment*, 770 (2021) 145272.

[115] L. Kernen, A. Phan, J. Bo, E.L. Herzog, J. Huynh, H. Segner, L. Baumann, Estrogens as immunotoxicants: 17 α -ethinylestradiol exposure retards thymus development in zebrafish (*Danio rerio*), *Aquatic Toxicology*, 242 (2022) 106025.

[116] V.K. Gupta, I. Ali, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *The Royal Society of Chemistry: Advances*, 2 (2012) 6380-6388.

[117] A.H. Sharaai, N.Z. Mahmood, A.H. Sulaiman, Life Cycle Impact Assessment (LCIA) of potable water production in Malaysia: A comparison among different technology used in water treatment plant. , *Environment Asia*, 3 (2010) 95–102.

[118] D. Qadir, H. Mukhtar, L.K. Keong, Mixed Matrix Membranes for Water Purification Applications, *Separation & Purification Reviews*, 46 (2016) 62-80.

[119] J. Sun, L. Wu, Polyether sulfone/hydroxyapatite mixed matrix membranes for protein purification, *Applied Surface Science*, 308 (2014) 155-160.

[120] R. Han, Z. Xiao, Effect of LSCF content on the performance of LSCF/PES mixed matrix membranes, *Desalination*, 359 (2015) 108-112.

[121] S. Shahid, Polymer-Metal Organic Frameworks (MOFs) Mixed Matrix Membranes For Gas Separation Applications. , Doctoral thesis ; Université de Montpellier (France) ; Universiteit Twente (Enschede, Nederland), , (2015).

[122] M. Rezaei, A.F. Ismail, S.A. Hashemifard, T. Matsuura, Preparation and characterization of PVDF-montmorillonite mixed matrix hollow fiber membrane for gas–liquid contacting process, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (2014) 2449-2460.

[123] Y.J. Lim, S.M. Lee, R. Wang, J. Lee, Emerging Materials to Prepare Mixed Matrix Membranes for Pollutant Removal in Water, *Membranes*, 11 (2021).

[124] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review, *Separation and Purification Technology*, 75 (2010) 229-242.

- [125] E. Bakangura, L. Wu, L. Ge, Z. Yang, T. Xu, Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives, *Progress in Polymer Science*, 57 (2016) 103-152.
- [126] M.S.L. Tijink, M. Wester, J. Sun, A. Saris, L.A.M. Bolhuis-Versteeg, S. Saiful, J.A. Joles, Z. Borneman, M. Wessling, D.F. Stamatialis, A novel approach for blood purification: Mixed-matrix membranes combining diffusion and adsorption in one step, *Acta Biomaterialia*, 8 (2012) 2279-2287.
- [127] M.S.L. Tijink, M. Wester, G. Glorieux, K.G.F. Gerritsen, J. Sun, P.C. Swart, Z. Borneman, M. Wessling, R. Vanholder, J.A. Joles, D. Stamatialis, Mixed matrix hollow fiber membranes for removal of protein-bound toxins from human plasma, *Biomaterials*, 34 (2013) 7819-7828.
- [128] R.D. Noble, Perspectives on mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 378 (2011) 393-397.
- [129] R. Adams, Justin R. Johnson, Chen Zhang, Ryan Lively, Ying Dai, Omoyen Esekhiile, Junqiang Liu, and William J. Koros. , *Mixed-Matrix Membranes. , Encyclopedia of Membrane Science and Technology.*, (2013).
- [130] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadji, S. Marais, C. Lanel, K. Fatyeyeva, Novel Poly(Vinylidene Fluoride)/Montmorillonite Polymer Inclusion Membrane: Application to Cr(VI) Extraction from Polluted Water, *Membranes*, 11 (2021) 682.
- [131] E. Anticó, R. Vera, F. Vázquez, C. Fontàs, C. Lu, J. Ros, Preparation and Characterization of Nanoparticle-Doped Polymer Inclusion Membranes. Application to the Removal of Arsenate and Phosphate from Waters, *Materials*, 14 (2021) 878.
- [132] M.R. Esfahani, S.A. Aktij, Z. Dabaghian, M.D. Firouzjaei, A. Rahimpour, J. Eke, I.C. Escobar, M. Abolhassani, L.F. Greenlee, A.R. Esfahani, A. Sadmani, N. Koutahzadeh, Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications, *Separation and Purification Technology*, 213 (2019) 465-499.
- [133] B.S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh, N. Hilal, A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, *Desalination*, 326 (2013) 77-95.
- [134] H. Jain, M.C. Garg, Fabrication of polymeric nanocomposite forward osmosis membranes for water desalination—A review, *Environmental Technology & Innovation*, 23 (2021) 101561.

- [135] M.A. Hammami, Engineering of Mixed Matrix Membranes for Water Treatment, Protective Coating and Gas Separation, Doctoral thesis, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia, (2017).
- [136] A. Shiohara, B. Prieto-Simon, N.H. Voelcker, Porous polymeric membranes: fabrication techniques and biomedical applications, *Journal of materials chemistry: B*, 9 (2021) 2129-2154.
- [137] F.E. Ahmed, B.S. Lalia, R. Hashaikeh, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *Desalination*, 356 (2015) 15-30.
- [138] J. Yin, B. Deng, Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science*, 479 (2015) 256-275.
- [139] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water, *Water research*, 77 (2015) 179-190.
- [140] M. Pedrosa, G. Drazic, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, Metal-free graphene-based catalytic membrane for degradation of organic contaminants by persulfate activation, *Chemical Engineering Journal*, 369 (2019) 223-232.
- [141] T.-H. Bae, T.-M. Tak, Preparation of TiO₂ self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) 1-5.
- [142] T.-H. Bae, I.-C. Kim, T.-M. Tak, Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes, *Journal of Membrane Science*, 275 (2006) 1-5.
- [143] K. Fischer, M. Grimm, J. Meyers, C. Dietrich, R. Gläser, A. Schulze, Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 49-57.
- [144] S. Yang, J.-S. Gu, H.-Y. Yu, J. Zhou, S.-F. Li, X.-M. Wu, L. Wang, Polypropylene membrane surface modification by RAFT grafting polymerization and TiO₂ photocatalysts immobilization for phenol decomposition in a photocatalytic membrane reactor, *Separation and Purification Technology*, 83 (2011) 157-165.

- [145] X. Zhang, Y. Wang, Y. Liu, J. Xu, Y. Han, X. Xu, Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions, *Applied Surface Science*, 316 (2014) 333-340.
- [146] Z.C. Ng, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, Thin film nanocomposite RO membranes: Review on fabrication techniques and impacts of nanofiller characteristics on membrane properties, *Chemical Engineering Research and Design*, 165 (2021) 81-105.
- [147] S.-H. Park, Y.-S. Ko, S.-J. Park, J.S. Lee, J. Cho, K.-Y. Baek, I.T. Kim, K. Woo, J.-H. Lee, Immobilization of silver nanoparticle-decorated silica particles on polyamide thin film composite membranes for antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*, 499 (2016) 80-91.
- [148] P. Gunawan, C. Guan, X. Song, Q. Zhang, S.S.J. Leong, C. Tang, Y. Chen, M.B. Chan-Park, M.W. Chang, K. Wang, R. Xu, Hollow Fiber Membrane Decorated with Ag/MWNTs: Toward Effective Water Disinfection and Biofouling Control, *American Chemical Society: Nano*, 5 (2011) 10033-10040.
- [149] J. Yin, Y. Yang, Z. Hu, B. Deng, Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling, *Journal of Membrane Science*, 441 (2013) 73-82.
- [150] S.Y. Park, J.W. Chung, Y.K. Chae, S.-Y. Kwak, Amphiphilic Thiol Functional Linker Mediated Sustainable Anti-Biofouling Ultrafiltration Nanocomposite Comprising a Silver Nanoparticles and Poly(vinylidene fluoride) Membrane, *American Chemical Society: Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 10705-10714.
- [151] M. Abbasi, M.M. Sabzehmeidani, M. Ghaedi, R. Jannesar, A. Shokrollahi, Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green, *Applied Clay Science*, 203 (2021) 105946.
- [152] D. Ragab, H.G. Gomaa, R. Sabouni, M. Salem, M. Ren, J. Zhu, Micropollutants removal from water using microfiltration membrane modified with ZIF-8 metal organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 273-279.
- [153] S. Hao, Z. Jia, J. Wen, S. Li, W. Peng, R. Huang, X. Xu, Progress in adsorptive membranes for separation – A review, *Separation and Purification Technology*, 255 (2021) 117772.

- [154] Y. Meng, L. Shu, L. Liu, Y. Wu, L.-H. Xie, M.-J. Zhao, J.-R. Li, A high-flux mixed matrix nanofiltration membrane with highly water-dispersible MOF crystallites as filler, *Journal of Membrane Science*, 591 (2019) 117360.
- [155] A.K. Shukla, J. Alam, F.A.A. Ali, M. Alhoshan, Efficient soluble anionic dye removal and antimicrobial properties of ZnO embedded- Polyphenylsulfone membrane, *Water and Environment Journal*, 35 (2021) 670-684.
- [156] H. Gharehbaghsh, H.A. Panahi, M.R. Toosi, A.H. Hassani, E. Moniri, Application of polyamide thin-film composite layered on polysulfone-GO/TiO₂ mixed matrix membranes for removal of nitrotoluene derivatives from petrochemical wastewaters, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (2020) 42481-42494.
- [157] M.H.D.A. Farahani, V. Vatanpour, A comprehensive study on the performance and antifouling enhancement of the PVDF mixed matrix membranes by embedding different nanoparticulates: Clay, functionalized carbon nanotube, SiO₂ and TiO₂, *Separation and Purification Technology*, 197 (2018) 372-381.
- [158] D. Liu, J. Yin, H. Tang, H. Wang, S. Liu, T. Huang, S. Fang, K. Zhu, Z. Xie, Fabrication of ZIF-67@PVDF ultrafiltration membrane with improved antifouling and separation performance for dye wastewater treatment via sulfate radical enhancement, *Separation and Purification Technology*, 279 (2021) 119755.
- [159] M. Ouda, Y. Ibrahim, P. Kallem, B. Govindan, F. Banat, S.W. Hasan, Highly permeable, environmentally-friendly, antifouling polylactic acid-hydroxyapatite/polydopamine (PLA-HAp/PDA) ultrafiltration membranes, *Journal of Cleaner Production*, 330 (2022) 129871.
- [160] H. Li, W. Shi, Q. Du, S. Huang, H. Zhang, R. Zhou, X. Qin, Removal of high concentration Congo red by hydrophobic PVDF hollow fiber composite membrane coated with a loose and porous ZIF-71/PVDF layer through vacuum membrane distillation, *Journal of Industrial Textiles*, 51 (2020) 7641S-7673S.
- [161] C. Balcik, B. Ozbey-Unal, B. Cifcioglu-Gozuacik, R. Keyikoglu, A. Karagunduz, A. Khataee, Fabrication of PSf nanocomposite membranes incorporated with ZnFe layered double hydroxide for separation and antifouling aspects, *Separation and Purification Technology*, 285 (2022) 120354.

- [162] H.L.C. Maganto, M.B.M.Y. Ang, G.V.C. Dizon, A.R. Caparanga, R.R. Aquino, S.-H. Huang, H.-A. Tsai, K.-R. Lee, Infusion of Silver–Polydopamine Particles into Polyethersulfone Matrix to Improve the Membrane’s Dye Desalination Performance and Antibacterial Property, *Membranes*, 11 (2021) 216.
- [163] M. Pedrosa, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, Graphene-based catalytic membranes for water treatment – A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 104930.
- [164] N. Nasrollahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, A. Khataee, Photocatalytic-membrane technology: a critical review for membrane fouling mitigation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93 (2021) 101-116.
- [165] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, G.E. Romanos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Photocatalytic behaviour of nanocarbon–TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 101-111.
- [166] Z. Xu, T. Wu, J. Shi, K. Teng, W. Wang, M. Ma, J. Li, X. Qian, C. Li, J. Fan, Photocatalytic antifouling PVDF ultrafiltration membranes based on synergy of graphene oxide and TiO₂ for water treatment, *Journal of Membrane Science*, 520 (2016) 281-293.
- [167] Q. Wang, C. Yang, G. Zhang, L. Hu, P. Wang, Photocatalytic Fe-doped TiO₂/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 319 (2017) 39-47.
- [168] T. Wu, Z. Zhang, D. Zhai, Y. Liu, Q. Liu, L. Xue, C. Gao, Dye Degrading and Fouling-Resistant Membranes Formed by Deposition with Ternary Nanocomposites of N-Doped Graphene/TiO₂/Activated Carbon, *Membranes*, 9 (2019) 16.
- [169] X. Liu, L. Wang, X. Zhou, X. He, M. Zhou, K. Jia, X. Liu, Design of polymer composite-based porous membrane for in-situ photocatalytic degradation of adsorbed organic dyes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154 (2021) 110094.
- [170] P.T.A. Le, T.P. Vu, H.T. Le, D. Van Phan, C.X. Nguyen, T.D. Luong, N.T.T. Dang, T.D. Nguyen, Nacre-Mimicking Titania/Graphene/Chitin Assemblies in Macroscopic Layered Membranes and Their Performance, *Journal of Electronic Materials*, 49 (2020) 3791-3803.

- [171] S.P. Sundaran, C.R. Reshmi, P. Sagitha, A. Sujith, Polyurethane nanofibrous membranes decorated with reduced graphene oxide–TiO₂ for photocatalytic templates in water purification, *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 5892-5907.
- [172] D. Zhang, F. Dai, P. Zhang, Z. An, Y. Zhao, L. Chen, The photodegradation of methylene blue in water with PVDF/GO/ZnO composite membrane, *Materials Science and Engineering: C*, 96 (2019) 684-692.
- [173] J. Du, Y. Tian, N. Li, J. Zhang, W. Zuo, Enhanced antifouling performance of ZnS/GO/PVDF hybrid membrane by improving hydrophilicity and photocatalysis, *Polymers for Advanced Technologies*, 30 (2019) 351-359.
- [174] X. Dai, X. Li, M. Zhang, J. Xie, X. Wang, Zeolitic Imidazole Framework/Graphene Oxide Hybrid Functionalized Poly(lactic acid) Electrospun Membranes: A Promising Environmentally Friendly Water Treatment Material, *American Chemical Society: Omega*, 3 (2018) 6860-6866.
- [175] H. Xu, M. Ding, W. Chen, Y. Li, K. Wang, Nitrogen-doped GO/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membranes for improved photocatalytic performance, *Separation and Purification Technology*, 195 (2018) 70-82.
- [176] T. Li, Y. Gao, J. Zhou, M. Zhang, X. Fu, F. Liu, A Membrane Modified with Nitrogen-Doped TiO₂/Graphene Oxide for Improved Photocatalytic Performance, *Applied Sciences*, 9 (2019) 855.
- [177] K. Fischer, P. Schulz, I. Atanasov, A. Abdul Latif, I. Thomas, M. Kühnert, A. Prager, J. Griebel, A. Schulze, Synthesis of High Crystalline TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane to Degrade Pollutants from Water, *Catalysts*, 8 (2018) 376.
- [178] T. Kamal, M. Ul-Islam, S.B. Khan, A.M. Asiri, Adsorption and photocatalyst assisted dye removal and bactericidal performance of ZnO/chitosan coating layer, *International Journal of Biological Macromolecules*, 81 (2015) 584-590.
- [179] C. Yang, P. Wang, J. Li, Q. Wang, P. Xu, S. You, Q. Zheng, G. Zhang, Photocatalytic PVDF ultrafiltration membrane blended with visible-light responsive Fe(III)-TiO₂ catalyst: Degradation kinetics, catalytic performance and reusability, *Chemical Engineering Journal*, 417 (2021) 129340.

Chapitre II

Matériel et méthodes

Chapitre II

Matériel et méthodes

Ce chapitre expose d'une manière bien détaillée tous les matériels et techniques expérimentales utilisés pour la réalisation de la présente thèse, notamment les réactifs chimiques et l'appareillage employé lors de l'élaboration, caractérisation et application des différentes membranes développées.

II.1. Produits chimiques

Dans ce travail, nous avons utilisé des membranes commerciales en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et en polyfluorure de vinylidène (PVDF). (PTFE) fournies par Merck Millipore et des membranes en Polysulfone (PS) procurées de chez Pall Corporation. Les propriétés physiques de ces membranes sont présentées dans le tableau II.1. Comme nous avons aussi utilisé de l'éthanol (C_2H_5OH , $\geq 99\%$) de chez Valente e Ribeiro. Lda et du titanium (IV) isopropoxide (TTIP, $\geq 97\%$) produits par Sigma-Aldrich. Deux molécules organiques pharmaceutiques qui sont le 17α -éthynylestradiol (EE2, $\geq 98\%$) et le diclofénac sodique (DCF, $\geq 98\%$) (formules montrées dans la figure II.1) fournies par Sigma-Aldrich et Cayman Chemical, respectivement, ont été choisies comme polluants dans cette étude.

Tableau II.1. Propriétés physiques des membranes utilisées.

Nomenclature	PS	PTFE	PVDF
Polymère	Polysulfone	polytétrafluoroéthylène	polyfluorure de vinylidène
Membrane	HT Tuffryn [®]	JGWP Omnipore [®]	GVWP Durapore [®]
Diamètre (mm)	25	25	25
Taille des pores (μm)	0,2	0,2	0,22
Épaisseur (μm)	163	65	110
Bubble point	3,5	13,6	$\geq 3,5$

(bar)			
Perméabilité à l'eau (L h ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)	0,022	0,100	Inconnue

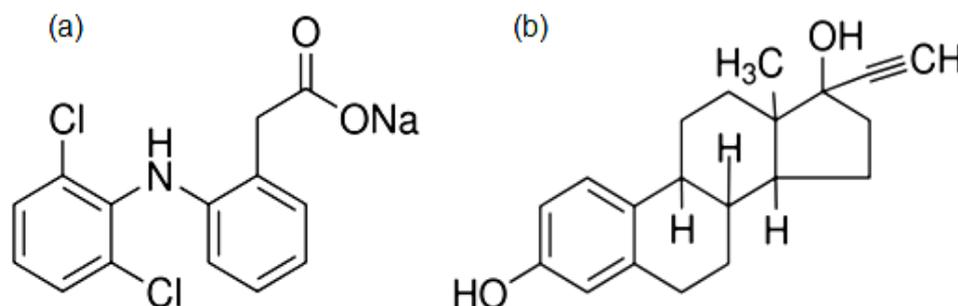


Figure II.1. Formules développées des molécules de : (a) diclofénac sodique et (b) 17α-éthynylestradiol.

a) Choix du support membranaire

Le choix des supports membranaires commerciaux a été fait en se basant non seulement sur leurs propriétés physiques mentionnées ci-dessus mais aussi sur les propriétés chimiques et thermiques du polymère de base. Selon le fabricant, les trois membranes choisies (PS, PVDF et PTFE) sont chimiquement et biologiquement inertes et présentent une compatibilité chimique étendue. Elles possèdent une bonne résistance thermique avec des températures opérationnelles allant au-delà de 85 °C. Lors de leur application, les membranes développées seront exposées à des radiations UV pendant de longues périodes, donc la bonne résistance aux UV était une condition supplémentaire pour le choix des supports membranaires et les membranes choisies répondent à cette condition selon Chin et al. [1].

b) Choix du catalyseur

Il existe de nombreux types de semi-conducteurs (oxydes et sulfures) qui pourraient être utilisés comme photocatalyseurs tels que ZnO, ZnS, Fe₂O₃, CdS, CeO₂, WO₃, SnO₂ et TiO₂ mais ils ne répondent pas tous à l'ensemble des caractéristiques d'un photocatalyseur idéal [2]. Parmi cette large gamme de photocatalyseurs, le choix dans le présent travail a été porté sur le TiO₂ en raison de sa forte activité photocatalytique, sa bonne stabilité chimique et biologique, son efficacité énergétique élevée, de son faible coût sa non-toxicité ce qui en fait le photocatalyseur le plus approprié et le plus étudié pour des applications telles que la

purification et la désinfection de l'eau, ainsi que le traitement et la récupération des eaux usées [3-6].

Le TiO_2 existe dans la nature sous trois formes cristallines à savoir le rutile, l'anatase et la brookite qui se présentent sous formes cristallographiques octaédriques et chacune de ces trois structures cristallines diffère de l'autre par la distorsion de ses octaèdres qui la construisent et par le mode d'assemblage des chaînes octaédriques. Comme l'illustre la figure II.2, l'anatase est constitué d'octaèdres qui sont principalement liés par leurs sommets et le rutile est structuré d'octaèdres principalement liées par les bords. Quant au brookite, ses structures octaédriques sont liée par des connexions verticales et de bord [7]. Parmi ces structures cristallines, seuls l'anatase et le rutile sont photocatalytiquement actifs avec un avantage pour l'anatase qui est considéré comme ayant une activité photocatalytique plus élevée que celle du rutile bien que sa bande interdite (band gap) soit plus large (3,2 eV pour l'anatase contre 3,0 eV pour le rutile) [7, 8].

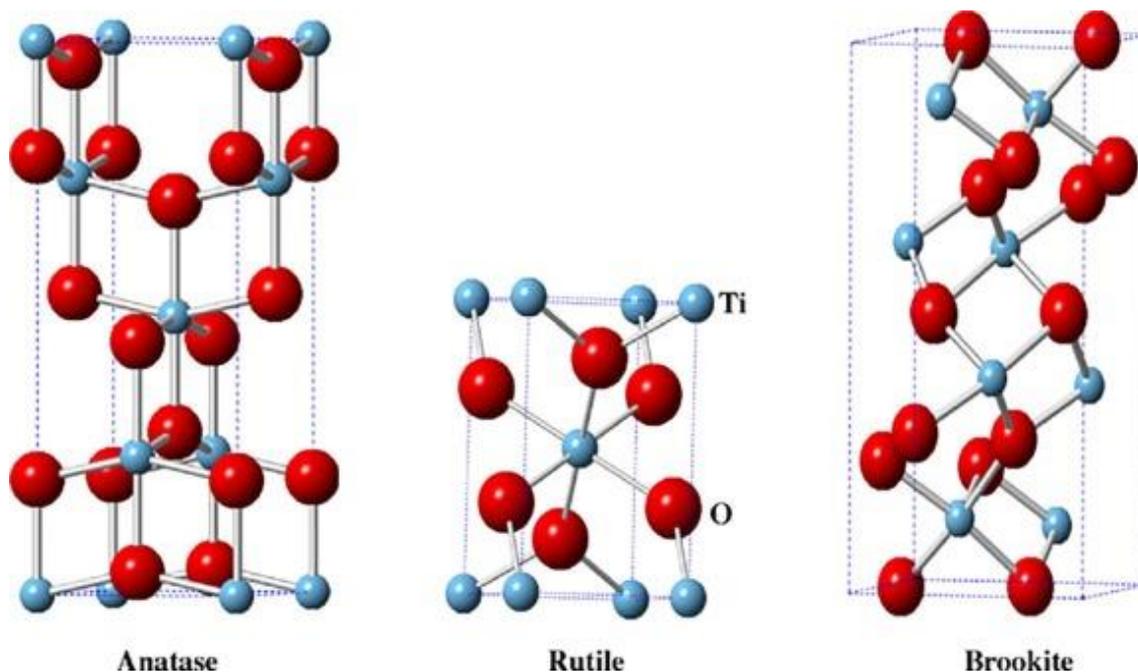


Figure II.2. Structure cristalline de l'anatase, du rutile et du brookite [9].

II.2. Elaboration des membranes

II.2.1. Auto-immobilisation des particules de TiO_2

Des membranes commerciales en PS en PVDF et en PTFE ont été utilisées comme supports pour élaborer les membranes photoactives suivant une méthode sol-gel adoptée de la

littérature (figure II.3) [10]. Dans une procédure typique, le support membranaire a été préalablement activé avant utilisation par trempage dans l'éthanol pendant 30 s, puis dans une solution hydro-alcoolique (50/50) pendant 1 min et enfin, uniquement dans de l'eau distillée. Après cela, l'excès d'eau sur la surface de la membrane a été éliminé avant de la plonger dans une solution éthanolique contenant 2 mmol L^{-1} de TTIP, puis, laissée sous agitation modérée pendant 2 h pour que l'hydrolyse directe du TTIP ait lieu sur la surface mouillée du support membranaire. Les membranes résultantes sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchées à l'air libre pendant une nuit.

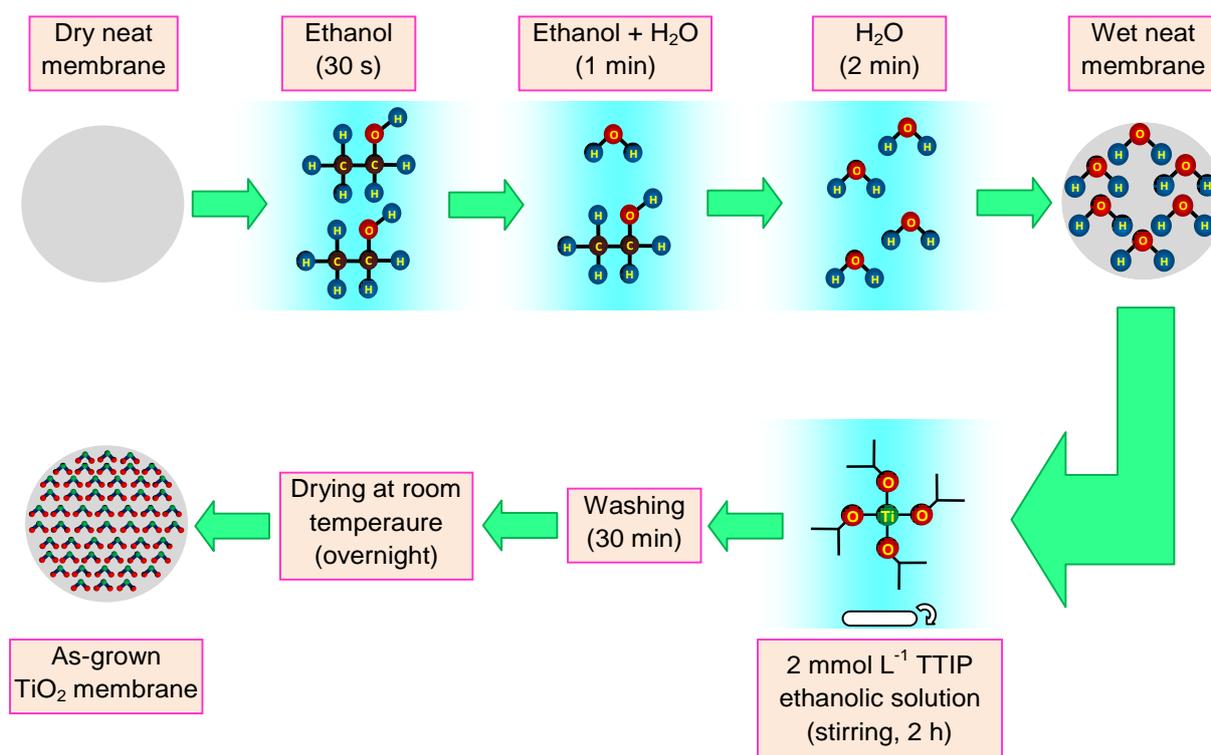


Figure II.3. Schéma illustratif de la méthode d'élaboration des membranes photocatalytiques.

II.2.2. Traitement hydrothermal des membranes

Dans le but de cristalliser les particules de TiO_2 immobilisées, un traitement hydrothermal des membranes résultantes est effectué à la vapeur d'eau moyennant un autoclave à une température de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h (figure II.4). Les membranes ainsi obtenues sont stockées avant utilisation dans le procédé photocatalytique.

Les membranes élaborées sont référencées comme suit : T-PS, T-PVDF et T-PTFE, indiquant le support membranaire utilisé, c'est-à-dire PS, PVDF et PTFE, respectivement. Des

membranes vierges (sans TiO₂) ont été aussi utilisées pour comparaison et ont été référencées comme suit : N-PS, N-PVDF et N-PTFE.

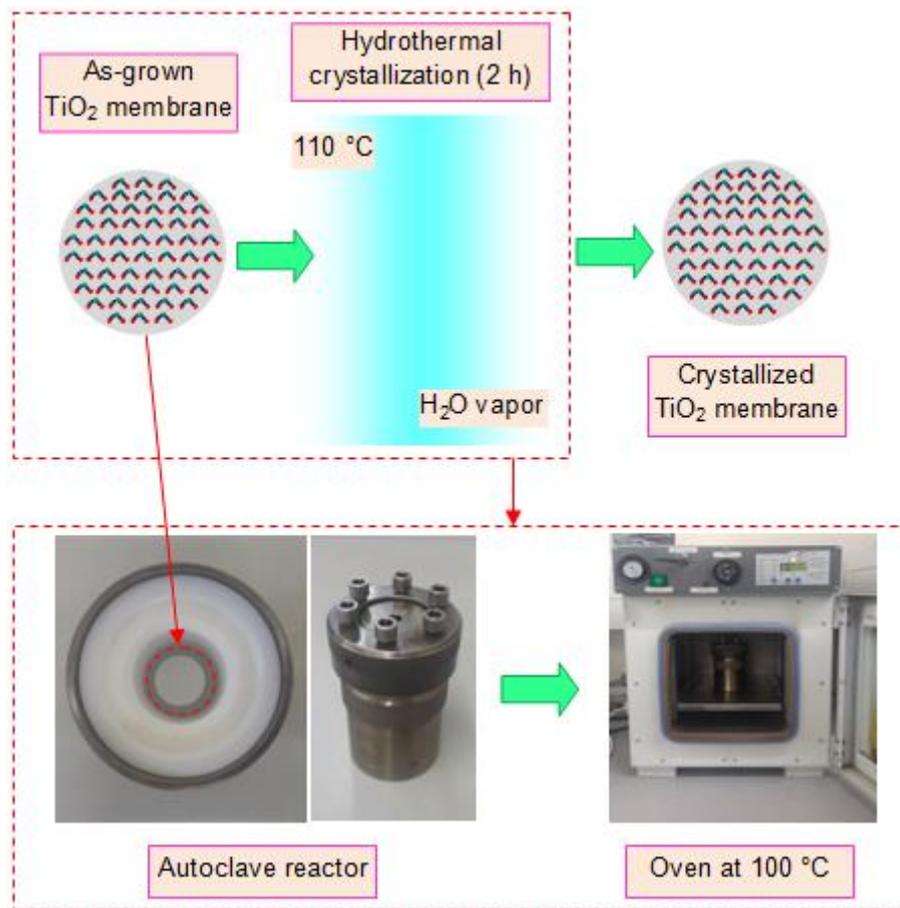


Figure II.4. Schéma illustratif du traitement hydrothermal des membranes photocatalytiques.

II.3. Caractérisation des membranes

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

a) Contexte théorique

La microscopie électronique à balayage (MEB), en anglais dite scanning electron microscopy (SEM), est une technique qui permet d'obtenir des informations topographiques sur l'échantillon à et aussi de connaître sa composition chimique par le moyen des particules et des rayonnements issus du balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Cette technique, donc, se base sur le principe des interactions électron-matière où on s'intéresse principalement aux électrons éjectés des atomes lors du choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon (électrons secondaires), aux électrons

issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon (électrons rétrodiffusés) et aux photons X émis lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté (figure II.5) [11].

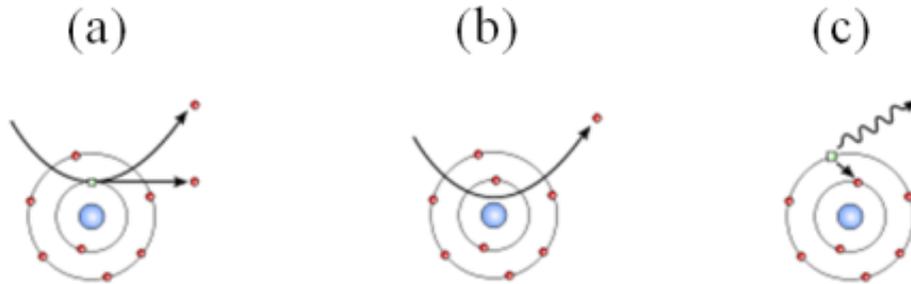
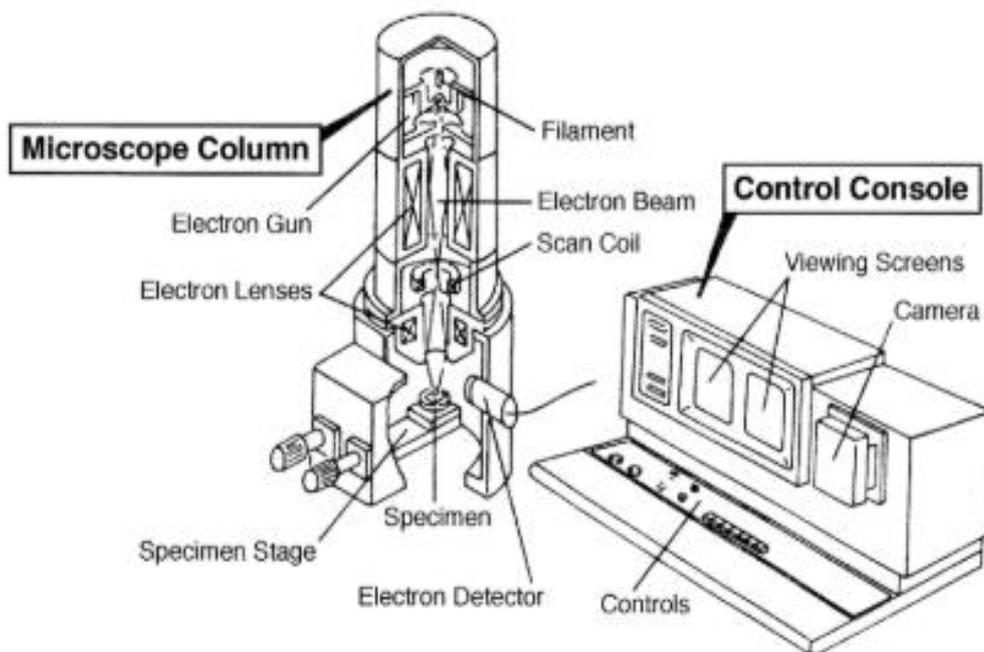


Figure II.5. Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [11].

Les principaux composants d'un microscope électronique à balayage (MEB) sont la colonne d'électrons et la console de commande (figure II.6). La colonne d'électrons comprend un canon à électrons et deux lentilles électroniques ou plus, qui influencent le trajet des électrons dans un tube sous vide.



Figures II.6. Les deux principaux composants d'un MEB, la colonne d'électrons et la console de commande [12].

La base de la colonne est généralement occupée par des pompes à vide produisant un vide d'environ 10^{-4} Pa. La console de commande consiste en un écran de visualisation à tube cathodique, des boutons et un clavier d'ordinateur contrôlant le faisceau d'électrons [12].

Comme le montre la figure II.7, le canon à électrons qui constitue le sommet de la colonne, produit les électrons et les accélère à un niveau d'énergie de 0,1-30 keV. Le diamètre du faisceau d'électrons produit par le filament de tungstène est trop large pour former une image à haute résolution, à moins que des lentilles électroniques ne soient utilisées pour le démagnifier et pour placer un spot d'électrons beaucoup plus petit et focalisé sur l'échantillon. Ce processus réduit la taille du faisceau d'électrons ($\sim 50 \mu\text{m}$ pour les filaments de tungstène) jusqu'à la taille finale du spot requise (0,1-100 nm) pour former une image acceptable. Un environnement sous vide poussé, qui permet le déplacement des électrons sans qu'ils soient dispersés dans l'air, est nécessaire. Le porte échantillon, les bobines de balayage du faisceau électronique, le détecteur de signal et le système de traitement fournissent une observation en temps réel et un enregistrement d'image de la surface de l'échantillon [12, 13].

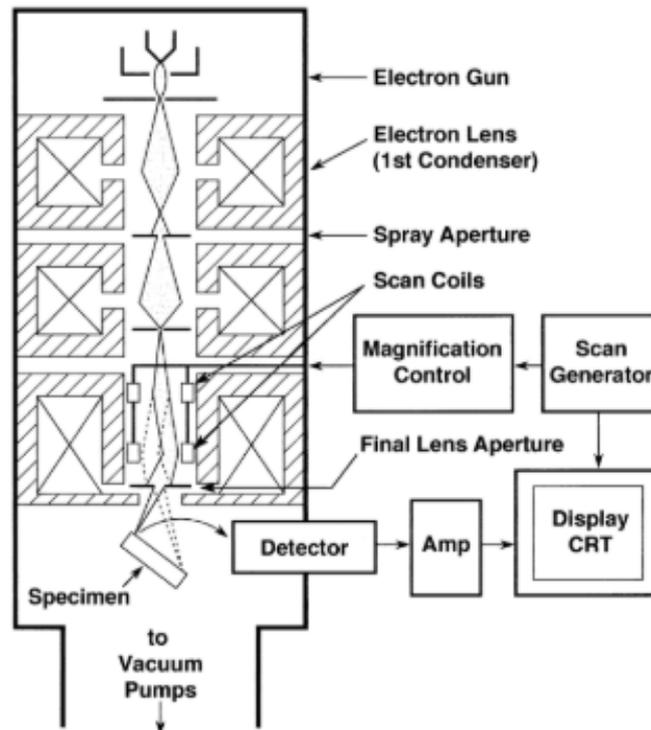


Figure II.7. Schéma illustratif de la colonne d'électron montrant le canon à électrons, les lentilles, le système de déviation et le détecteur d'électrons [12].

b) Réalisation de l'analyse

L'observation de la morphologie des membranes et de l'immobilisation des particules de TiO_2 sur leurs surfaces ainsi que l'examen de leurs compositions chimiques ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en employant un microscope de type FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail d'environ 10-15 mm. Pour les observations en coupe transversale, les membranes ont été cryofracturées sous azote liquide.

II.3.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

a) Contexte théorique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) appelée "thermogravimetric analysis (TGA)" en anglais est une technique d'analyse qui consiste, comme son nom l'indique, en la mesure (par microbalance) de la variation de masse en fonction de la température d'un matériau soumis à un chauffage dans un four étanche aux gaz purgé par un gaz inerte ou réactif comme l'azote (N_2) ou l'air (figure II.8).

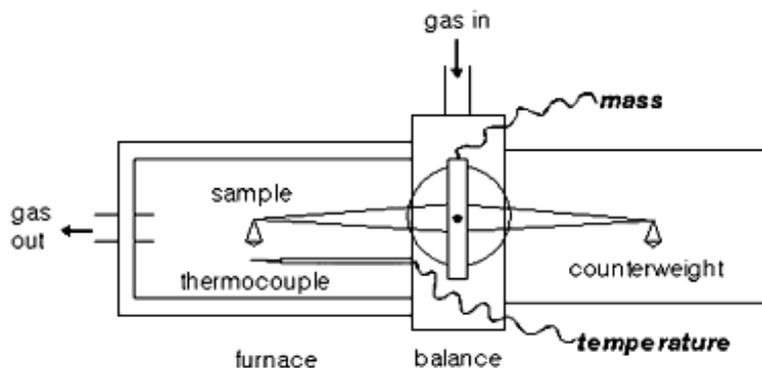


Figure II.8. Diagramme schématisé d'une thermobalance de l'appareil d'analyse thermogravimétrique [14].

b) Réalisation de l'analyse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été employée dans ce travail dans le but de quantifier la quantité de TiO_2 agglomérée sur les membranes et cela suivant une méthodologie adoptée de la littérature [10], où la quantité de TiO_2 a été évaluée par la masse du résidu de la membrane incinérée. En outre, la décomposition du polymère a été analysée par ATG. L'analyse a été conduite en chauffant la membrane de 50 à 900 °C avec une vitesse de 20 °C

min^{-1} en utilisant l'air comme gaz de travail et cela par le moyen d'un analyseur thermique simultané de marque Netzsch STA 409 PC Luxx.

II.3.3. Porosité globale

La porosité globale (ε) des membranes a été déterminée par la méthode gravimétrique suivant une procédure similaire à celle rapportée par Smolders et Franken [15]. Après avoir mesuré leur poids sec, les membranes ont été immergées dans de l'eau ultrapure pendant une nuit pour assurer la pénétration de l'eau dans les pores de la membrane, puis leur poids humide a été mesuré. La valeur de la porosité a été calculée en employant l'équation suivante :

$$\varepsilon(\%) = \frac{(m_{\square} - m_s)/\rho_{H_2O}}{(m_{\square} - m_s)/\rho_{H_2O} + m_s/\rho_p} \times 100 \quad (\text{Equ II. 1})$$

Où :

m_s et m_d sont les poids de la membrane sèche et humide, respectivement ;

ρ_{H_2O} , ρ_p sont les densités de l'eau, du polymère de base, respectivement.

II.3.4. Détermination de la surface spécifique et de la porosité des membranes (Physisorption de N_2)

a) Contexte théorique

La surface spécifique et les propriétés de porosité d'un matériau peuvent être déterminées par la méthode de physisorption d'un gaz inerte (N_2) par le matériau (adsorbant). Cette technique consiste en la mesure, à 77 °K, du volume de N_2 adsorbé par le matériau analysé, en fonction de la pression. Le volume du gaz de N_2 adsorbé augmente à mesure que la pression augmente jusqu'à la pression de saturation en raison des forces de dispersion de London, l'une des forces de Van der Waals. Ce processus s'appelle la physisorption. En raison de faibles interactions, la physisorption ne provoque pas de changements significatifs dans la configuration orbitale des électrons de l'adsorbant ou de l'adsorbat et elle est complètement réversible. La relation entre le volume adsorbé et la pression d'équilibre (exprimée en pression relative normalisée à la pression de saturation, P/P_0) dans des conditions isothermes lorsque la pression augmente nous donne ce qu'on appelle une isotherme d'adsorption. Comme la

physisorption est réversible, lorsque la pression diminue, une isotherme de désorption est obtenue, généralement juste après l'isotherme d'adsorption. En explorant ces isothermes, la surface spécifique (S_{BET}) se calcule usuellement par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la taille des pores de l'échantillon ainsi que le volume poreux par gramme peuvent être calculés par la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH).

b) Réalisation de l'analyse

Des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à -196 °C ont été obtenus moyennant un instrument multiposte de type Quantachrome autosorb-iQ2. La surface apparente (S_{BET}) a été déterminée en appliquant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [16]. Le volume de N_2 adsorbé à une pression relative de 0,95 (V_{pore}) a été obtenu à partir des isothermes d'adsorption, ce qui correspond à la somme des volumes de micro et mésopores selon la règle de Gurvitch [17].

II.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)

a) Contexte théorique

L'objectif principal de la diffraction des rayons X par des cristaux est de connaître les conditions particulières dans lesquelles les rayons X diffusés par des atomes et les rayons X incidents sont complètement en phase et se renforcent mutuellement pour produire un faisceau de diffraction détectable. En d'autres termes, nous devons trouver la relation commune selon laquelle les différences de longueur de trajet entre les rayons X diffusés par les cristaux et celles des rayons X incidents sont un multiple entier de la longueur d'onde λ . À cette fin, la méthode la plus importante et la plus familière est donnée par la loi de Bragg qui intègre l'angle de Bragg. Afin de faciliter la compréhension de la loi de Bragg, la figure II.9 est utile.

Si les rayons X incidents de longueur d'onde λ heurtent un cristal où tous les atomes sont placés dans un réseau périodique régulier d'espacement interplanaire d' , un faisceau de diffraction d'intensité suffisante est détecté uniquement lorsque la "condition de Bragg" ou la "loi de Bragg" est satisfaite [18].

$$2d' \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Equ II.2})$$

Où n est appelé l'ordre de réflexion et il est égal au nombre de longueurs d'onde dans la différence de trajet entre les rayons X diffractés provenant des plans cristallins adjacents (voir la figure II.9).

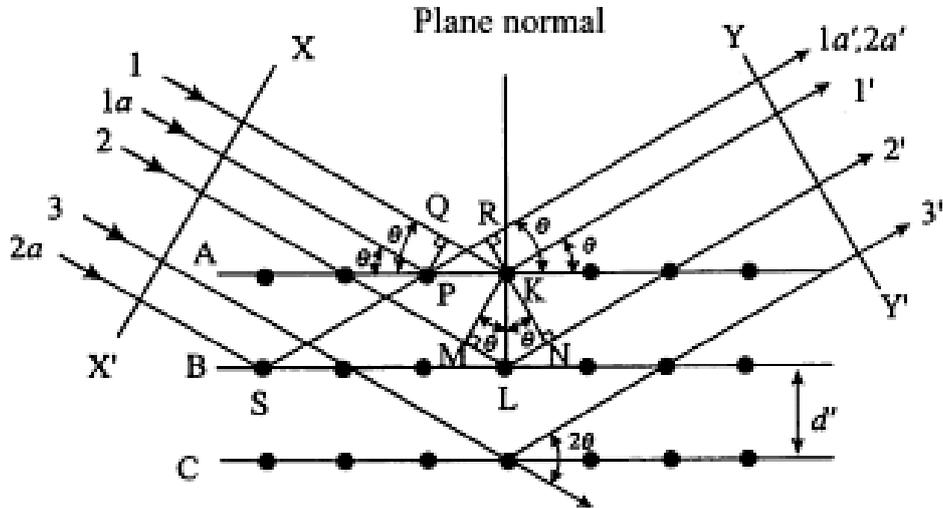


Figure II.9. Schéma illustratif du principe de la diffraction des rayons X par un cristal (condition de Bragg) [18].

Pour les valeurs fixes de λ et de d' , la diffraction se produit sous plusieurs angles d'incidence tels que $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, correspondant à $n = 1, 2, 3, \dots$. Dans la réflexion de premier ordre ($n = 1$), la différence de trajet entre deux rayons X diffusés notés 1' et 2' sur la figure II.9 est d'une longueur d'onde. La différence de trajet entre les rayons X 1' et 3' correspond à deux longueurs d'onde, etc. Les rayons X diffractés de tous les atomes dans tous les plans sont considérés comme complètement en phase, de manière à produire le faisceau de rayons X diffracté avec une intensité appréciable dans une direction particulière qui satisfait à la loi de Bragg. L'équation II.2 peut être réécrite comme suit [18]:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{Equ II. 3})$$

Où $d = d' = n$. Cette forme de loi de Bragg est fréquemment utilisée.

Un diffractomètre est un instrument de précision à deux axes (ω et 2θ) de rotation indépendante. Cet équipement nous permet d'obtenir les données d'intensité d'un faisceau de rayons X diffracté, en fonction d'un angle, afin de satisfaire à la loi de Bragg pour des rayons X de longueur d'onde connue. La conception de base du diffractomètre est illustrée sur la figure II.10. Trois composants, la source de rayons X (F), le porte-échantillon (S) et le détecteur (G), sont situés sur la circonférence d'un cercle, appelé cercle de focalisation.

Lorsque la position de la source de rayons X est fixée et que le détecteur est fixé sur l'axe 2θ , un échantillon de poudre sous forme de plaque plate est généralement placé sur l'axe ω correspondant au centre du diffractomètre. Le point focal linéaire sur la cible du tube à rayons X est défini pour être parallèle à l'axe du diffractomètre ω . La principale raison d'utiliser un échantillon à plaque plate est de tirer parti de la géométrie de focalisation pour collecter efficacement l'intensité des faisceaux faiblement diffractés. Au cours des mesures, l'axe 2θ pivote deux fois plus que l'axe ω et on l'appelle fréquemment le balayage θ deux- θ . Ceci permet de maintenir la condition expérimentale voulant que l'angle entre le plan de l'échantillon et la direction du faisceau de rayons X incident soit égal à celui de la direction du faisceau diffracté, en référence à la direction de propagation du faisceau de rayons X incident. En d'autres termes, la direction de la normale au plan de l'échantillon doit être ajustée à la direction du vecteur de diffusion $q = s - s_0$ défini par la différence entre le vecteur s_0 du faisceau de rayons X incident et les vecteurs du faisceau de rayons X diffracté s . De plus, le cercle passant par les points F (point focal sur la cible), S (centre du diffractomètre) et G (point focal du faisceau diffracté) sur la figure II.10 est nommé cercle de focalisation ou cercle de Rowland [18].

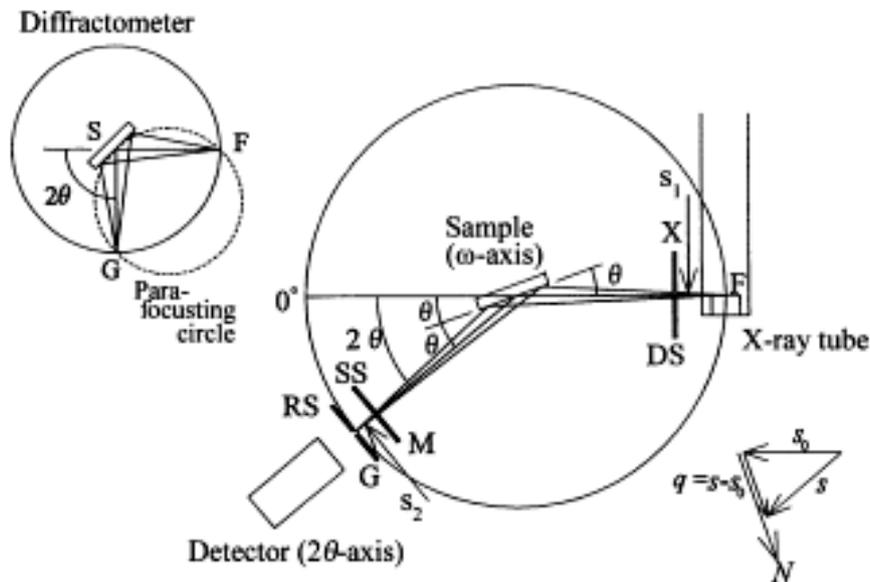


Figure II.10. Géométrie d'un diffractomètre à rayons X [18].

b) Réalisation de l'analyse

Dans le but de d'identifier les phases cristallographiques des membranes traitées et non traitées hydro-thermiquement, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée avec un instrument de type PANalytical X'Pert MPD équipé d'un détecteur

X'celerator detector et d'un monochromateur secondaire (Cu K α $\lambda = 0,154$ nm, 50 kV, 40 mA). Le raffinement de Rietveld avec un logiciel PowderCell a été appliqué pour l'identification des phases cristallographiques.

La taille moyenne des cristaux de TiO₂ (d_{TiO_2}) pour les différentes membranes analysées a été obtenue en appliquant la formule Debye–Scherrer (Equ. II.4) :

$$d_{TiO_2} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equ II.4})$$

Où :

λ est la longueur d'onde des rayons X en nanomètre (nm);

β est la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la cristallite concernée en radians;

K est une constante liée à la forme de la cristallite mais elle est généralement prise comme étant d'environ 1 pour les particules sphériques ;

θ est l'angle de diffraction correspondant au maximum du pic de diffraction de la cristallite concernée et qui peut être en radians ou en degrés puisque $\cos \theta$ donnera la même valeur dans les deux cas.

II.3.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF–RTA ou ATR–FTIR)

a) Contexte théorique

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (IRTF–RTA ou ATR–FTIR) est une technique d'analyse ayant un principe de fonctionnement basé sur la réflexion totale d'un faisceau infrarouge à l'intérieur d'un cristal ATR (figure II.11) [18, 19]. Cette réflexion totale ne peut être obtenue que si l'indice de réfraction de l'échantillon (n_2) est inférieur à celui du cristal ATR (n_1) et que si l'angle d'incidence à l'interface entre l'échantillon et le cristal (l'angle par rapport à la normale) est plus grand que l'angle critique, ce dernier est défini selon l'Equ. II.5 :

$$\theta_{\text{critique}} = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{Equ II.5})$$

À chaque point de réflexion dans le cristal ATR, une onde évanescente du faisceau infrarouge est créée perpendiculairement à la surface du cristal ATR, comme il est illustré par la figure II.11. Chaque onde évanescente possède un champ électrique qui interagit avec l'échantillon au voisinage du cristal ATR où des parties de ce champ électrique peuvent être absorbées par l'échantillon induisant une atténuation de l'intensité du faisceau infrarouge réfléti, d'où le nom de la technique. L'amplitude du champ électrique décroît exponentiellement avec la distance à partir de la surface (z) du cristal ATR selon :

$$E = E_0 e^{-\frac{z}{d_p}} \quad (\text{Equ II.6})$$

Où E et E_0 sont les champs électriques après et avant le déclin exponentiel, respectivement, et d_p est la profondeur de pénétration qui est une mesure de la faible distance que le champ électrique atteint à partir de la surface du cristal ATR.

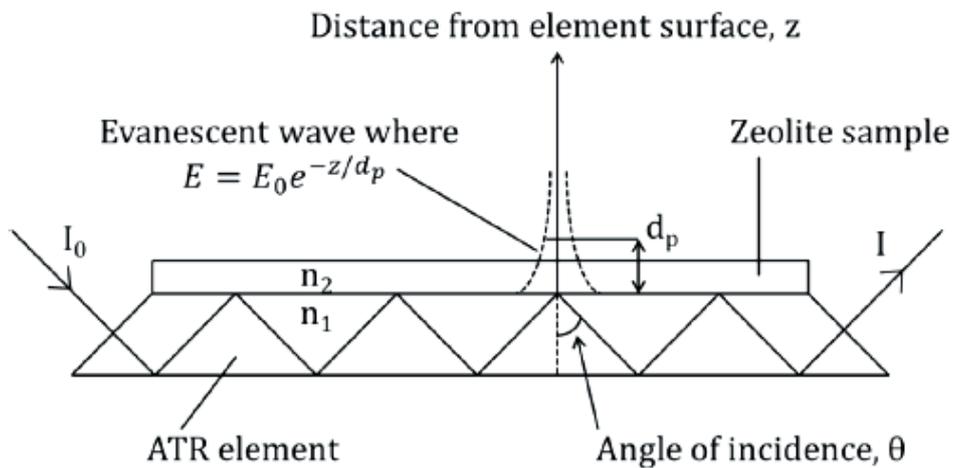


Figure II.11. Représentation illustrative du principe de fonctionnement de la technique ATR montrant une réflectance totale d'un faisceau infrarouge et une onde évanescente pénétrant un échantillon de zéolite [19].

La profondeur de pénétration est généralement de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, ce qui fait de la spectroscopie ATR une technique idéale pour étudier les surfaces et les films minces. En spectroscopie ATR, la profondeur de pénétration est fonction de la longueur d'onde, (λ), de l'indice de réfraction du cristal (n_1), de l'indice de réfraction de l'échantillon (n_2) et de l'angle du rayonnement incident (θ) et elle peut être approximée par l'équation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi [\sin \theta - (n_2/n_1)]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Equ II.7})$$

Les cristaux utilisés dans les cellules ATR sont fabriqués à partir de matériaux qui ont une faible solubilité dans l'eau et ont un indice de réfraction très élevé. Ces matériaux comprennent le séléniure de zinc (ZnSe), le germanium (Ge) et l'iodure de thallium (KRS-5) [20]. Les propriétés de ces matériaux couramment utilisés pour les cristaux d'ATR sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Matériaux utilisés comme cristal ATR et leurs propriétés [20].

Matériau	Plage d'utilisation (cm ⁻¹)	Indice de réfraction
KRS-5	17 000–250	2,4
ZnSe	20 000–500	2,4
Ge	5000–550	4,0

b) Réalisation de l'analyse

Les spectres infrarouge (IR) de toutes les membranes à TiO₂ assemblé et des membranes vierges correspondantes ont été obtenus en opérant dans la région 4000-600 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre ATR-FTIR de la marque Thermo Scientific™ Nicolet™ iS5.

II.3.7. Mesure de l'angle de contact à l'eau

a) Contexte théorique

La mesure de l'angle de contact est une technique qui consiste en la mesure de l'angle formé par l'intersection des interfaces liquide-solide et liquide-vapeur. Cet angle est nommé angle de contact (θ) et il est géométriquement acquis en appliquant une ligne tangente sur le profil d'une gouttelette le long de l'interface liquide-vapeur et à partir du point où les trois phases, liquide, solide et vapeur coexistent (figure II.12) [21]. Cette technique permet d'évaluer le degré de mouillabilité, par un liquide, d'une surface solide c'est-à-dire définir son caractère hydrophile ou hydrophobe. Un petit angle de contact ($\ll 90^\circ$) correspond à un degré

de mouillabilité élevée et un grand angle de contact ($\gg 90^\circ$) correspond à un faible degré de mouillabilité [21].

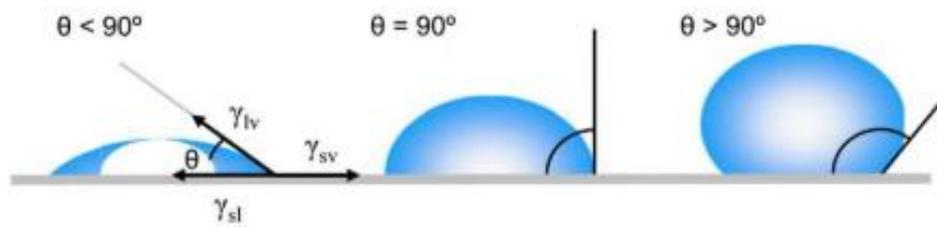


Figure II.12. Illustration d'un angle de contact formé par une goutte de liquide déposé sur une surface solide lisse [21].

Comme il a été décrit par l'équation de Young (Equ II.8) [22], l'angle de contact d'une gouttelette d'un liquide donné sur une surface solide est définie par l'équilibre mécanique de cette gouttelette sous l'action de trois tensions interfaciales (figure II.12) :

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Equ II.8})$$

Où γ_{lv} , γ_{sv} et γ_{sl} représentent les tensions interfaciales liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide, respectivement, et θ représente l'angle de contact.

b) Réalisation de l'analyse

La mouillabilité de surface des membranes a été étudiée par des mesures d'angle de contact à l'eau à l'aide d'un tensiomètre optique Attension® Theta. Les mesures ont été effectuées à température ambiante en utilisant la méthode de la goutte posée (sessile drop method). Chaque angle de contact a été mesuré au moins à 5 endroits différents sur les membranes séchées afin de déterminer une valeur moyenne.

II.3.8. Tests de stabilité physique

La stabilité de l'attachement des nanoparticules de TiO_2 aux membranes a été étudiée en menant des tests de stabilité physique dans un bain d'ultrasons de type P Selecta. Dans un test typique, la membrane photocatalytique est trempée dans un bécher contenant 25 ml d'eau ultra pure puis, elle a été transférée dans un bain d'ultrasons sous une amplitude de 40 Hz pendant 30 minutes. Pour surveiller la quantité de TiO_2 lessivé, des prélèvements périodiques sont réalisés à différents intervalles de temps puis, analysés par spectrophotométrie UV-Vis à 326 nm par le moyen d'un spectrophotomètre de type Jasco V-560.

II.4. Elimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse

II.4.1. Dispositif expérimental

Les performances des membranes élaborées ont été évaluées dans une installation à l'échelle de laboratoire sous irradiation UV-LED (figure II.13). La membrane est placée dans un réacteur cylindrique en verre « en forme de U » (surface effective de $2,27 \text{ cm}^2$, figure II.20) fonctionnant en mode de filtration frontale (dead-end filtration mode) à température ambiante. Un réservoir contenant 100 ml d'une solution contenant à la fois du DCF ($1,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) et de l'EE2 ($1,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) est agité magnétiquement et purgé en continu avec un flux d'air. Le DCF et l'EE2 sont utilisés comme polluants modèles dans l'eau ultrapure sans contrôle de pH. Dans une opération typique, la solution est pompée en continu dans le réacteur en mode continue avec recirculation à un débit de 5 ml min^{-1} pendant 24h afin de saturer la membrane avec les polluants testés. L'irradiation est réalisée à l'aide d'une UV-LED de haute intensité de 10 W ($15,5 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$) émettant à 395 nm située symétriquement à 4 cm de la membrane (de l'extérieur du photoréacteur). L'irradiation nominale moyenne de la UV-LED est 450 W m^{-2} , déterminée à l'aide d'un spectroradiomètre UV-vis (Ocean Optics USB2000 +). Au cours des étapes d'adsorption et de réaction (48h), des aliquotes de $1,0 \text{ mL}$ sont périodiquement prélevées du réservoir à des intervalles de temps différents pour suivre l'évolution de la concentration des polluant. Des expériences à blanc ont également été effectuées en l'absence de catalyseur pour évaluer la photolyse directe et la capacité de filtration des membranes vierges (supports membranaires de base).

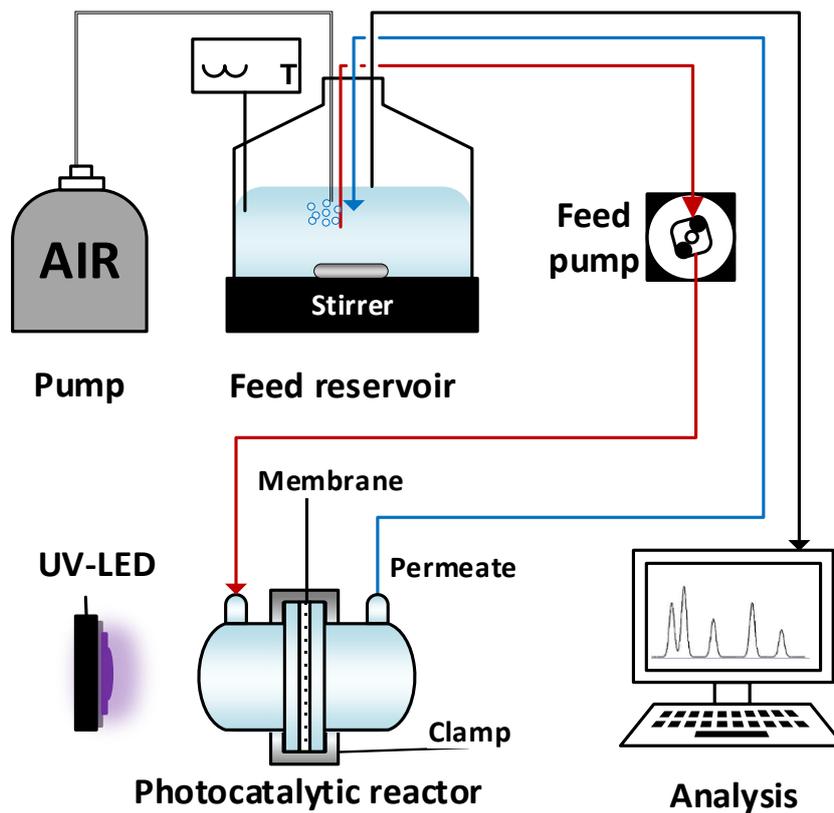


Figure II.13. Schéma de l'installation photocatalytique utilisée dans cette étude.

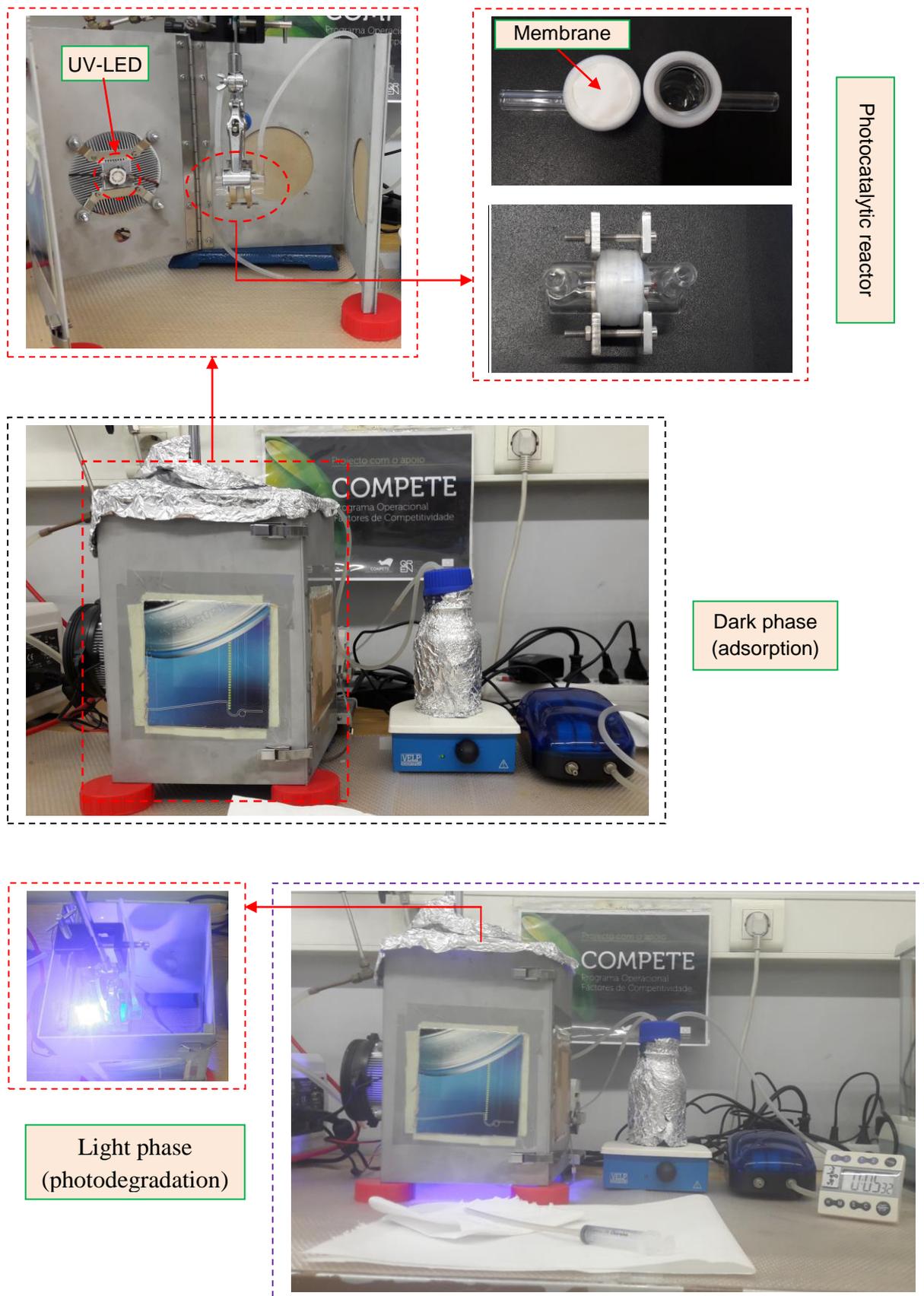


Figure II.14. Photographies de l'installation photocatalytique utilisée dans cette étude.

II.4.2. Suivi de la concentration des polluants

Le suivi de l'évolution de la concentration en polluants durant l'expérience a été réalisé par chromatographie en phase liquide ultra haute performance (CLUHP ou UHPLC) par utilisation d'un appareil de type Shimadzu Corporation équipé d'un détecteur de fluorescence. Cet appareil UHPLC (Nexera) est équipé de deux pompes LC-30AD, un autosampler SIL-30AC, un four CTO-20AC, un dégazeur DGU-20A5, un contrôleur système CBM-20 A Lite et une solution LC, version 1.24 SP1 (Shimadzu). Le détecteur de fluorescence (FD) couplé au système LC est un Shimadzu RF-20AXS. La séparation chromatographique a été optimisée en utilisant une colonne Kinetex™ 1,7 µm XB-C18 100 Å (100 × 2,1 mm i.d.) fournie par Phenomenex, Inc. (Californie, États-Unis), dont la température de travail est fixée à 40 °C. Plusieurs proportions d'eau ou d'acide formique aqueux à 0,1% et d'acétonitrile ont été évaluées. Un mélange de 0,1% d'acide formique aqueux/acétonitrile (50/50, v/v) a été utilisé comme phase mobile en mode isocratique (débit de 0,20 mL min⁻¹). La température de l'échantillonneur automatique a été maintenue à 15 °C et le volume d'injection était de 20 µL. La longueur d'onde d'excitation du détecteur de fluorescence était de 285 nm, tandis que la longueur d'onde d'émission était de 310 nm dans les 4,5 premières minutes de l'analyse chromatographique et de 360 nm à partir de la 4,5 minute jusqu'à la fin de l'analyse (8,0 minutes) comme il est montré dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Longueurs d'onde d'excitation et d'émission du détecteur de fluorescence (FD).

Temps (min)	λ_{Exc}	λ_{Em}
0-4,5	285	310
4,5-8,0	285	360

II.1.3.1. Suivi de la perméabilité des membranes

La perméabilité des membranes a été évaluée en mesurant périodiquement le flux de perméat de la solution aqueuse des polluants durant les expériences d'adsorption-photodégradation simultanée du DCF et de l'EE2. Le flux de perméat F (L m⁻² h⁻¹, LMH) a été calculé selon l'équation suivante :

$$F = \frac{V}{A_m \times t} \quad (\text{Equ II. 9})$$

Où :

V représente le volume de l'échantillon du perméat (L) ;

A_m est la section active de la membrane (m^2) ;

t est le temps d'échantillonnage (h).

Références bibliographiques

- [1] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process, *Journal of Membrane Science*, 275 (2006) 202-211.
- [2] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2013) 27-47.
- [3] P. Wang, Membrane photoreactors (MPRs) for photocatalysts separation and pollutants removal: Recent overview and new perspectives, *Separation Science and Technology*, 51 (2015) 147-167.
- [4] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 341-357.
- [5] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 7683-7696.
- [6] O. Carp, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [7] J.-C. Sin, S.-M. Lam, A.R. Mohamed, K.-T. Lee, Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review, *International Journal of Photoenergy*, (2012) 23
- [8] K. Fischer, A. Gawel, D. Rosen, M. Krause, A.A. Latif, J. Griebel, A. Prager, A. Schulze, Low-Temperature Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane for Photocatalysis, *Catalysts*, 7 (2017) 209.
- [9] R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei, M.H.D.A. Farahani, H. Jiangyong, A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020) 123384.
- [10] K. Fischer, M. Grimm, J. Meyers, C. Dietrich, R. Gläser, A. Schulze, Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 49-57.
- [11] F. Blandine, Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, (2011).

- [12] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition*, 3 ed., Springer USA, 2012.
- [13] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer New York 2007.
- [14] E. Charsley, D. Price, N. Hunter, P. Gabbott, V. Kett, S. Gaisford, I. Priestley, J. Duncan, P. Royall, I. Scowen, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2 ed., Royal Society of Chemistry 2019.
- [15] K. Smolders, A.C.M. Franken, *Terminology for Membrane Distillation, Desalination*, 72 (1989) 249-262.
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [17] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, 1 ed., Academic Press, London, 1998.
- [18] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems*, Book edited by Springer 1 (2011) 310.
- [19] L. Ohlin, *An in-situ ATR-FTIR Spectroscopy Study of Adsorption in MFI Zeolites*, Doctoral thesis from Luleå University of Technology, (2015).
- [20] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*, Book edited by John Wiley & Sons, Ltd, (2004).
- [21] G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [22] T. Young, *An Essay on the Cohesion of Fluids.*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 (1805) 65-87.

Chapitre III

Élaboration et caractérisation des membranes photocatalytiques

Chapitre III

Élaboration et caractérisation des membranes photocatalytiques

Les procédés conventionnels de traitement des eaux sont limités par de leur déficience dans l'élimination des micropolluants organiques tels que les produits pharmaceutiques. L'appel à des technologies innovantes pour remédier à ce problème environnemental devient plus que nécessaires. Parmi les techniques expertisées dans cette optique, nous retrouvons les procédés d'oxydation avancée (POA) et en particulier la photocatalyse hétérogène. Le présent travail s'inscrit dans ce cadre et concerne les membranes photocatalytiques. Nous avons adopté une nouvelle méthode d'hydrolyse directe de l'isopropoxyde de titane (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) pour préparer des membranes. Dans ce chapitre, nous exposons et discutons les résultats relatifs la préparation et de caractérisation des membranes photocatalytiques élaborées.

III.1. Méthode d'élaboration des membranes

Dans le présent travail, une nouvelle approche a été adoptée dans la préparation de membranes de microfiltration innovantes contenant des particules de TiO_2 , par une méthode sol-gel décrite dans la littérature [1], en utilisant des films polymères commerciaux en polysulfone (PS), en polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE) comme supports de base de ces membranes (voir le chapitre précédent).

III.2. Caractérisation des membranes

Les caractérisations physicochimiques des membranes préparées ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (IRTF–RTA), mesures de la porosité globale, sorption physique de N_2 et mesures de l'angle de contact à l'eau. La solidité de l'attachement des particules de TiO_2 aux membranes a été aussi déterminée par la méthode immersion dans un bain ultrason.

III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La surface supérieure et la section transversale des différentes membranes vierges et des membranes développées (contenant du TiO_2) ont été étudiées moyennant la microscopie électronique à balayage (MEB). Comme prévu, la morphologie des membranes vierges est

nettement affectée par le type de polymère utilisé et le procédé de fabrication. Ainsi, la membrane N-PS présente une surface lisse formée par des pores de type sphérique (figure III.1.a), tandis que les membranes N-PTFE et N-PVDF présentent une structure plus ouverte formée par des fibres polymères (figure III.1.c) ou des feuilles (figure III.1.e), respectivement.

Les images obtenues montrent que les membranes contenant du TiO_2 (figures III.1.b, III.1.d et III.1.f) ont des surfaces plus denses comparées aux membranes vierges de base. Cela révèle que le dépôt d'une couche de nanoparticules de TiO_2 sur la surface des supports polymères vierges a été réalisé avec succès. Ce fait est clairement observé dans le cas de la membrane T-PS dont les pores deviennent plus étroits que ceux observés dans la membrane N-PS (figure III.1.b vs figure III.1.a).

La quantité et la localisation du TiO_2 incorporé à la membrane dépendent du type de support membranaire utilisé. Ainsi, la plus grande teneur en TiO_2 est obtenue avec la membrane T-PS (figure III.1.b) où la couche mince de TiO_2 paraît auto-déposée de manière homogène sous forme d'amas de particules sur toute la surface de la membrane. Les membranes T-PTFE et T-PVDF contiennent de plus faibles quantités de nanoparticules de TiO_2 , qui paraissent auto-assemblées sur la paroi externe des fibres de PTFE (figure III.1.f) et à la surface des feuilles de PVDF, respectivement (figure III.1.i). Ces différences observées dans la localisation et la teneur en TiO_2 devraient être liées à la procédure de synthèse des différentes membranes, qui consiste en l'hydrolyse directe du précurseur de titane in-situ à la surface de la membrane, ce qui est en accord avec la littérature [1]. La structure relativement dense de N-PS et la présence de groupes sulfones réactifs et de liaisons éther favorisent ainsi, une forte fixation des particules de TiO_2 à la surface de la membrane via la coordination de ces groupes aux Ti^{4+} et à leur liaisons H avec les groupe hydroxyle du l'isopropoxyde de titane (IV) (figure III.3) [2]. Cependant, le TiO_2 est autoassemblé sur les différentes structures ouvertes des membranes N-PTFE et N-PVDF par de simples liaisons physiques, en raison de l'absence de groupes réactifs spécifiques sur leurs surfaces [3]. Les spectres EDS des zones sélectionnées de chaque membrane confirment la formation des particules de TiO_2 sur les différentes membranes développées suivant le protocole de synthèse adopté (figure III.2).

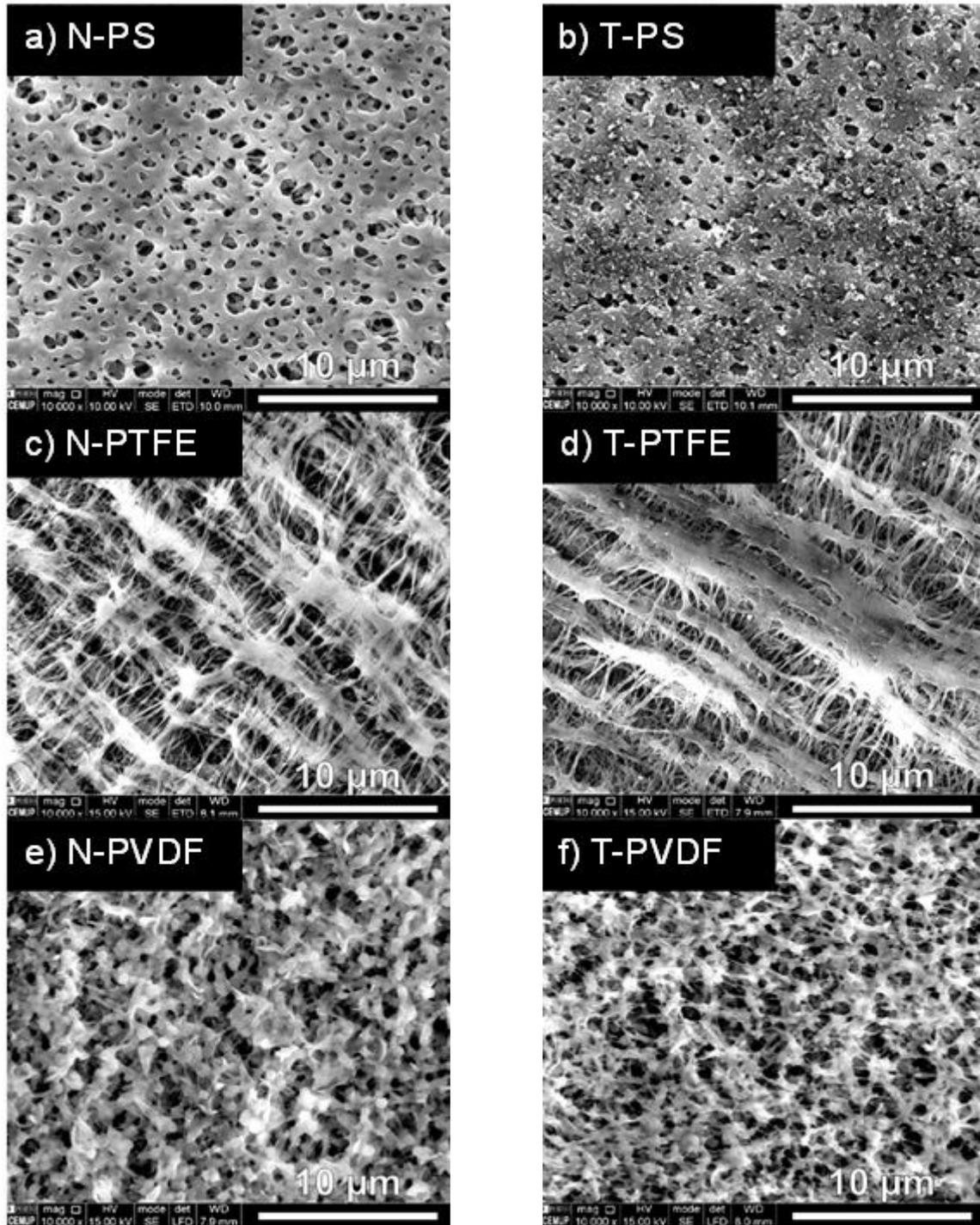


Figure III.1. Micrographies MEB de la surface des différentes membranes à TiO₂ autoassemblé et de leurs supports membranaires vierges correspondants.

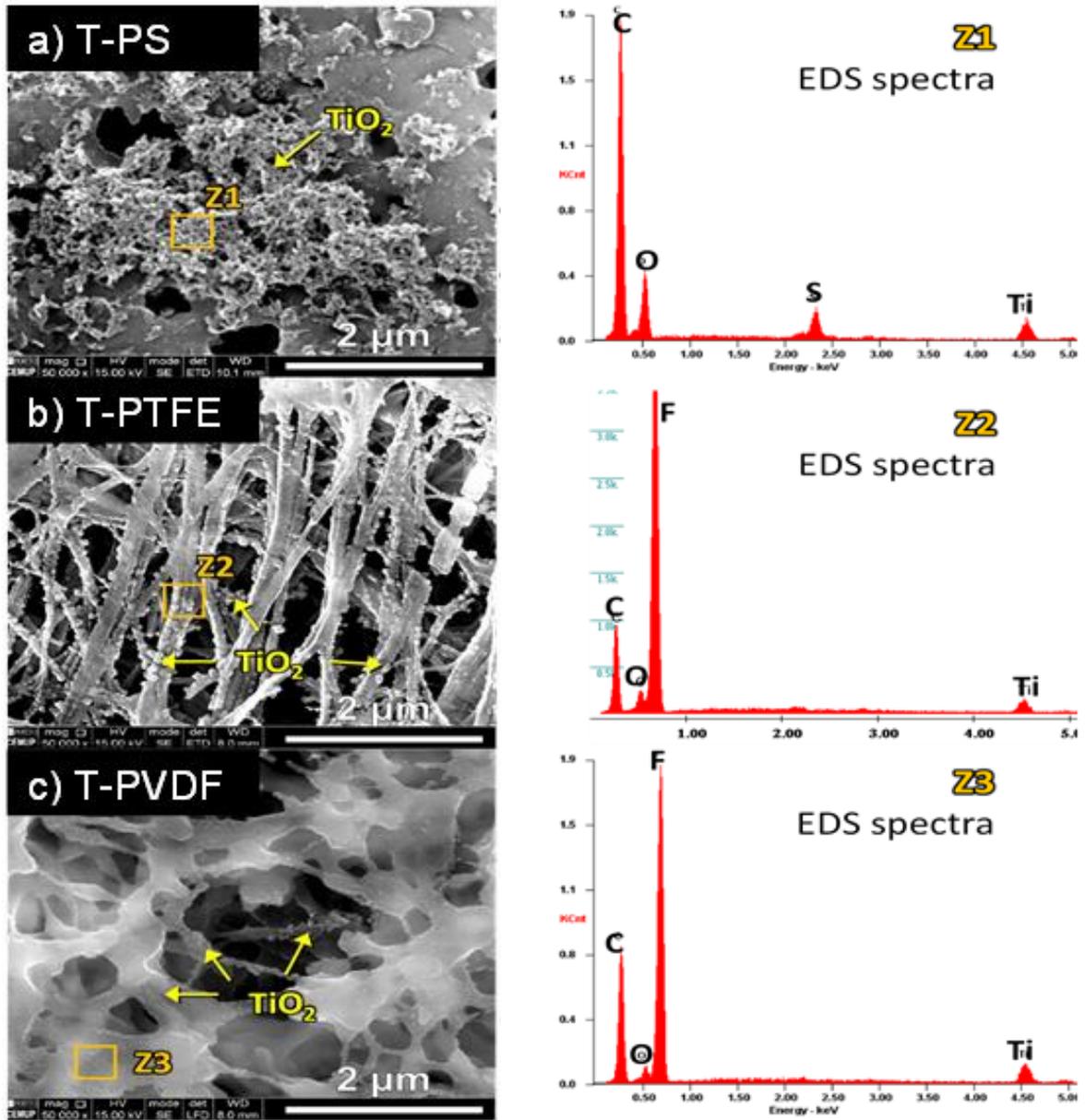


Figure III.2. Micrographies MEB à haute magnification (50000 ×) de la surface des différentes membranes à TiO₂ autoassemblé et spectres EDS des zones sélectionnées.

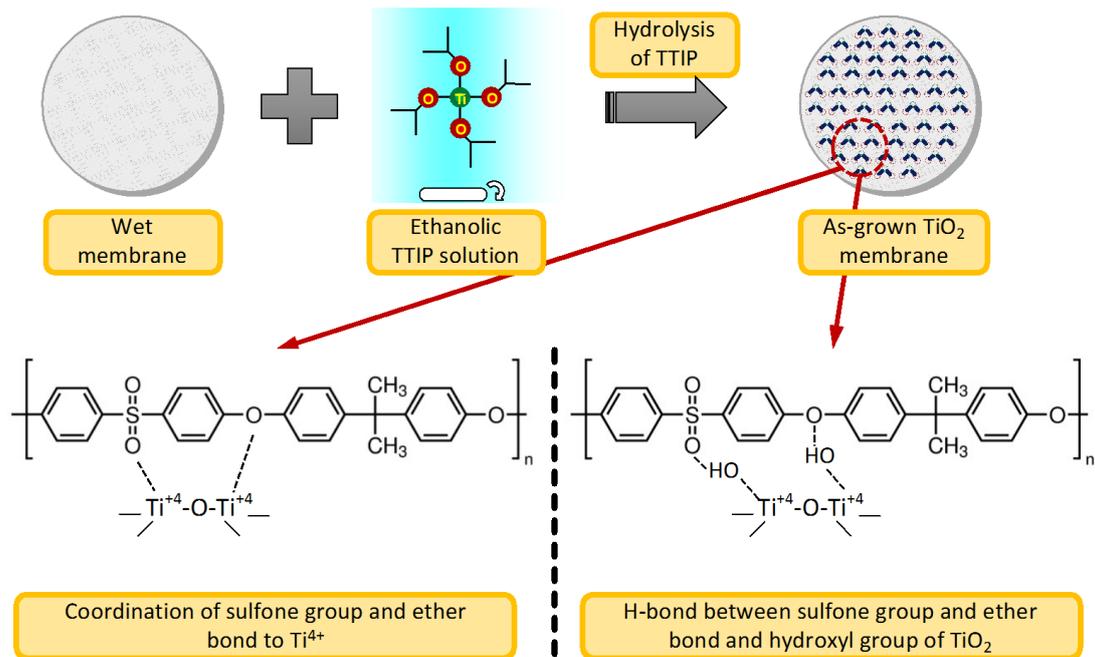


Figure III.3. Représentation schématique de l'interaction entre le TiO₂ et la structure de la membrane en PS.

Des images de la section transversale des membranes à base de PS et PVDF vierges et celles contenant le TiO₂ (figures III.4.a-c et III.4.d-f, respectivement) corroborent qu'une couche ultra-mince en nanoparticules de TiO₂ est déposée de manière homogène sur la membrane correspondante sans présence de fissures, vides ou autres défauts. Les membranes à base de PTFE sont difficiles à fracturer pour une analyse MEB précise, donc non effectuée. Les membranes N-PS et N-PVDF présentent une structure symétrique (figures III.4.a-b et III.4.d-e, respectivement), ce qui est habituel dans les membranes commerciales. Le TiO₂ est bien assemblé sur la surface supérieure pour la membrane T-PS (figure III.4.c), tandis que certaines nanoparticules sont observées à travers cette membrane sur les feuilles du polymère PVDF (figure III.4.f). Par conséquent, la méthode utilisée pour la synthèse des membranes à TiO₂ auto-immobilisé a induit la formation d'une couche ultra-mince de TiO₂ bien assemblée au support membranaire. Chose qui est crucial pour assurer une bonne stabilité physique du revêtement en TiO₂ durant une opération de filtration. Par exemple, les membranes avec TiO₂ immobilisé, préparées par d'autres méthodes que celle adopté dans le présent travail, telles que le revêtement par immersion (dip-coating) ou par la filtration sous vide d'une suspension, se sont montrées peu efficaces pour assurer une bonne stabilité physique des membranes, ce qui permet leur utilisation pour plusieurs cycles consécutifs ou sur de longues périodes [4, 5].

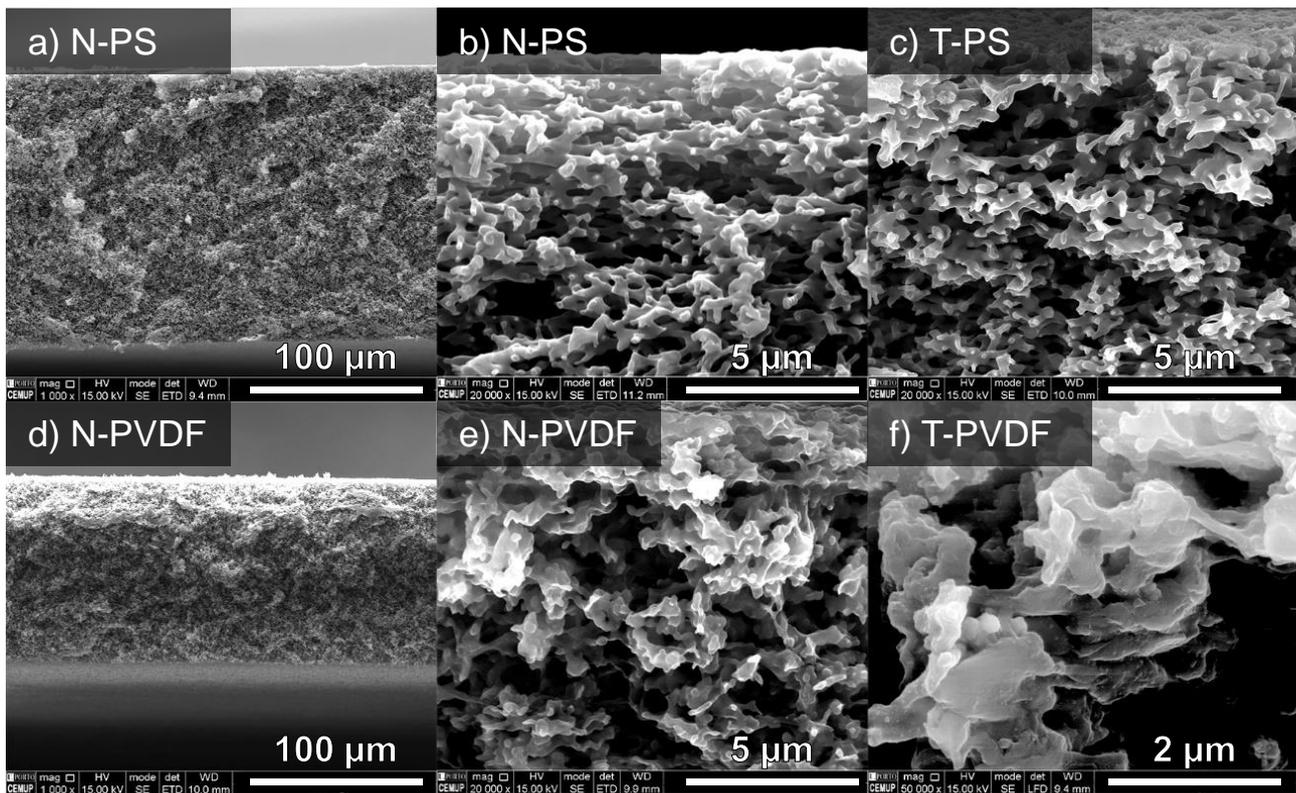


Figure III.4. Micrographies MEB de la section transversale des membranes à base de PS et de PVDF (vierges et à TiO_2 auto-assemblé).

III.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La quantité de TiO_2 déposé sur les membranes correspondantes a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les teneurs des différentes membranes en TiO_2 immobilisé sont ordonnées comme suit : T-PS > T-PVDF > T-PTFE (tableau III.1), ce qui est en parfait accord avec les observations MEB. Ainsi, la structure dense, les groupes sulfones et les liaisons éther de la membrane en PS permettent d'assembler plus de TiO_2 (soit 11% en poids) comparés aux deux autres supports (soit 2,7 et 3,3% en poids pour les membranes T-PTFE et T-PVDF, respectivement). La figure III.5 montre les courbes TG obtenues sous atmosphère d'air pour les membranes sans et avec TiO_2 . Nous enregistrons que le profil et la température de décomposition de la membrane dépend du type de polymère utilisé lors de sa fabrication. Ainsi, la membrane N-PS s'est décomposé à 645 °C, suivi de la membrane N-PTFE (585 °C) et enfin de la membrane N-PVDF (551 °C). Pour les membranes N-PS et N-PVDF, une autre perte de masse à une température plus basse (c'est-à-dire 532 et 481 °C, respectivement) a été observée et elle est éventuellement due à la décomposition d'un copolymère ou d'un additif ajouté lors de leur fabrication comme, par exemple, le

polyvinylpyrrolidone (PVP) qui est couramment utilisée comme agent porogène [6]. Pour le cas des membranes à TiO_2 assemblé, différents comportements ont été observés en fonction du support membranaire choisi. Ainsi, la température de dégradation de la membrane a augmenté jusqu'à $665\text{ }^\circ\text{C}$ pour la membrane T-PS, alors qu'elle est restée comparable à celle de la membrane vierge pour la membrane T-PTFE (c'est-à-dire $580\text{ }^\circ\text{C}$). Par contre, la membrane T-PVDF s'est décomposé à une température légèrement inférieure à celle de la membrane N-PVDF (c'est-à-dire $526\text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau III.1. Teneur des membranes en TiO_2 déterminée par ATG.

Membrane	TiO_2 (wt.%)
N-PS	0,0
N-PTFE	0,0
N-PVDF	0,0
T-PS	11,0
T-PTFE	2,7
T-PVDF	3,3

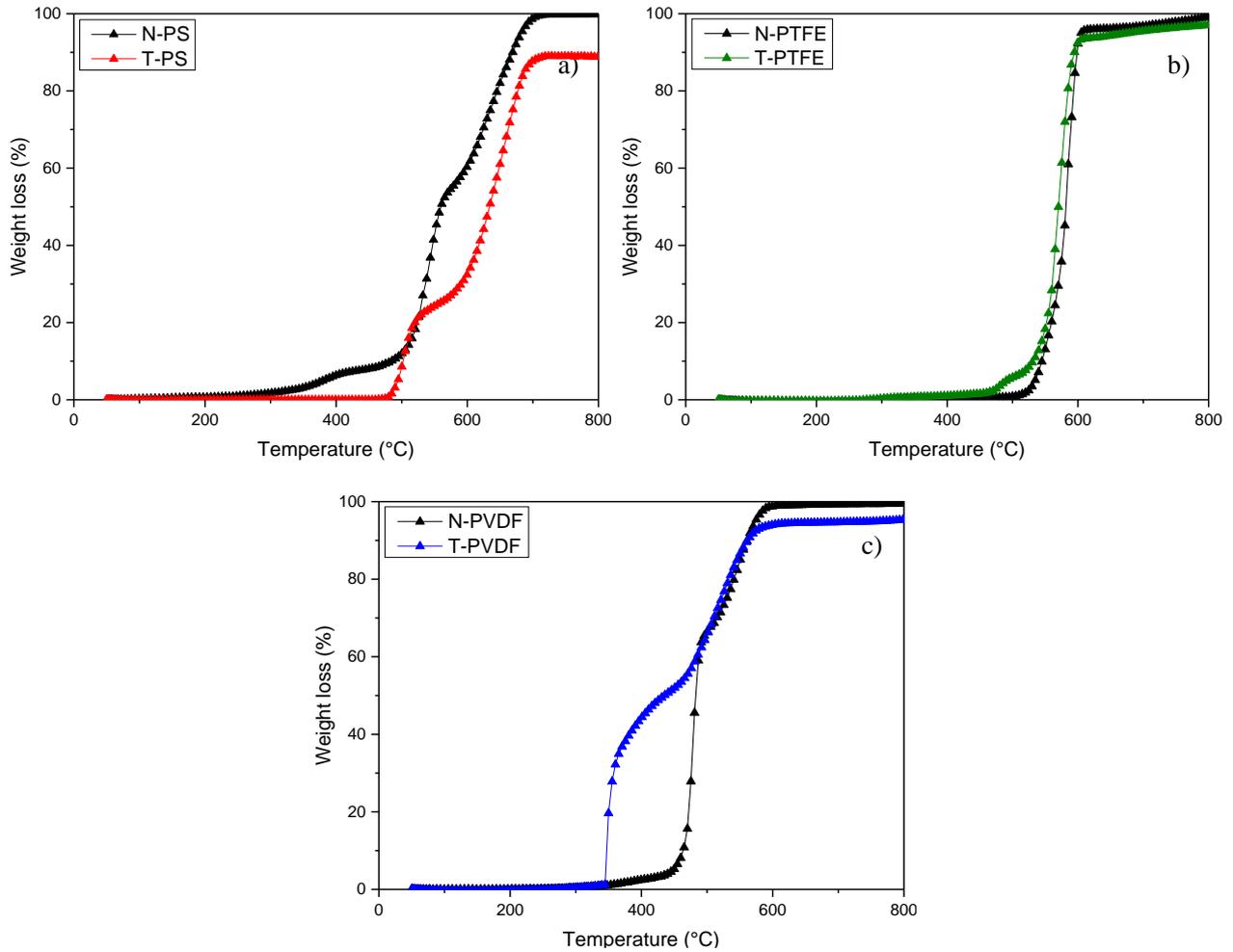


Figure III.5. Courbes thermogravimétriques des membranes N-PS et T-PS (a), N-PTFE et T-PTFE (d) et N-PVDF et T-PVDF (c).

III.2.3. Propriétés texturales et porosité globale

Les propriétés texturales des membranes ont été étudiées par des mesures de la porosité globale (ϵ) et par physisorption de N_2 à -196 °C. La porosité des membranes commerciales vierges est supérieure à 60%, la membrane N-PS étant la plus poreuse (figure III.6 et tableau III.2). L'autoassemblage des particules de TiO_2 sur les membranes a engendré une diminution importante de la porosité de la membrane à base de PS ($\epsilon = \sim 71$ et $\sim 35\%$ pour N-PS et T-PS, respectivement) tandis que celle des membranes T-PTFE et T-PVDF reste comparable à celle des supports commerciaux vierges correspondants (voir tableau III.2). Ce fait est le résultat de l'obturation importante des pores par des amas de particules de TiO_2 déposé en quantité beaucoup plus élevée sur le support membranaire en PS comparés aux

deux autres supports (tableau III.1). Ces agrégats sont formés lors de l'hydrolyse du TTIP, favorisés par la porosité globale élevée du support N-PS.

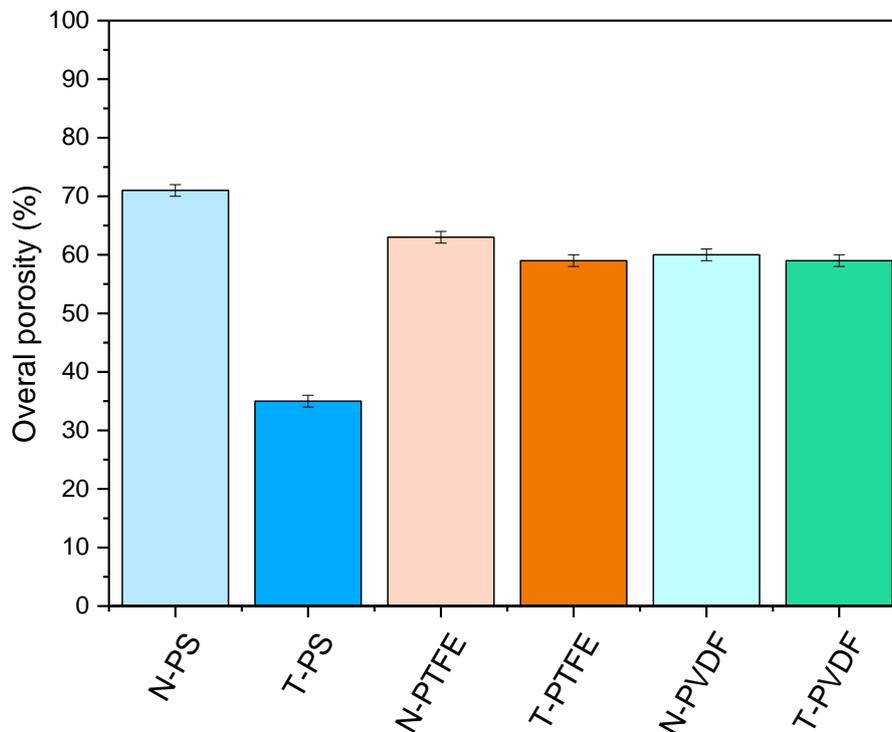


Figure III.6. Porosité globale des différentes membranes développées avec TiO_2 autoassemblé et de leurs supports membranaires vierges correspondants.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les membranes élaborées ont été analysées et représentées sur la figure III.7. Comme nous pouvons le constater, toutes les isothermes d'adsorption sont de type II, conformément à la classification IUPAC, typique des matériaux macroporeux ou des matériaux à faible porosité [7]. En fait, toutes les membranes présentent un volume très faible en N_2 adsorbé à de faibles pressions relatives, ce qui indique l'absence de micropores. Cependant, le volume en N_2 adsorbé à des pressions relatives élevées augmente rapidement du fait du remplissage des mésopores, ce qui est responsable de l'apparition d'une boucle d'hystérésis (figure III.7). À partir des données d'adsorption, la surface spécifique BET apparente (S_{BET}) et le volume des pores (V_{pore}) ont été automatiquement calculés (tableau III.2). Toutes les membranes vierges présentent des valeurs S_{BET} faibles (de 20 à 51 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ce qui confirme l'absence de micropores. Parmi les trois supports commerciaux utilisés, le N-PTFE présente la S_{BET} la plus élevée (soit 51 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) en raison du grand V_{pore} (soit 0,10 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) qu'il possède, comparé aux deux autres supports (N-PS et N-PVDF).

L'auto-déposition des particules de TiO_2 sur ces membranes a engendré une augmentation de leur surface spécifique, et cela quel que soit le type de support utilisé. À titre d'exemple, pour les membranes à base de PTFE, la surface spécifique passe de $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour N-PTFE à $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ T-PTFE.

Il est à noter que la membrane T-PS présente une S_{BET} d'environ 2,5 fois plus grande que celle de sa membrane vierge correspondante (N-PS), bien que sa porosité globale soit plus faible (tableau III.2). Ce fait est lié à la grande quantité en TiO_2 incorporé. Sachant que ce dernier est un matériau poreux et fournit ainsi, une amélioration des propriétés de texture lors de son assemblage sur la surface de la membrane. Les valeurs de la S_{BET} des différentes membranes à TiO_2 sont ordonnées comme suit : T-PTFE > T-PVDF > T-PS. Ainsi, on peut conclure que l'assemblage de TiO_2 sur les fibres de PTFE et les feuilles de PVDF permet l'obtention de membranes avec de meilleures propriétés texturales.

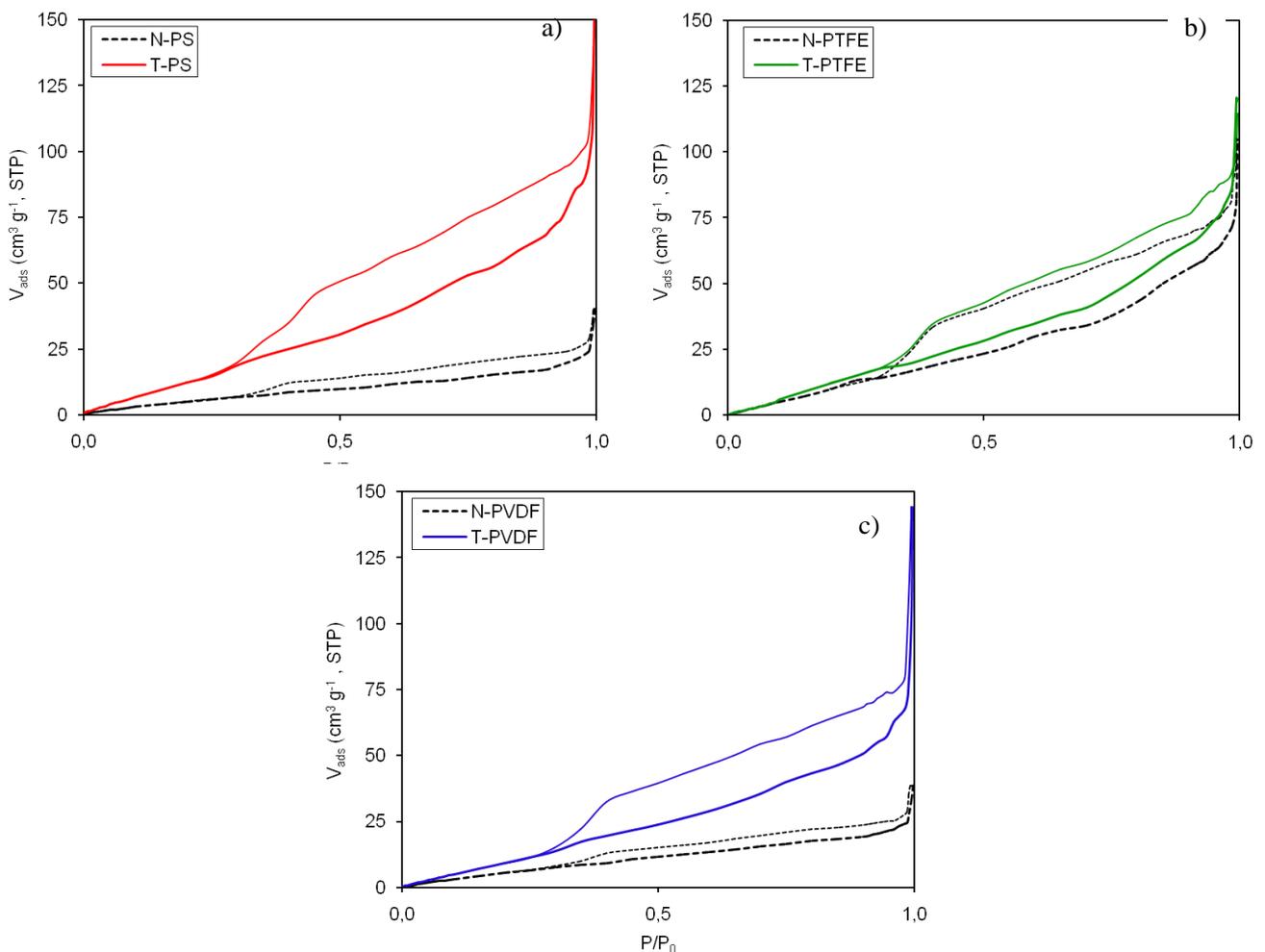


Figure III.7. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des membranes N-PS et T-PS (a), N-PTFE et T-PTFE (b) et N-PVDF et T-PVDF (c).

Table III.2. Propriétés texturales des membranes étudiées.

Membrane	ϵ (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
N-PS	71 ±1,0	20	0,03
N-PTFE	63 ±1,0	51	0,10
N-PVDF	60 ±1,0	30	0,04
T-PS	35 ±1,0	46	0,09
T-PTFE	59 ±1,0	71	0,13
T-PVDF	59 ±1,0	56	0,11

III.2.4. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) des membranes élaborées a pour objet de définir l'état cristallin ou amorphe du TiO_2 autoassemblé sur ces membranes. L'absence de pics sur le spectre DRX correspondant à la membrane T-PS non traitée hydrothermiquement (figure III.8 (as-grown T-PS)) indique que le TiO_2 est auto-immobilisé sous forme amorphe suite à l'hydrolyse directe de l'isopropoxide de titane (IV) sur les membranes. Comme déjà connu dans la littérature [1, 8], le TiO_2 est plus actif photocatalytiquement sous sa forme cristalline « anatase », nous avons donc opté pour un processus de cristallisation qui permet la transformation des particules de TiO_2 amorphe en anatase. La cristallisation du TiO_2 est généralement effectué par calcination à des températures supérieures à 500 °C [9]. Cependant, ce type de traitement thermal ne peut pas être adapté aux supports polymériques sélectionnés, compte tenu de leur caractéristiques thermosensibles (figure III.5). Pour remédier à cette situation, une méthode de cristallisation du TiO_2 dans des conditions douces a été adoptée. Cette méthode consiste en un traitement hydrothermal à la vapeur d'eau produite à 110 °C au sein d'un autoclave [1].

Les diffractogrammes DRX obtenus pour les membranes traitées montrent clairement la présence de cristaux de TiO_2 de type anatase (JCPDS card no. 21-1272) avec des pics

placés à des valeurs de 2θ de $25,3^\circ$; $36,8^\circ$; $47,6^\circ$; $54,2^\circ$; $56,3^\circ$; $62,4^\circ$ et $69,1^\circ$ qui correspondent aux plans cristallins (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (116). Cette méthode de cristallisation est basée sur l'adsorption de la vapeur d'eau sur le TiO_2 amorphe conduisant au réarrangement des unités octaédriques de TiO_6^{2-} et provoquant la formation des cristallites d'anatase (figure III.9) [8].

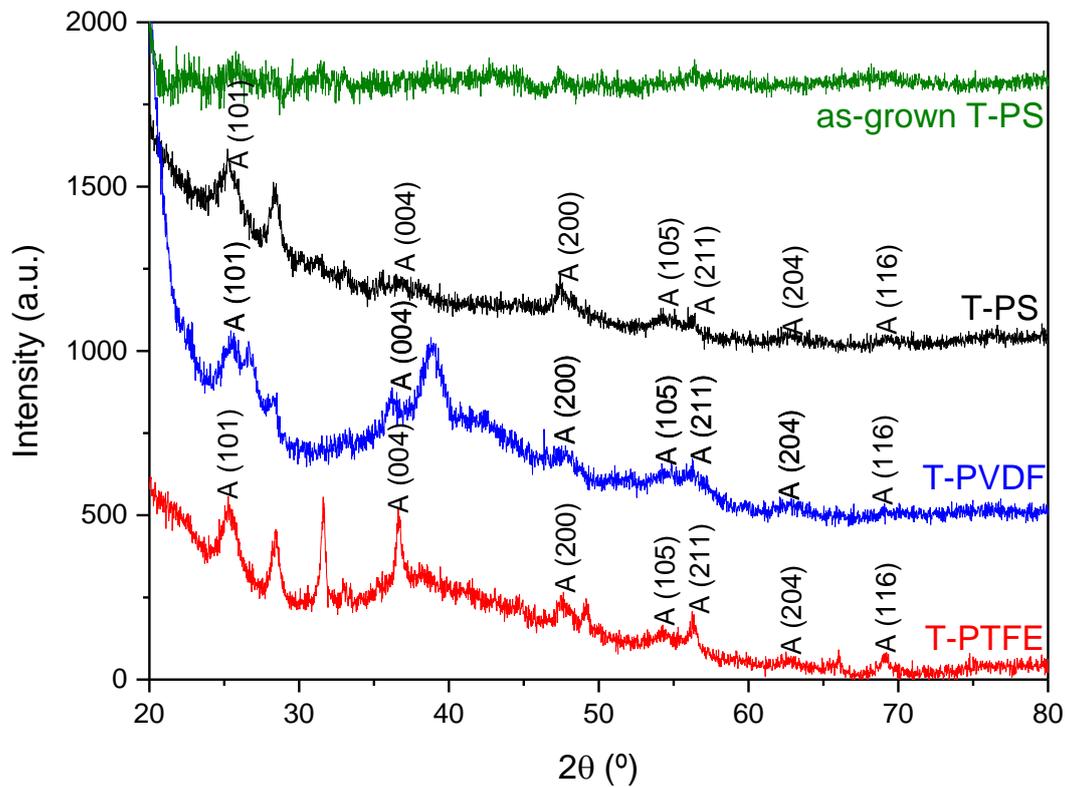


Figure III.8. Spectres DRX des membranes T-PS, T-PTFE et T-PVDF. Le spectre DRX de la membrane T-PS sans cristallisation est inclus pour comparaison.

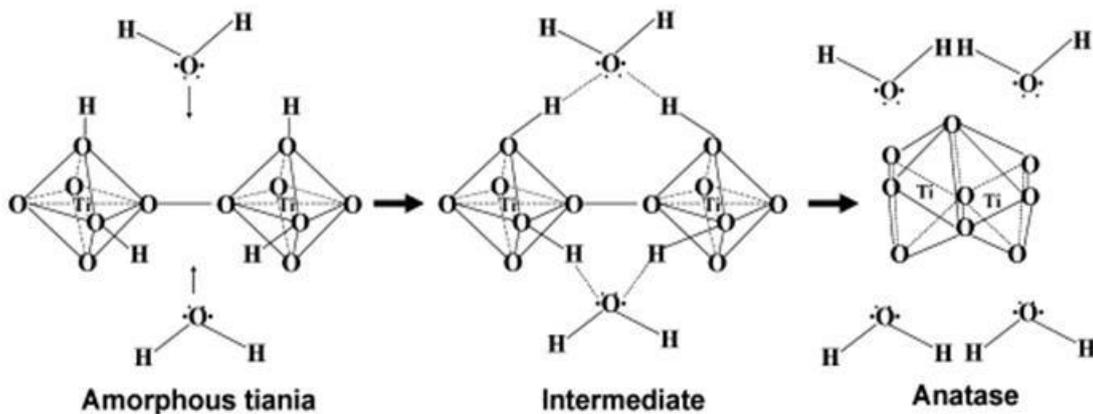


Figure III.9. Schéma illustratif du mécanisme de réaction hydrothermique de la transformation de TiO_2 amorphe en anatase [10].

D'autre part, la taille moyenne des cristaux de TiO_2 (d_{TiO_2}) contenu dans les membranes à TiO_2 immobilisé a été obtenue à partir des diffractogrammes DRX en utilisant l'équation de Debye-Scherrer et les résultats sont présentés dans le tableau III.3. Les tailles des cristallites déterminées pour les trois membranes à TiO_2 sont petites (dans la plage ~6,5-9,0 nm) et comparables. Les valeurs les plus faibles ont été obtenues pour les membranes T-PTFE et T-PVDF. Nous pouvons donc confirmer que le traitement hydrothermal adopté est efficace pour former des cristallites d'anatase de petites tailles. Aussi, les propriétés texturales des membranes traitées sont préservées et aucune déformation de structure n'est enregistrée.

Table III.3. Taille moyenne des cristaux de TiO_2 .

Membrane	d_{TiO_2} (nm)
N-PS	-
N-PTFE	-
N-PVDF	-
T-PS	$8,9 \pm 1,0$
T-PTFE	$7,0 \pm 1,0$
T-PVDF	$6,6 \pm 1,0$

III.2.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée à de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF–RTA)

Les spectres IRTF–RTA des membranes à TiO_2 (avant et après utilisation), de leurs membranes vierges correspondantes et du TiO_2 pure sont présentés sur la figure III.10. De l'examen du spectre de TiO_2 pure (figure III.10.a), nous pouvons distinguer quatre principaux intervalles ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, 1643 cm^{-1} , $1500\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$). À hautes fréquence ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), une série de pics est enregistrée et peut être attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles (O-H) de l'humidité que l'échantillon contient liée à la forte affinité des nanoparticules de TiO_2 à l'eau [11]. À 1643 cm^{-1} , une bande de vibration d'élongation de la liaison O-H dans les groupements Ti-OH est relevée [12, 13], et entre 1500 et 875 cm^{-1} , de nombreux pics de faibles intensités sont observés et sont attribués

à la vibration du réseau de TiO_2 [14]. Dans la gamme de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, un massif de pics fusionnés est observé et peut être attribué aux liaisons métalliques du TiO_2 pur (Ti-O, O-Ti-O et Ti-O-Ti) [15, 16]. A partir du spectre IRTF–RTA correspondant à la membrane N-PS (figure III.10.b), toutes les bandes caractéristiques du polysulfone peuvent être clairement distinguées. Dans l'intervalle $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, de nombreux pics relatifs aux groupements O-H sont enregistrés et sont attribués à l'eau dans son état lié et non lié retenue par le polymère. Les pics apparaissant à $3160,7$; $3052,8$; $1020,1$ et $837,9\text{ cm}^{-1}$, et ceux à $2960,2$ et $2885,9\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation des C-H des cycles aromatiques et des alcanes, respectivement, dans la structure du PS [17, 18]. Les vibrations des liaisons C=C aromatiques sont noté à $1582,3$ et $1489,7\text{ cm}^{-1}$ [19]. Les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupes sulfone (S=O) et la vibration d'élongation des groupes éther (C-O-C) apparaissent à $1307,5$ et $1154,2\text{ cm}^{-1}$ et à $1238,1\text{ cm}^{-1}$, respectivement [20]. En comparant le spectre de la membrane T-PS-Fresh à celui de la membrane N-PS, des modifications claires sont observées à des nombres d'ondes élevés. Les pics entre 3700 et 3800 cm^{-1} dans le spectre N-PS ont fusionné avec les pics apparaissant dans la même région dans le spectre du TiO_2 pour donner un massif de pics similaire à celui observé dans le spectre infrarouge correspondant au TiO_2 pure. Cela est associé aux groupements hydroxyles de surface et ceux liés à l'humidité adsorbée sur le TiO_2 assemblé sur la membrane en PS. De plus, deux nouveaux pics sont apparus à 1660 et $642,2\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de la membrane T-PS-Fresh et qui correspondent aux pics à 1643 et $664,3\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du TiO_2 . Cela confirme encore que l'auto-immobilisation des nanoparticules de TiO_2 sur la structure de la membrane en PS a été réalisée avec succès. Sur la figure III.10.c, les spectres infrarouges des membranes N-PTFE et T-PTFE-Fresh sont comparés. Les pics caractéristiques du N-PTFE à $1206,2$ et 1149 cm^{-1} relatifs aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique, respectivement, des CF_2 [21] sont également enregistrés dans le spectre de T-PTFE-Frais mais avec des intensités plus faibles. Cette diminution de l'intensité des pics peut être liée à la couche de TiO_2 assemblée à la surface du PTFE et qui affecte la pénétration du film polymère par le faisceau IR, d'où l'apparition des pics de plus faibles intensités [22]. Les spectres des membranes NPVDF et T-PVDF-Fresh sont présentés sur la figure III.10.d. Comme on peut le voir, toutes les bandes caractéristiques du PVDF contenant principalement la phase cristalline α apparaissent dans le spectre de la membrane vierge (N-PVDF). Les pics correspondant aux élongations asymétrique et symétrique et à la vibration de déformation des groupes CH_2 sont repérés à $3021,9$ et $2\ 990,1\text{ cm}^{-1}$ et à $1395,2\text{ cm}^{-1}$, respectivement [23]. Le pic attribué à la vibration

d'élongation des groupes CF_2 est relevé à $1177,3 \text{ cm}^{-1}$ [15]. Quatre autres pics qui peuvent être attribués à la phase cristalline α du PVDF sont observés aux nombres d'onde de $1063,5$; $869,7$; $765,6$ et 600 cm^{-1} [24-27]. En comparant le spectre de T-PVDF-Fresh à celui de N-PVDF, on constate une diminution en intensité des pics caractéristiques du polymère, notamment ceux correspondant à la phase cristalline α du PVDF. Ceci est accompagné par l'apparition de nouveaux pics à $1625,7$; $822,5$ et $682,7 \text{ cm}^{-1}$ confirmant l'assemblage de TiO_2 à la surface de la membrane. Les nouveaux pics apparus correspondent à ceux enregistrés à 1643 ; $896,7$ et $718,3 \text{ cm}^{-1}$ dans spectre de TiO_2 .

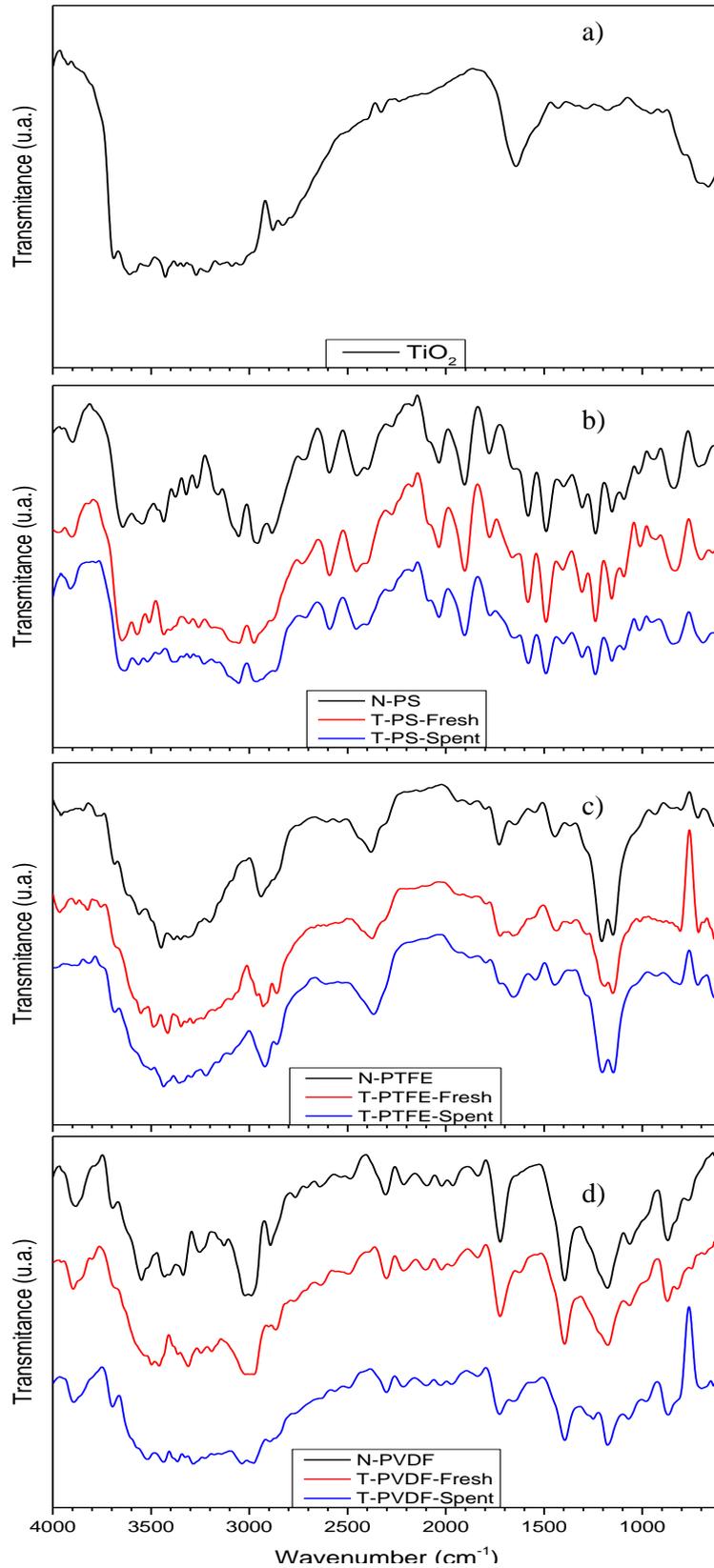


Figure III.10. Spectres IRTF–RTA des membranes à TiO₂ avant et après usage et de leurs membranes vierges correspondantes. Le spectre correspondant au TiO₂ est aussi représenté.

III.2.6. Angle de contact à l'eau (θ°)

La mouillabilité de surface est une propriété importante des membranes utilisées dans les systèmes de traitement des eaux par procédés membranaires. Le caractère hydrophile-hydrophobe des membranes à TiO_2 et de leurs membranes vierges correspondantes a été évalué par mesure de l'angle de contact à l'eau et les résultats sont montrés sur la figure III.11.

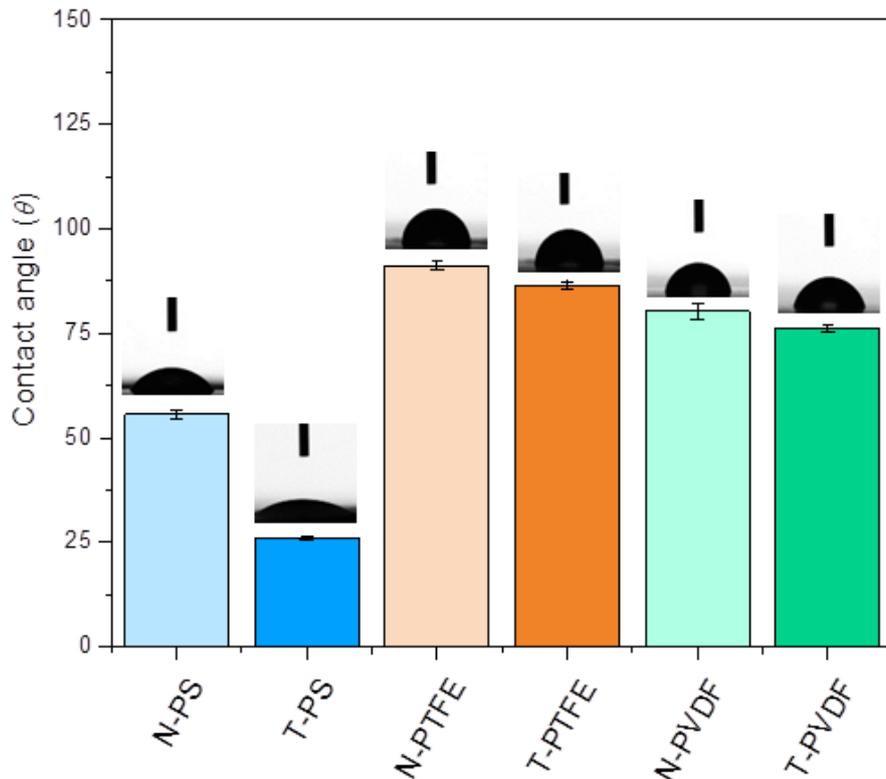


Figure III.11. Variation de l'angle de contact à l'eau en fonction de la nature des membranes étudiées (membranes vierges et avec TiO_2 auto-assemblé).

Les membranes PTFE et PVDF vierges peuvent être considérées comme modérément hydrophiles avec des angles de contact de 91° et 80° pour N-PTFE et N-PVDF, respectivement (tableau III.4), tandis que la membrane N-PS est la plus hydrophile avec un angle de contact de 56° . Les membranes avec TiO_2 assemblé présentent des angles de contact inférieurs à ceux des membranes vierges correspondantes. Il est bien connu que l'ajout des particules de TiO_2 à la composition d'une membrane ou le dépôt de ces particules sur sa surface améliore son hydrophilie de surface [28-31]. Dans notre étude, il n'y a pas seulement l'ajout de TiO_2 qui a influencé la mouillabilité des membranes sélectionnées, il y'a aussi la quantité et l'emplacement de cet ajout sur la membrane. Ainsi, une grande quantité de TiO_2 (11% en

poids) assemblé sur la membrane a nettement diminué l'angle de contact de 56° à 26° pour la membrane en PS. Tandis que, les membranes T-PTFE et le T-PVDF avec des teneurs inférieures en TiO₂ (2,7 et 3,3% en poids, respectivement) présentent une hydrophilie légèrement inférieure à celle des membranes vierges correspondantes (figure III.11).

Table III.4. Résultats de mesure de l'angle de contact à l'eau des membranes.

Membrane	Contact angle (θ°)
N-PS	56 ± 1
N-PTFE	91 ± 1
N-PVDF	80 ± 2
T-PS	26 ± 1
T-PTFE	86 ± 1
T-PVDF	76 ± 1

III.2.7. Durabilité de l'attachement du TiO₂ aux supports membranaires

La ténacité de l'attachement des particules de TiO₂ à la membrane est un facteur crucial pour restreindre la lixiviation de ces particules dans la solution à traiter et l'encrassement du support membranaire, qui entrainerait une diminution des performances de la membrane lors des expériences d'adsorption et de photocatalyse. Des tests de stabilité physique des membranes avec TiO₂ assemblé ont été réalisés dans un bain ultrasons. La quantité de TiO₂ lessivé des membranes a été déterminée à de différents temps de l'expérience sur une période de 30 minutes. Les résultats obtenus montrent que, toutes les membranes de TiO₂ testées, présentent une bonne stabilité dans les conditions expérimentales appliquées. La perte en poids de TiO₂ est inférieure à 10% (figure III.12), ce qui affirme une forte fixation des nanoparticules de TiO₂ au support membranaire. Cependant, la quantité en TiO₂ détaché de la membrane après 30 min, diffère d'un support membranaire à l'autre et la classification des trois supports est donnée comme suit : T-PTFE (9,1%) > T-PVDF (8,4%) > T-PS (6,5%). La membrane T-PS présente la stabilité la plus élevée, nonobstant de sa grande teneur en ces particules (11%). Comme on peut le constater sur la figure III.12, la quasi-totalité de la quantité de TiO₂ lessivé des deux membranes T-PVDF et T-PTFE a été détectée

dans les 5 premières minutes, puis elle est restée presque invariable. La supériorité de la membrane T-PS en termes de stabilité physique est favorisée par les fortes liaisons de coordination des groupes sulfone et des liaisons éther de la membrane PS avec les groupes hydroxyle des nanoparticules de TiO_2 [2]. Tandis que, l'immobilisation des nanoparticules de TiO_2 dans les membranes T-PTFE et T-PVDF est assurée par le biais de liaisons physiques faibles et aussi par le moyen des liaisons de coordination entre les Ti^{4+} du TiO_2 et les groupements hydroxyle des membranes [32] qui ont été pré-hydrophilisées par le fabricant avec des groupements carboxyle [1]. Dans le cas de la membrane T-PS, une certaine augmentation de la quantité de TiO_2 lessivé a été observée après 10 min ; elle passe de 3% à 6%. Cela peut être dû à certains changements dans la structure de la membrane engendrés par les ultrasons appliqués et/ou à l'augmentation de la température du bain. Cependant, la membrane T-PS montre la plus grande stabilité, la perte en TiO_2 étant toujours inférieure à celle obtenue pour les membranes T-PVDF et T-PTFE.

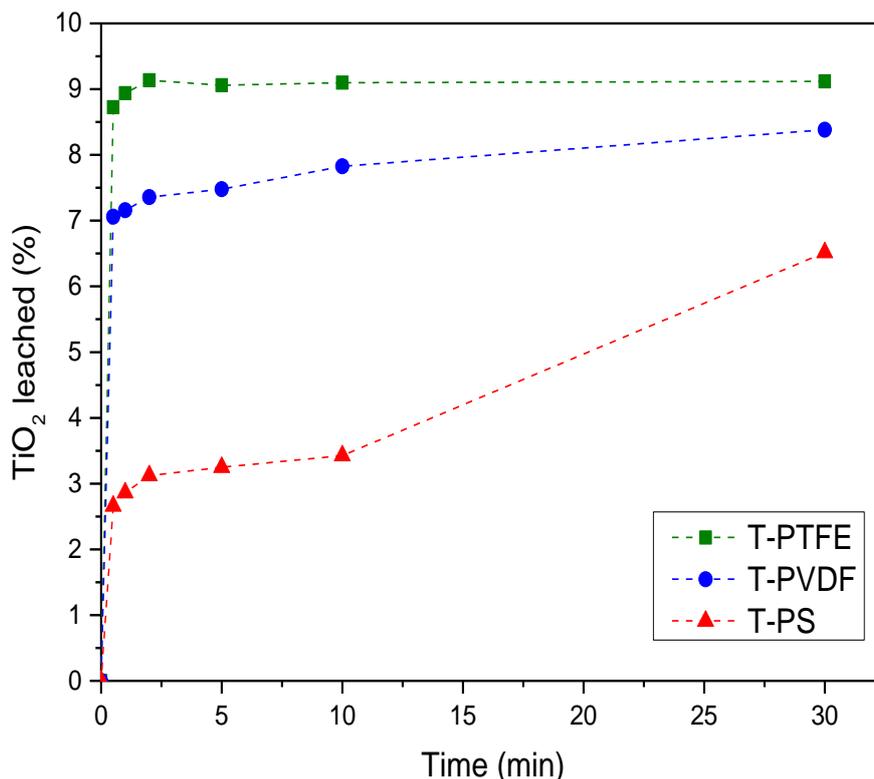


Figure III.12. Variation de la quantité de TiO_2 lessivé en fonction du temps des différentes membranes à TiO_2 lors des tests d'ultrasonication.

III.3. Conclusion

Des membranes à TiO_2 ont été préparées par autoassemblage de particules de TiO_2 sur trois supports commerciaux à base de trois polymères différents à savoir le PS, le PTFE et le PVDF. La teneur en TiO_2 de ces membranes est affectée par la structure et l'hydrophilie de surface des supports correspondants. La membrane à base de PS a fixé la plus grande quantité de TiO_2 (11% en poids).

Une phase cristalline du TiO_2 assemblé de type anatase a été produite sur ces supports par le moyen d'un traitement hydrothermal dans des conditions douces (vapeur d'eau à 110 °C) qui ont permis de préserver les structures originales des supports polymériques.

L'assemblage du TiO_2 sur les membranes commerciales a amélioré leur hydrophilie de surface au détriment de leur porosité, surtout dans le cas de la membrane en PS qui a connu une diminution considérable de sa porosité globale (ε passe de 71 à 35%).

Références bibliographiques

- [1] K. Fischer, M. Grimm, J. Meyers, C. Dietrich, R. Gläser, A. Schulze, Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 49-57.
- [2] M.-L. Luo, J.-Q. Zhao, W. Tang, C.-S. Pu, Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 76-84.
- [3] M. Kemell, E. Färm, M. Ritala, M. Leskelä, Surface modification of thermoplastics by atomic layer deposition of Al₂O₃ and TiO₂ thin films, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 3564-3570.
- [4] O. Iglesias, M.J. Rivero, A.M. Urtiaga, I. Ortiz, Membrane-based photocatalytic systems for process intensification, *Chemical Engineering Journal*, 305 (2016) 136-148.
- [5] L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M. Silva, Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water, *Water research*, 77 (2015) 179-190.
- [6] T.L.S. Silva, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, Multi-walled carbon nanotube/PVDF blended membranes with sponge- and finger-like pores for direct contact membrane distillation, *Desalination*, 357 (2015) 233-245.
- [7] M. Sillanpaa, M.C. Ncibi, A. Matilainen, Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review, *Journal of environmental management*, 208 (2018) 56-76.
- [8] W. Krengvirat, S. Sreekantan, A.F.M. Noor, N. Negishi, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Low-temperature crystallization of TiO₂ nanotube arrays via hot water treatment and their photocatalytic properties under visible-light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2013) 991-998.
- [9] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.

- [10] J. Yu, G. Dai, B. Cheng, Effect of Crystallization Methods on Morphology and Photocatalytic Activity of Anodized TiO₂ Nanotube Array Films, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 19378–19385.
- [11] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 4871 - 4888.
- [12] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, Preparation of a Novel Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Ultrafiltration Membrane Modified with Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide (TiO₂) Nanocomposite with Enhanced Hydrophilicity and Antifouling Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13370-13382.
- [13] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 140 (2015) 32-42.
- [14] U.N. Rusli, N.H. Alias, M.Z. Shahrudin, N.H. Othman, Photocatalytic Degradation of Oil using Polyvinylidene Fluoride/Titanium Dioxide Composite Membrane for Oily Wastewater Treatment, *MATEC Web of Conferences*, 69 (2016) 05003.
- [15] S.J. You, G.U. Semblante, S.C. Lu, R.A. Damodar, T.C. Wei, Evaluation of the antifouling and photocatalytic properties of poly(vinylidene fluoride) plasma-grafted poly(acrylic acid) membrane with self-assembled TiO₂, *Journal of hazardous materials*, 237-238 (2012) 10-19.
- [16] N.K.O. Cruz, G.U. Semblante, D.B. Senoro, S.J. You, S.C. Lu, Dye degradation and antifouling properties of polyvinylidene fluoride/titanium oxide membrane prepared by sol-gel method, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 192-201.
- [17] K. Singh, S. Devi, H.C. Bajaj, P. Ingole, J. Choudhari, H. Bhrambhatt, Optical Resolution of Racemic Mixtures of Amino Acids through Nanofiltration Membrane Process, *Separation Science and Technology*, 49 (2014) 2630-2641.
- [18] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.) *Membrane Characterization*, Elsevier 2017, pp. 3-29.

- [19] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process, *Journal of Membrane Science*, 275 (2006) 202-211.
- [20] A.K. Nair, P.M. Shalin, P.E. JagadeeshBabu, Performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using TiO₂ nanofibers, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2015) 10506-10514.
- [21] J. Qiu, J. Ni, M. Zhai, J. Peng, H. Zhou, J. Li, G. Wei, Radiation grafting of styrene and maleic anhydride onto PTFE membranes and sequent sulfonation for applications of vanadium redox battery, *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (2007) 1703-1707.
- [22] Q. Wang, X. Wang, Z. Wang, J. Huang, Y. Wang, PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selectivity by breaking the tradeoff effect via atomic layer deposition of TiO₂, *Journal of Membrane Science*, 442 (2013) 57-64.
- [23] F. Shi, Y. Ma, J. Ma, P. Wang, W. Sun, Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with different dosage of nano-TiO₂, *Journal of Membrane Science*, 389 (2012) 522-531.
- [24] C.S. Ong, W.J. Lau, B. Al-anzi, A.F. Ismail, Photodegradation stability study of PVDF- and PEI-based membranes for oily wastewater treatment process, *Membrane Water Treatment*, 8 (2017) 211-223.
- [25] Y. Wei, H.-Q. Chu, B.-Z. Dong, X. Li, S.-J. Xia, Z.-M. Qiang, Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, *Desalination*, 272 (2011) 90-97.
- [26] H. Dzinun, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, M.H. Puteh, M.A. Rahman, J. Jaafar, Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with a different ratio of TiO₂/PVDF, *Reactive and Functional Polymers*, 99 (2016) 80-87.
- [27] X. Zhang, Y. Wang, Y. You, H. Meng, J. Zhang, X. Xu, Preparation, performance and adsorption activity of TiO₂ nanoparticles entrapped PVDF hybrid membranes, *Applied Surface Science*, 263 (2012) 660-665.
- [28] R.A. Damodar, S.J. You, H.H. Chou, Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1321-1328.

- [29] S.B. Teli, S. Molina, A. Sotto, E. Garcia-Calvo, J. de Abajo, Fouling Resistant Polysulfone-PANI/TiO₂ Ultrafiltration Nanocomposite Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 9470-9479.
- [30] Y. Gao, M. Hu, B.X. Mi, Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance, *Journal of Membrane Science*, 455 (2014) 349-356.
- [31] L.N. Chi, Y.J. Qian, B.Y. Zhang, Z.J. Zhang, Z. Jiang, Surface engineering and self-cleaning properties of the novel TiO₂/PAA/PTFE ultrafiltration membranes, *Applied Petrochemical Research*, 6 (2016) 225-233.
- [32] L. Shao, Z.X. Wang, Y.L. Zhang, Z.X. Jiang, Y.Y. Liu, A facile strategy to enhance PVDF ultrafiltration membrane performance via self-polymerized polydopamine followed by hydrolysis of ammonium fluotitanate, *Journal of Membrane Science*, 461 (2014) 10-21.

Chapitre IV

*Application des membranes
photocatalytiques dans l'élimination
des micropolluants pharmaceutiques*

Chapitre IV

Application des membranes photocatalytiques dans l'élimination des micropolluants pharmaceutiques

IV.1. Élimination du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats des expériences de performances des membranes élaborées dans des opérations d'adsorption-dégradation photocatalytique de deux micropolluants pharmaceutiques : le diclofénac (DCF) et le 17 α -éthynylestradiol (EE2) se trouvant en solutions aqueuses. Les tests de photodégradation des deux polluants DCF et EE2 ont été réalisés avec irradiation UV-LED (395 nm) dans un réacteur à membrane photocatalytique fonctionnant en mode continu avec recirculation.

IV.1.1. Adsorption du DCF et de l'EE2

La capacité d'adsorption des membranes à TiO₂ assemblé et, à titre comparatif, des membranes vierges correspondantes a été déterminée pour deux micropolluants pharmaceutiques modèles à savoir le 17 α -éthynylestradiol (EE2) et le diclofénac sodique (DCF), se trouvant en mélange en solution aqueuse. Les expériences ont été réalisées à température ambiante, dans l'obscurité et en mode continu avec recirculation sur une période de 24h. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.1.

L'étape d'adsorption a été réalisée pour saturer la majeure partie de la surface membranaire et par conséquent, pour évaluer par la suite l'activité photocatalytique des membranes avec TiO₂ séparément de leur capacité d'adsorption.

Compte tenu des tailles des molécules des polluants étudiés (0,414 nm et 1,53 nm pour DCF et EE2, respectivement [1, 2]) qui sont bien inférieures à la taille nominale des pores des membranes PS, PTFE et PVDF (~0,2 μ m), l'élimination des polluants dans l'obscurité (en absence des UV) est attribuée à la capacité d'adsorption des membranes et non pas à l'exclusion stérique liée à la porosité de ces dernières.

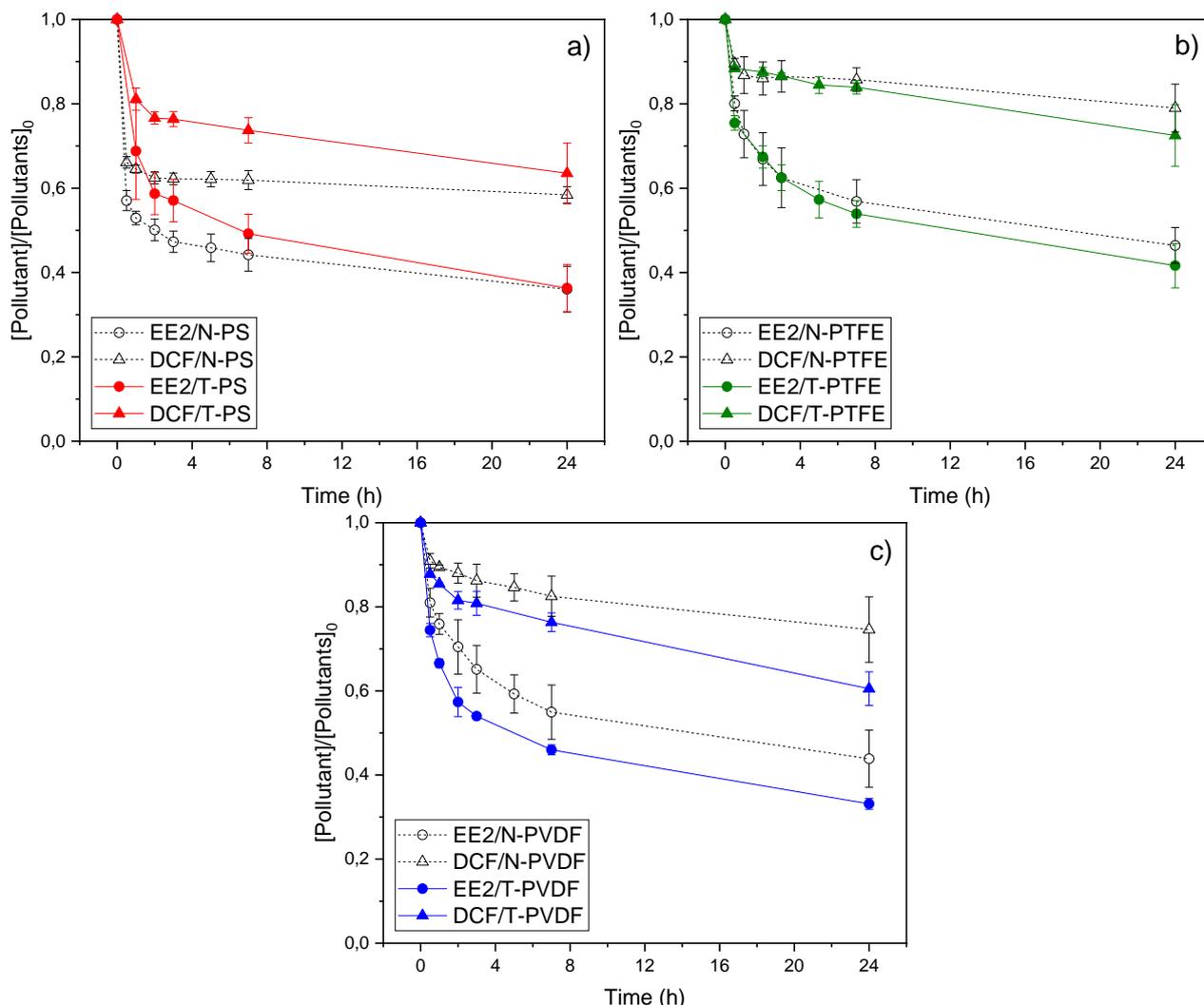


Figure IV.1. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant les expériences de leur élimination (phase adsorption) en solution aqueuse en utilisant (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.

Comme le montre les figures IV.1.b, IV.1.c, IV.2.b et IV.2.c, les membranes à TiO₂ préparées avec les supports en PVDF et en PTFE présentent des efficacités d'adsorption du DCF (39 et 28% pour T-PVDF et T-PTFE, respectivement) et de l'EE2 (67 et 58% pour la T-PVDF et la T-PTFE, respectivement) plus élevées que celles des membranes vierges correspondantes (25 et 21% de DCF pour N-PVDF et N-PTFE, respectivement ; 56 et 54% de EE2 pour N-PVDF et N-PTFE, respectivement). Cela s'explique par l'amélioration de l'hydrophilie et de la surface spécifique de ces membranes après immobilisation des nanoparticules de TiO₂, qui favorise ainsi le contact entre les molécules de polluants se trouvant en solution aqueuse et la surface des membranes. De plus, la membrane T-PVDF montre un pouvoir d'adsorption plus élevé que celui de la membrane T-PTFE dû à la

différence dans le degré de mouillabilité entre les deux membranes qui est en faveur de la membrane T-PVDF avec un angle de contact à l'eau plus faible (76° et 86° pour T-PVDF et T-PTFE, respectivement). En revanche, la capacité d'adsorption des polluants sur la membrane N-PS est plus élevée que celle obtenue pour la membrane T-PS (figures IV.1.a et IV.2.a), ce fait est dû à la diminution significative de la porosité de la membrane à base de PS (de 71% à 35%) suite au dépôt d'une grande quantité de TiO_2 sur sa surface affectent considérablement le comportement adsorbant de la membrane, bien que le dépôt de TiO_2 améliore son hydrophilie. D'autre part, l'élimination par adsorption du contaminant EE2 est toujours supérieure à celle du DCF quel que soit le type de membrane utilisée (figure IV.2). Cette compétitivité d'adsorption s'explique par les interactions établies entre les molécules des micropolluants et la surface de la membrane. En tenant compte du fait que les valeurs de pKa de l'EE2 et du DCF sont de 10,3 [3] et 4,2 [4], respectivement, et que le pH du milieu expérimental (eau ultrapure) est d'environ 6,5, les molécules de l'EE2 sont neutres tandis que les molécules de DCF sont chargées négativement. En outre, le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) pour les membranes à TiO_2 assemblé est proche de celui du TiO_2 ($\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 6,0$ [5, 6]) et, par conséquent, toutes les membranes à TiO_2 immobilisé présentent une surface chargée négativement dans les conditions du déroulement des expériences réalisées, expliquant l'adsorption préférentielle de l'EE2 au lieu du DCF (répulsions électrostatiques). Par ailleurs, le DCF est une molécule plus hydrophobe que la molécule EE2, avec $\log K_{\text{ow}} = 4,51$ [4] et 3,63 [3] pour le DCF et l'EE2, respectivement, ce qui peut aussi expliquer la faible adsorption du DCF comparée à celle de l'EE2 en utilisant les membranes hydrophiles à TiO_2 assemblé.

IV.1.2. Dégradation photocatalytique du DCF et de l'EE2

Dans le but de déterminer l'efficacité des membranes à TiO_2 assemblé dans la photodégradation simultanée des deux molécules DCF et de l'EE2 se trouvant en solution aqueuse, sous irradiation UV-LED, après l'étape d'adsorption nous avons enchaîné directement avec des expériences de photodégradation en opérant avec les mêmes membranes et solutions utilisées. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure IV.2.

Comme le montre les résultats donnés sur la figure IV.2 (Dark phase), toutes les membranes sont presque saturées de polluants après 24h d'adsorption. Avec les membranes chargées de TiO_2 des rendements d'élimination supérieurs à 90% ont été obtenus pour les deux polluants DCF et l'EE2 après 24h d'irradiation UV-LED en plus des 24h d'adsorption

(figure IV.3). Ce rendement est le résultat de la photodégradation de ces deux polluants par les membranes chargées en TiO_2 , comme le montrent clairement la figure IV.2 où la concentration des polluants a chuté brusquement après l'activation de l'irradiation UV-LED. En revanche, pour les membranes vierges la concentration des polluants n'a que légèrement diminué comparé à la phase d'adsorption (cette diminution est de 6, 7 et 11 % pour l'EE2 en utilisant N-PS, N-PTFE et N-PVDF, respectivement). Ce qui implique la non photodégradation à 395 nm des deux polluants testés, en absence du photocatalyseur (TiO_2). La diminution de la concentration du DCF et celle de l'EE2 est seulement le résultat de l'accumulation de ces polluants à la surface des membranes.

Comme le montre la figure IV.3, la membrane T-PS est la plus active en termes d'élimination des micropolluants avec une élimination de 93% de DCF et de 96% de l'EE2, suivi par la membrane T-PVDF (92% et 94% de DCF et EE2, respectivement) et enfin par la membrane T-PTFE (89% et 92% de DCF et EE2, respectivement) et cela après 48h d'expérience (24h d'irradiation UV-LED). Cette tendance est directement corrélée à la teneur des membranes en TiO_2 puisque la membrane T-PS contient la quantité la plus élevée (11% en poids, tableau III.1).

Il est à noter que la membrane T-PTFE est la moins photoactive comparée aux deux autres, pendant les trois premières heures d'irradiations UV (figure IV.2), bien que sa teneur en TiO_2 soit similaire à celle de la membrane T-PVDF. Cette dernière présente une cinétique de réaction similaire à celle de la membrane T-PS malgré la nette différence en teneur en TiO_2 des deux membranes (3,3 et 11% en poids, respectivement). Ce fait pourrait s'expliquer par la différence de mouillabilité entre les trois membranes, celle en PTFE étant le moins hydrophile (voir les résultats de mesure de l'angle de contact chapitre III). Cela nous mène à la conclusion que la photoactivité est également liée à la manière dont le catalyseur s'est déposé sur la membrane. Le dépôt sous forme d'agrégats à la surface de la membrane PS induit une réduction du nombre de particules de TiO_2 accessibles à l'irradiation UV-LED, d'où la non activation d'une partie de ces particules et par conséquent la réduction du taux attendu de la photodégradation des polluants.

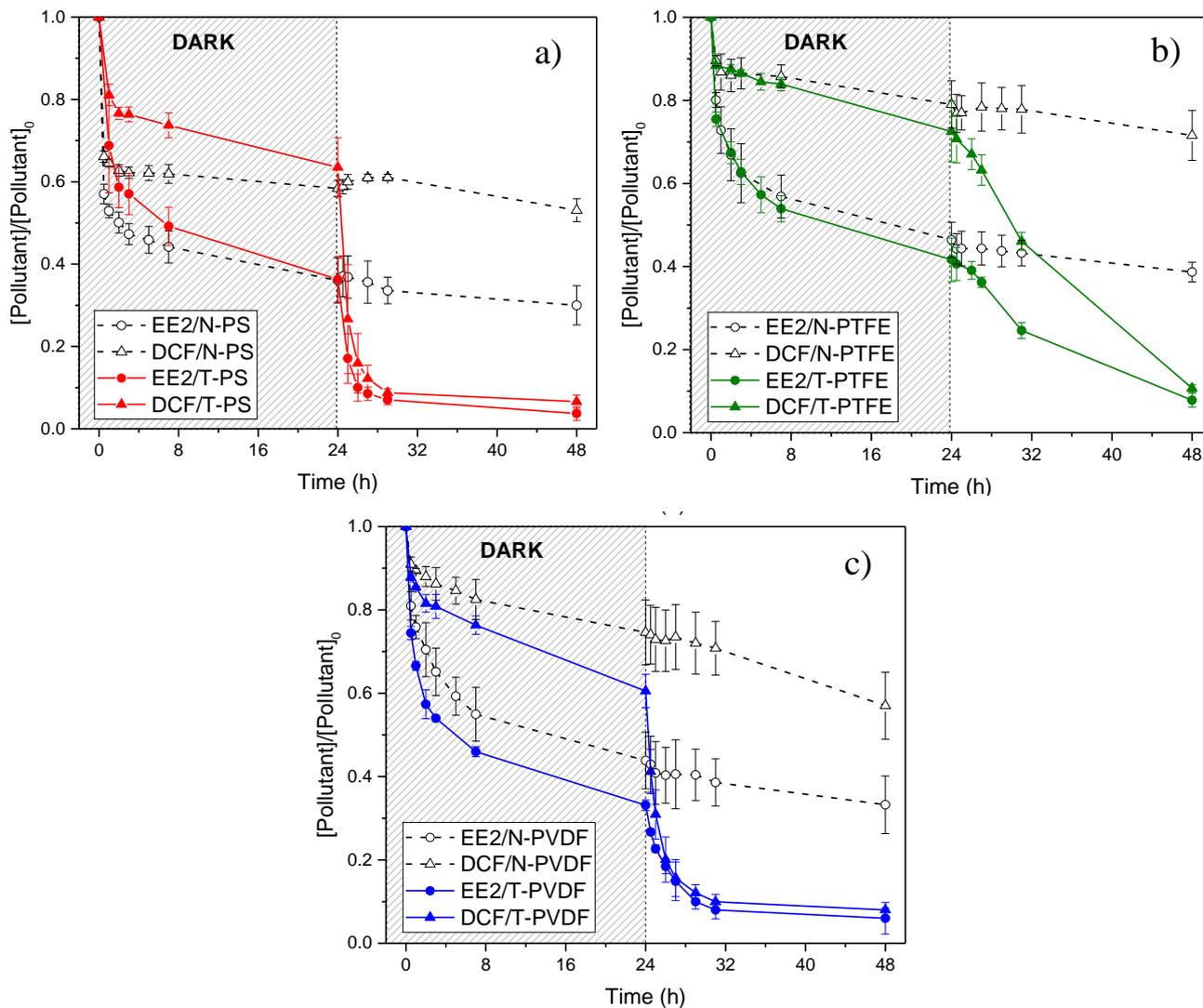


Figure IV.2. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant les expériences de leur élimination en solution aqueuse en utilisant (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.

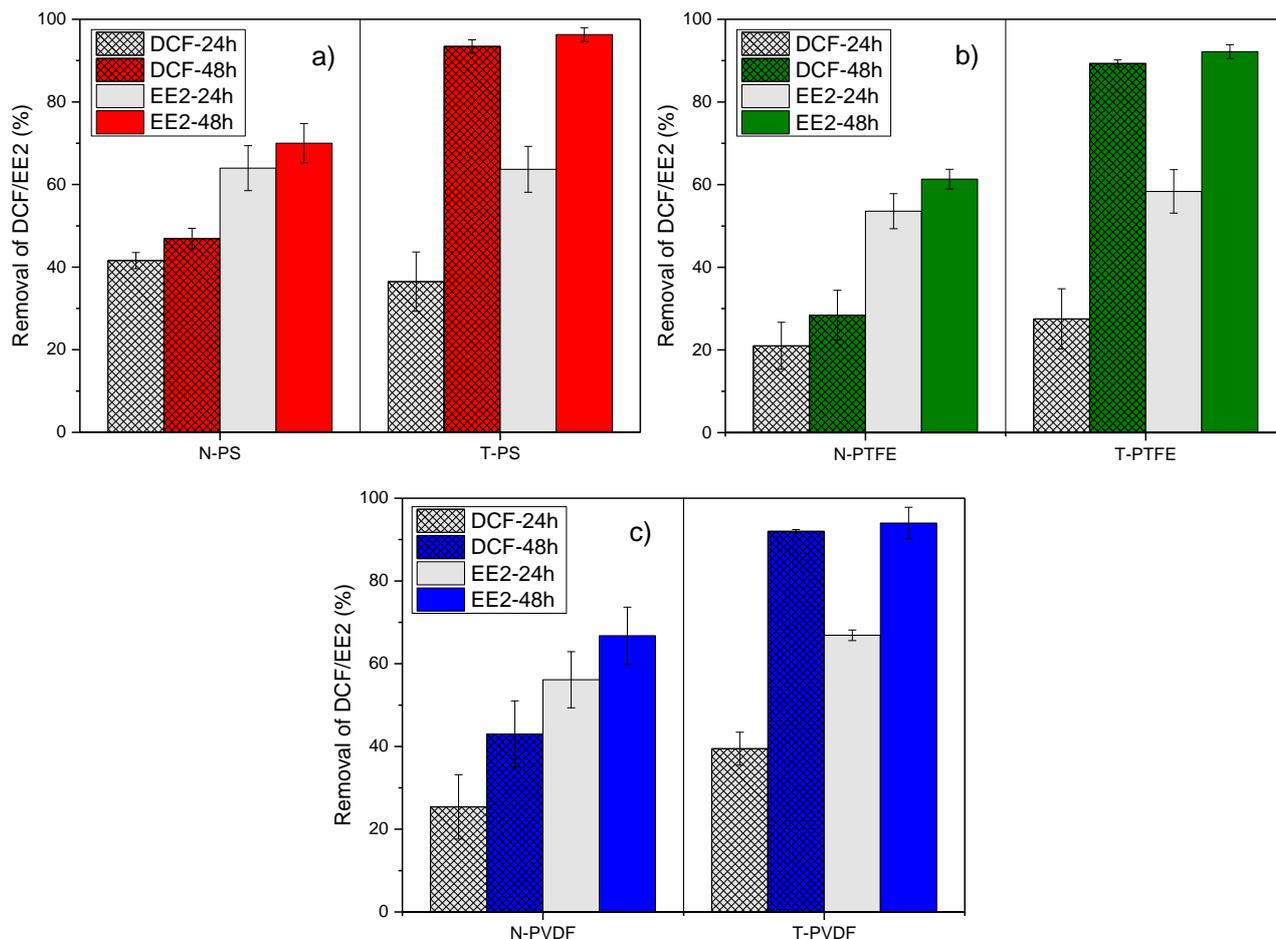


Figure IV.3. Rendement d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse à un temps de contact de 24 et 48 h par les membranes (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE, et (c) N-PVDF et T-PVDF.

IV.1.3. Stabilité de la performance photocatalytique des membranes

La stabilité de la performance des membranes dans l'élimination du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse a été étudiée par des expériences à trois cycles consécutifs d'adsorption-photocatalyse en maintenant la même membrane sans aucune étape de nettoyage ou de régénération (figure IV.4).

Comme le montrent les photographies de la figure IV.5, la membrane T-PS subit des détériorations juste après le premier cycle d'utilisation (adsorption-photocatalyse), cela est attribué à la faible résistance du polysulfone aux radiations UV et aux radicaux hydroxyles générés pendant la réaction photocatalytique [7]. De plus, nous avons enregistré un lessivage continu du TiO₂ durant les 48h d'utilisation de cette membrane. Pour ces raisons, la

membrane T-PS est écartée de l'étude de stabilité, malgré son efficacité supérieure dans l'élimination des deux polluants.

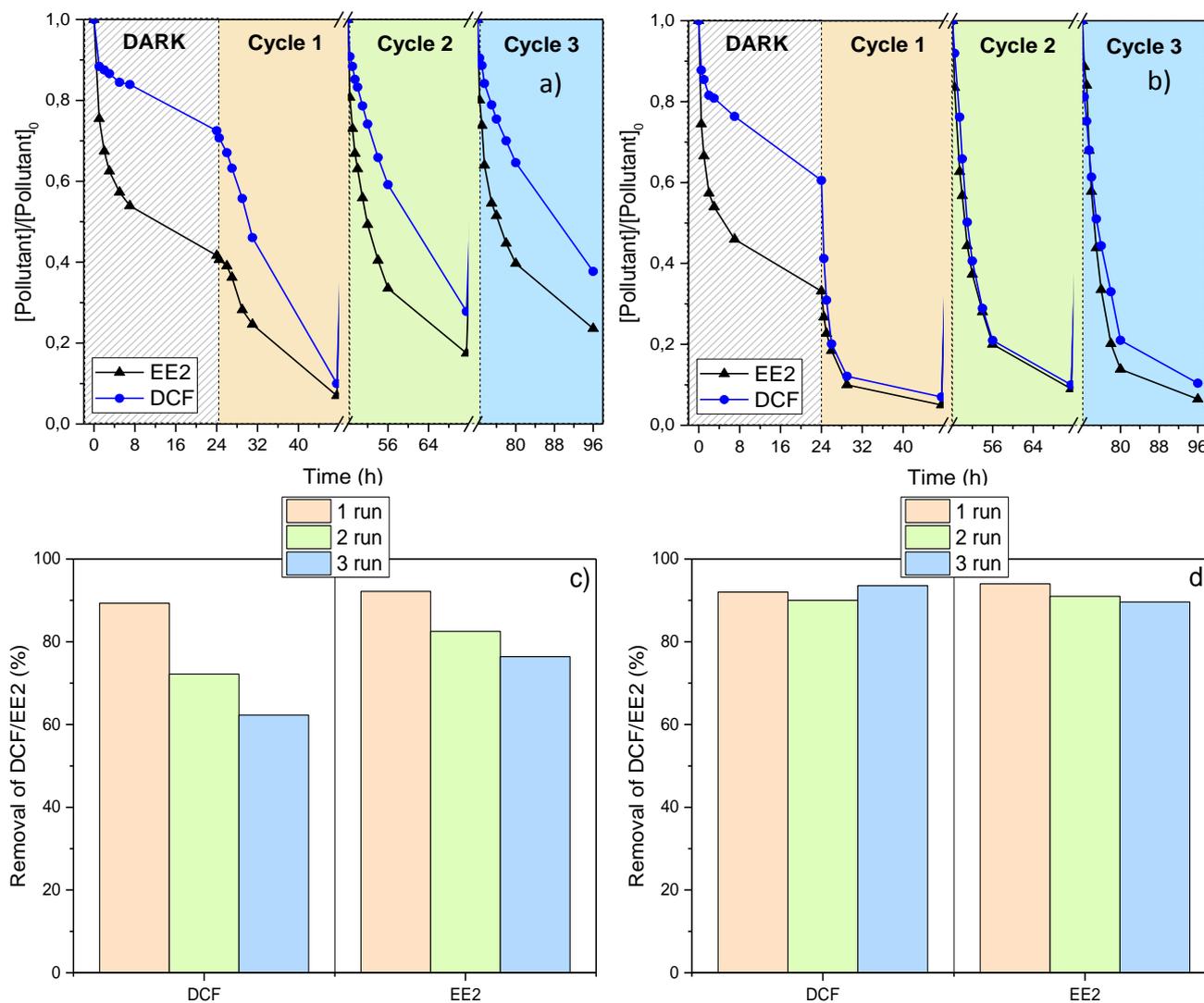


Figure IV.4. Evolution de la concentration normalisée du DCF et de l'EE2 durant trois cycles consécutifs de leur élimination en solution aqueuse par les membranes (a) T-PTFE et (b) T-PVDF ; rendement à la fin de chaque cycle d'élimination du DCF et de l'EE2 par les membranes (c) T-PTFE et (d) T-PVDF.

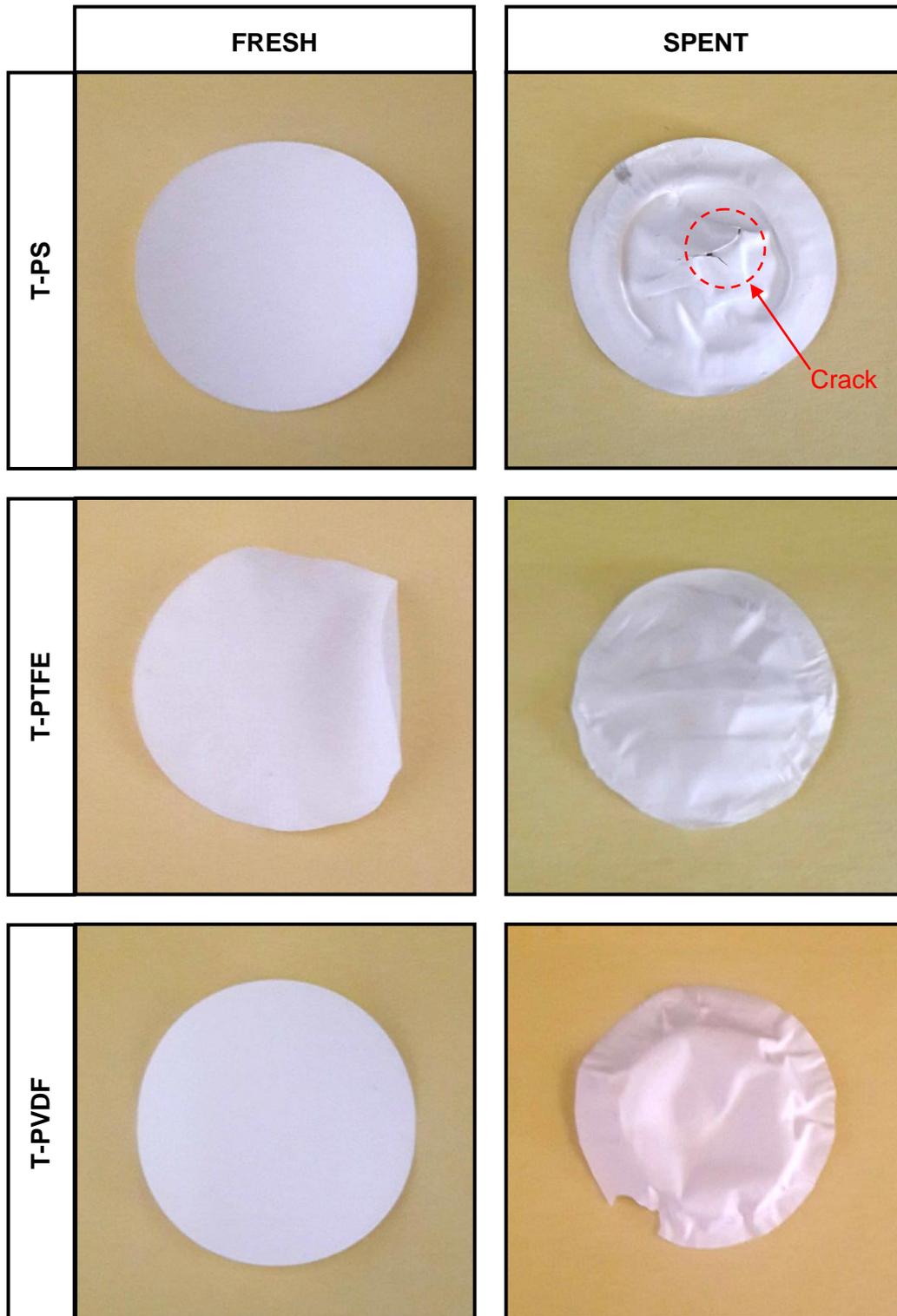


Figure IV.5. Photographies des membranes à TiO_2 assemblé fraîches et usées.

Comme on peut le constater en comparant les photographies des membranes photocatalytiques fraîches et usées (figure IV.5), celles à base de PTFE ou de PVDF présentent de bonnes stabilités sans aucune détérioration dans leurs structures, après trois cycles de réaction. Cependant, une diminution significative des performances de la membrane T-PTFE a été enregistrée durant le deuxième cycle d'utilisation (figures IV.4.a et IV.4.c). Cette réduction du taux d'élimination peut être due à l'accumulation des polluants adsorbés sur la surface de la membrane et non dégradés durant le premier cycle [6, 8] et éventuellement à un certain lessivage de TiO_2 . Par contre, la membrane T-PVDF présente l'activité la plus élevée dans l'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 soutenue par une excellente stabilité sous irradiation UV-LED pendant 4 jours consécutifs d'utilisation, sans aucune étape de nettoyage ou de régénération. La membrane T-PVDF est donc la plus performante tenant compte des deux critères qui sont la stabilité et l'activité pour la dégradation simultanée des micropolluants pharmaceutiques étudiées sous irradiation UV-LED, en mode continue avec recirculation sans recours à la récupération et à la régénération du catalyseur. Ces dernières opérations seraient coûteuses en temps et en énergie.

IV.1.4. Effet de la durée de la phase d'adsorption (DARK phase) sur les performances des membranes

L'impact de la durée de la phase d'adsorption des polluants sur l'efficacité des membranes à éliminer le DCF et l'EE2 a été étudiée en réalisant des expériences avec des phases d'adsorption des polluants (DARK phase) de différentes durées (1h, 2h et 24 h). Les expériences ont été conduites moyennant la membrane T-PTFE. Les résultats obtenus dans cette étude, représentés sur la figure IV.6, montrent que les rendements d'élimination des deux micropolluants avoisinent les 90 % avec un léger avantage en faveur de l'expérience ayant une phase d'adsorption de 24h. Des taux d'élimination de 81, 84 et 89% de DCF sont obtenus pour des phases d'adsorption de 1, 2 et 24h, respectivement et de 90, 89 et 92% de l'EE2 éliminé pour des phases d'adsorption de 1, 2 et 24h, respectivement. Ce qui est prévisible vu les résultats déjà obtenus lors de la phase d'adsorption seule (voir figure IV.1) qui montrent que la saturation de la membrane par adsorption a lieu au bout d'environ 1h et reste presque constante jusqu'à 24h.

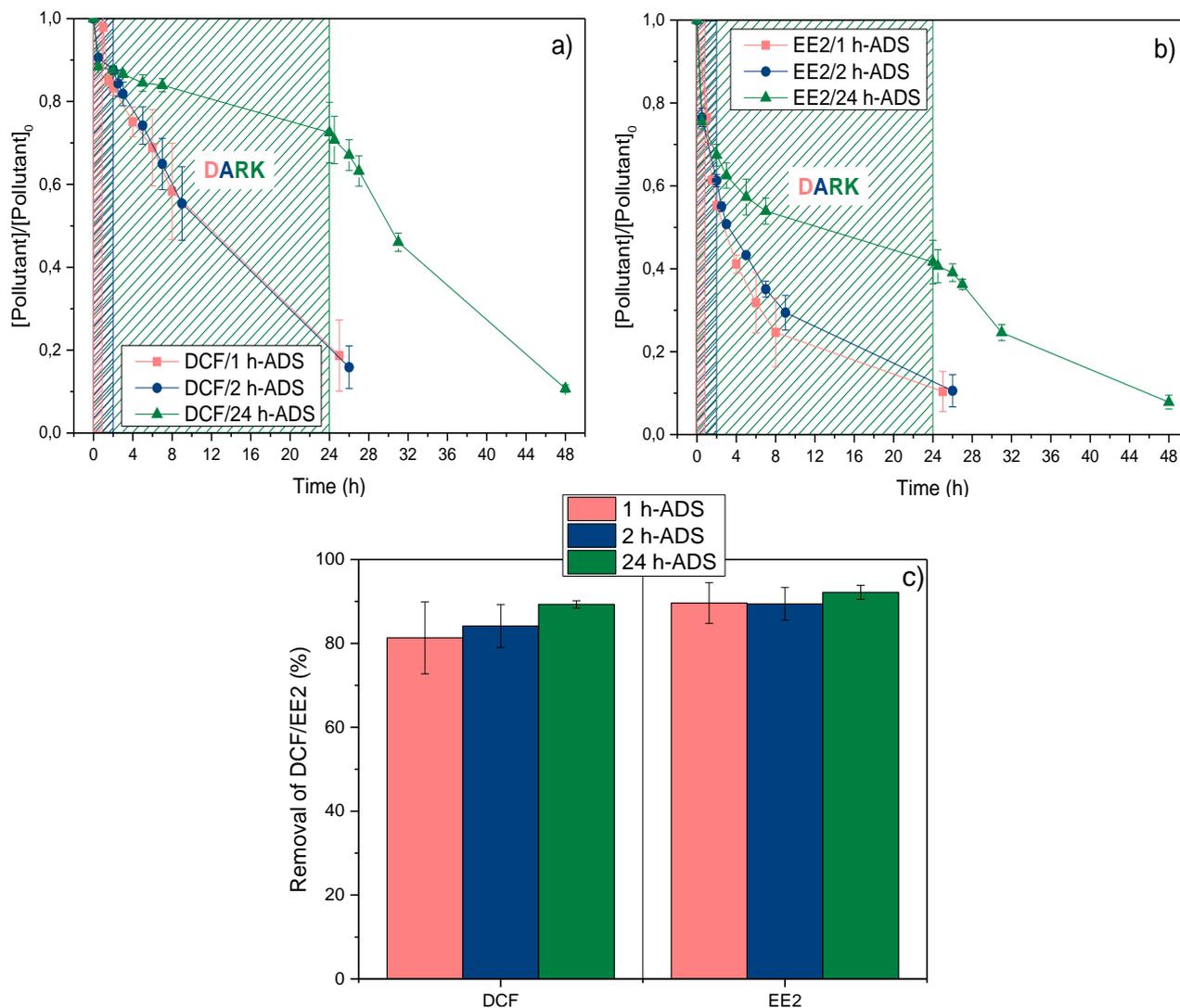


Figure IV.6. Evolution de la concentration normalisée du DCF (a) et de l'EE2 (b) et le rendement de leur élimination (c) par la membrane T-PTFE pendant des expériences avec des phases d'adsorption de différentes durées.

IV.1.5. Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité des membranes

Pour étudier l'impact du débit d'alimentation du réacteur photocatalytique sur le rendement d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 par la membrane T-PTFE, des cycles d'adsorption-photocatalyse ont été réalisés en faisant varier le débit d'alimentation (1, 2 et 5 mL min⁻¹). À partir de la figure IV.7, on constate que le débit d'alimentation du réacteur photocatalytique n'a pas d'impact significatif sur le rendement de dépollution de l'eau par la membrane T-PTFE. Des rendements d'élimination de 91, 87 et 89% pour le DCF et de 93, 92 et 92% pour l'EE2 ont été obtenus avec des débits d'alimentation de 1, 2 et 5 mL min⁻¹, respectivement. Ce résultat peut être attribué au temps de contact élevé (48h) et au mode de

fonctionnement en continu du réacteur avec recirculation complète. Cette façon de faire offre un temps de contact suffisant aux molécules polluantes avec la membrane photocatalytique et permet donc de compenser largement l'insuffisance dans le temps de passage en travaillant avec des débits relativement élevés.

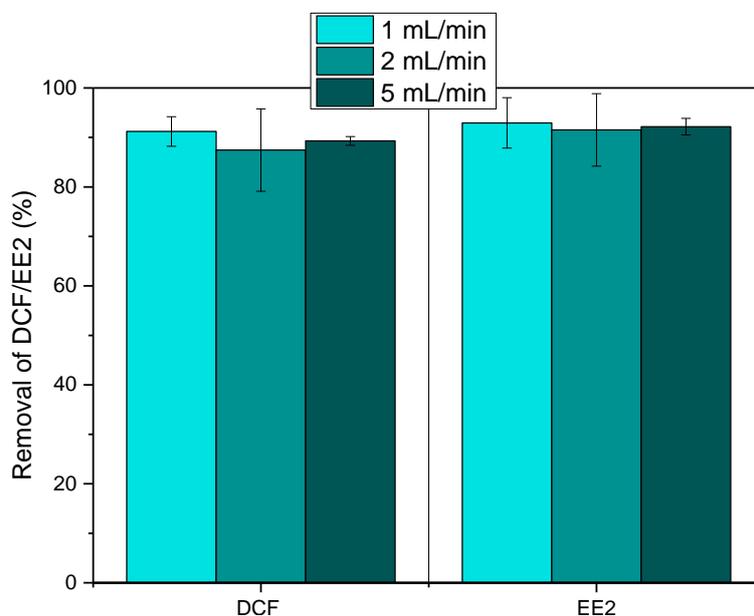


Figure IV.7. Rendements d'élimination du DCF et de l'EE2 par la membrane T-PTFE pour différents débits d'alimentation du réacteur photocatalytique.

IV.2. Perméabilité aux solutions aqueuses et performance anti-encrassement des membranes

IV.2.1. Perméabilité aux solutions aqueuses

L'évolution de la perméabilité aux solutions aqueuses des membranes à TiO_2 assemblé et des membranes vierges correspondantes a été évaluée en mesurant périodiquement le flux du perméat tout au long des expériences d'adsorption-photodégradation simultanée du DCF et de l'EE2 (figure IV.8). Globalement, toutes les membranes vierges et à TiO_2 immobilisé présentent des flux de perméat initiaux élevés dépassant les $1100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. En observant la figure IV.8.d, on constate que les membranes vierges montrent des flux de perméat supérieurs à ceux obtenus par les membranes contenant le TiO_2 , ce qui peut s'expliquer par la diminution de la porosité globale des membranes suite au blocage partiel des pores des support membranaires [6, 9, 10]. La figure IV.8.d montre aussi que la membrane à base de PS est la plus affectée par l'immobilisation du TiO_2 en termes de réduction de flux de perméat initial (F

passé de 1388 à 1172 L m⁻² h⁻¹) comparée aux deux autres membranes (F passe de 1358 à 1300 L m⁻² h⁻¹ et de 1338 à 1251 L m⁻² h⁻¹ pour les membranes à base de PTFE et PVDF, respectivement). Ce résultat était prévu, vu la grande quantité de TiO₂ immobilisé sous forme d'amas de particules sur la surface de la membrane en PS, causant ainsi une chute considérable de sa porosité globale (ε passe de 71 à 35%).

Le flux de perméat durant le cycle adsorption-photodégradation des polluants évolue de la même manière pour toutes les membranes vierges et celles contenant le TiO₂ (figures IV.8.a-c). Au début de la phase d'adsorption, une augmentation du flux de perméat est enregistrée, ce qui peut être attribuée à la dilatation de la structure poreuse des membranes sous la pression exercée par la solution aqueuse qui traverse la membrane. Par la suite, le flux de perméat subit une diminution provoquée par l'accumulation des molécules de DCF et de l'EE2 adsorbées sur la surface de la membrane [6]. Après la mise en marche de l'irradiation UV, le flux de perméat augmente considérablement dans le cas des membranes photocatalytiques. Cette augmentation est le résultat de la photodégradation instantanée des molécules de polluants adsorbées sur la membrane et la libération des pores occupés par ces molécules [6, 10, 11]. L'amélioration de la perméabilité des membranes à TiO₂ pourrait être aussi une conséquence de leur hydrophilie améliorée, occasionnée par les fortes interactions des particules de TiO₂ avec les molécules d'eau en présence des UV [12, 13]. L'augmentation du flux de perméat dans le cas des membranes T-PS et T-PVDF est plus élevée (F passe de 1164 à 1256 L m⁻² h⁻¹ et de 1144 à 1213 L m⁻² h⁻¹ pour T-PS et T-PVDF, respectivement) que dans le cas de la membrane T-PTFE (F passe de 1331 à 1340 L m⁻² h⁻¹). Ce résultat est en relation directe avec la photoactivité des membranes, en effet les membranes à base de PS et PVDF présentent les meilleures activités photocatalytiques, ce qui se traduit par des chutes instantanées des concentrations des polluants, après la mise en marche de l'irradiation UV. Cette augmentation du flux de perméat peut être liée à la désorption de quelques molécules de DCF et de l'EE2 [13] suite à la dilatation-contraction thermique de la structure membranaire, induite par l'irradiation UV [14], en plus de la grande libération des pores occupés lors de la phase d'adsorption. Après 30 minutes d'irradiation UV, le flux de perméat a connu une certaine constance dans le cas de la membrane T-PVDF et une légère diminution dans le cas des membranes vierges et de la membrane T-PTFE. Cependant, dans le cas de la membrane T-PS, le flux de perméat ne cesse d'augmenter en dépassant même la valeur enregistrée au début du cycle adsorption-photocatalyse, ce qui est dû à la détérioration de la structure

membranaire jusqu'à sa fracture (figure IV.5). Ce fait est la conséquence de la faible résistance du PS face à l'agressivité des UV et des radicaux hydroxyles [7].

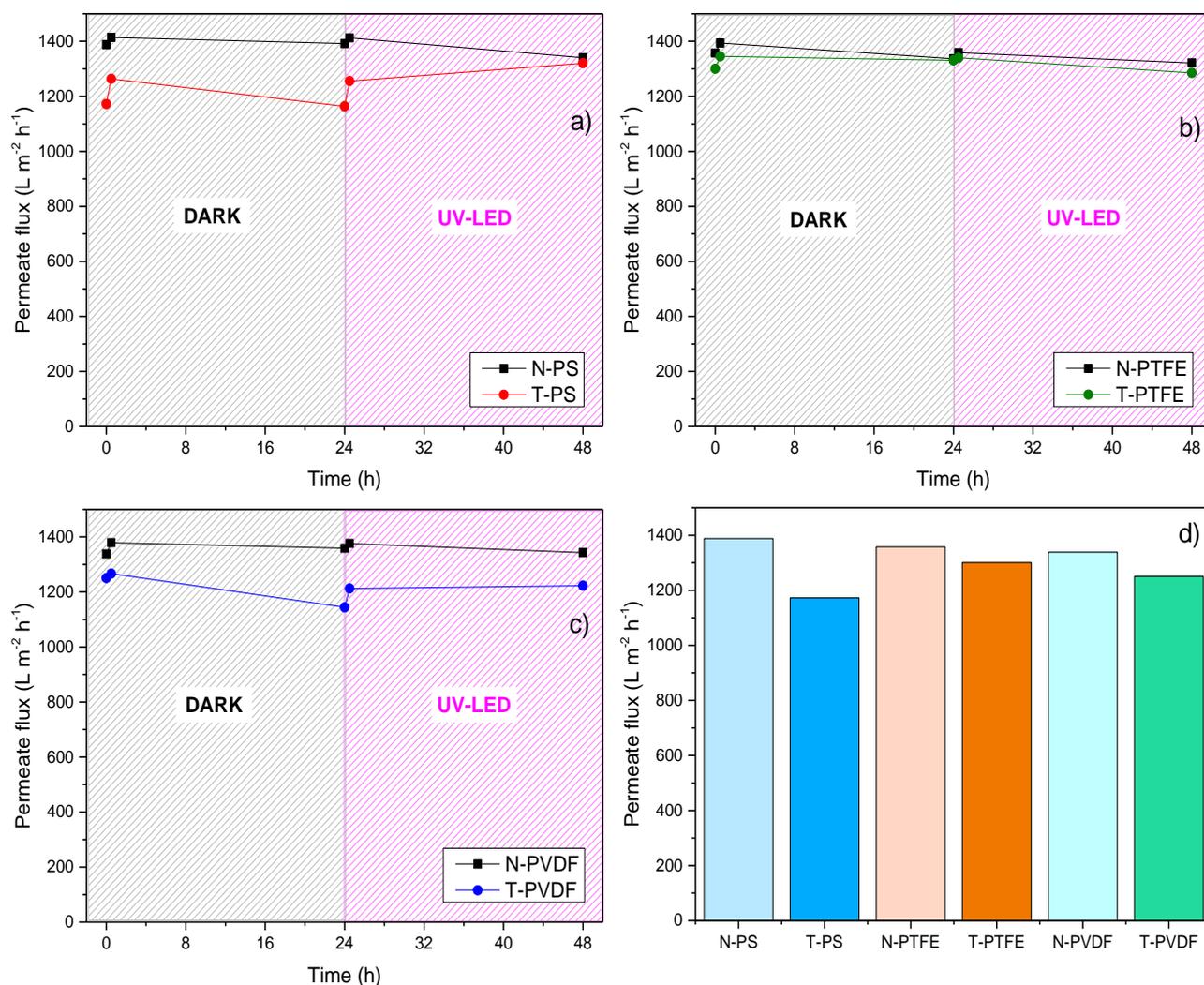


Figure IV.8. Evolution du flux de perméat pour les membranes (a) N-PS et T-PS, (b) N-PTFE et T-PTFE et (c) N-PVDF et T-PVDF durant un cycle d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse ; (d) flux de perméat initial des membranes sans et avec TiO₂.

IV.2.2. Pouvoir anti-encrassement des membranes

La performance anti-encrassement des membranes à TiO₂ immobilisé a été investiguée en suivant l'évolution du flux de perméat durant trois cycles consécutifs d'élimination du DCF et de l'EE2 et cela en maintenant la même membrane sans application d'étape de nettoyage ou de régénération (figure IV.9). Cette étude a été conduite avec les membranes T-PVDF et T-PTFE en excluant la membrane T-PS qui a été endommagée après le premier

cycle d'utilisation dans l'opération adsorption-photocatalyse. Comme on le voit clairement sur la figure IV.9, les deux membranes testées ont fait preuve d'un bon pouvoir anti-encrassement (anti-fouling) qui s'est traduit par une stabilité de la perméabilité durant la période d'utilisation. Le flux de perméat reste pratiquement inchangé le long des 96 h d'expérience. Cette stabilité des membranes à TiO₂ en termes de perméabilité ne peut être attribuée qu'à la stabilité de leur performance dans l'élimination photocatalytique des polluants accumulés sur leur surface. On déduit alors que les membranes photocatalytiques possèdent un bon pouvoir auto-nettoyant qui peut leur garantir de longues durées de vies.

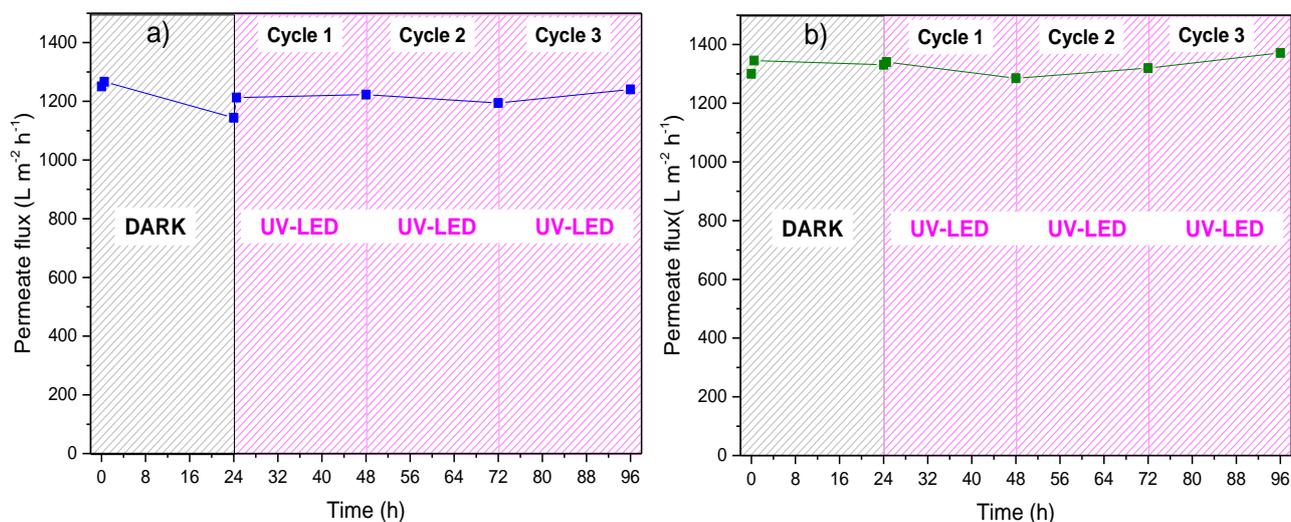


Figure IV.9. Evolution du flux de perméat pour les membranes (a) T-PVDF et (b) T-PTFE durant 3 cycles consécutifs de réaction d'élimination simultanée du DCF et de l'EE2 en solution aqueuse.

IV.3. Conclusion

Les performances des membranes photocatalytique élaborées avec trois différents polymères (PS, PVDF et PTFE) chargés en TiO₂, à éliminer simultanément le DCF et l'EE2 en solution aqueuse ont été étudiées par des expériences d'adsorption et de photocatalyse sous irradiation UV à la longueur d'onde de 395 nm. Toutes les membranes à TiO₂ ont fourni des rendements d'élimination supérieurs à 90% pour les deux polluants étudiés.

Les performances photocatalytique de ces membranes sont améliorées à mesure que la teneur en TiO₂ augmente. Les membranes vierges ont montré une certaine capacité de rétention des deux polluants étudiés et cette élimination est le résultat d'une simple adsorption.

Les deux polluants ont été éliminés presque totalement et de façon comparable avec les trois membranes testées. Les rendements d'élimination sont donnés comme suit : 96, 94 et 92% pour EE2 et 93, 92 et 89% pour DCF avec les membranes T-PS, T-PVDF et T-PTFE, respectivement.

A partir des tests statiques sous ultrasons de la solidité de l'attachement du TiO_2 aux membranes et des tests de stabilité des performances photocatalytiques et de la perméabilité des membranes à TiO_2 pendant plusieurs cycles de réaction consécutifs, nous pouvons conclure que la membrane T-PVDF la performante de tous les points de vue.

Références bibliographiques

- [1] K.V. Plakas, A. Mantza, S.D. Sklari, V.T. Zaspalis, A.J. Karabelas, Heterogeneous Fenton-like oxidation of pharmaceutical diclofenac by a catalytic iron-oxide ceramic microfiltration membrane, *Chemical Engineering Journal*, 373 (2019) 700-708.
- [2] J. Han, S. Meng, Y. Dong, J. Hu, W. Gao, Capturing hormones and bisphenol A from water via sustained hydrogen bond driven sorption in polyamide microfiltration membranes, *Water research*, 47 (2013) 197-208.
- [3] M.J. Arlos, R. Liang, M.M. Hatat-Fraile, L.M. Bragg, N.Y. Zhou, M.R. Servos, S.A. Andrews, Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO₂ immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 541-550.
- [4] K.V. Plakas, V.C. Sarasidis, S.I. Patsios, D.A. Lambropoulou, A.J. Karabelas, Novel pilot scale continuous photocatalytic membrane reactor for removal of organic micropollutants from water, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 335-343.
- [5] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martinez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Applied Surface Science*, 275 (2013) 361-368.
- [6] L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M. Silva, Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water, *Water research*, 77 (2015) 179-190.
- [7] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process, *Journal of Membrane Science*, 275 (2006) 202-211.
- [8] C.P. Athanasekou, S. Morales-Torres, V. Likodimos, G.E. Romanos, L.M. Pastrana-Martinez, P. Falaras, D.D. Dionysiou, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, Prototype composite membranes of partially reduced graphene oxide/TiO₂ for photocatalytic ultrafiltration water treatment under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158 (2014) 361-372.
- [9] N.A.M. Nor, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.A. Mohamed, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, W.J. Lau, N. Yusof, Preparation and performance of PVDF-based nanocomposite membrane

consisting of TiO₂ nanofibers for organic pollutant decomposition in wastewater under UV irradiation, *Desalination*, 391 (2016) 89-97.

[10] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, A. Mollahosseini, B. Rajaeian, Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes, *Desalination*, 285 (2012) 31-38.

[11] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination*, 202 (2007) 199-206.

[12] J. Mendret, M. Hatat-Fraile, M. Rivallin, S. Brosillon, Hydrophilic composite membranes for simultaneous separation and photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*, 111 (2013) 9-19.

[13] Y. Gao, M. Hu, B.X. Mi, Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance, *Journal of Membrane Science*, 455 (2014) 349-356.

[14] H. Dzinun, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, M.H. Puteh, M.A. Rahman, J. Jaafar, Stability study of PVDF/TiO₂ dual layer hollow fibre membranes under long-term UV irradiation exposure, *Journal of Water Process Engineering*, 15 (2017) 78-82.

Conclusion générale

Conclusion générale

En raison de leur résistance aux procédés conventionnels de traitement des eaux, les molécules pharmaceutiques telles que le diclofénac (DCF) et le 17 α -éthynylestradiol (EE2) quittent les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sans être éliminées pour se trouver dans les différents plans d'eau. La nocivité de ces micropolluants récalcitrants sur la vie aquatique et la santé humaine a interpellé, ces dernières années, les spécialistes du domaine à développer d'autres procédés de traitement des eaux plus efficaces. Les procédés d'oxydation avancée (POA) particulièrement la photocatalyse hétérogène sont de plus en plus explorés et font l'objet d'amélioration accentuée dans le but d'éliminer efficacement ce type de micropolluants par photodégradation. La photocatalyse hétérogène repose essentiellement sur l'utilisation de photocatalyseurs tels que le TiO₂. Les nanoparticules de photocatalyseurs sont souvent, employées en suspension ce qui rend très difficile la tâche de leur récupération de l'eau traitée en raison de leur forte dispersion dans le milieu réactionnel. Cette difficulté a poussé les chercheurs à prospecter un compromis entre la photocatalyse hétérogène et un autre procédé de séparation et de récupération. La séparation membranaire est l'une des méthodes qui a fait preuve d'efficacité dans ce contexte. Cependant, le problème d'encrassement des membranes par les nanoparticules du photocatalyseur constitue un obstacle pour une application efficace. Afin de remédier à cette contrariété, une nouvelle approche d'immobilisation du photocatalyseur sur des supports membranaires a été considérée. Le travail de la présente thèse s'inscrit dans cette optique et le choix de la méthode est basé sur le maintien d'une bonne porosité membranaire, une liaison stable du photocatalyseur à la membrane avec le contrôle de la taille, de la dispersion et de la nature cristalline du photocatalyseur immobilisé.

Trois membranes différentes ont été développées par autoassemblage de nanoparticules de TiO₂ sur des supports commerciaux de trois polymères différents à savoir le polysulfone (PS), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF). L'autoassemblage a été réalisé par hydrolyse directe de l'isopropoxide de titane (IV) (TTIP) sur la surface mouillée des trois supports membranaires, suivi d'un traitement hydrothermal pour contrôler la phase cristalline du photocatalyseur immobilisé.

Plusieurs techniques d'analyses physicochimiques ont été employées pour caractériser les membranes élaborées et les résultats sont donnés comme suit :

La quantification, réalisée par ATG, du TiO_2 immobilisé sur les différentes membranes commerciales, a révélé que la teneur en photocatalyseur diffère d'une membrane à l'autre avec un avantage pour la membrane en PS qui a présenté la plus grande teneur en TiO_2 (11, 3,3 et 2,7% pour le PS, le PVDF et le PTFE, respectivement).

Les résultats d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) ont illustré une nette différence dans la microstructure des différents supports polymères, avec une dispersion régulière des particules de TiO_2 . La corrélation de ces résultats avec ceux de la quantification du catalyseur et ceux des mesures de l'angle de contact à l'eau des supports membranaires vierges mène à la conclusion que la teneur en TiO_2 est affectée par la structure et l'hydrophilie de surface des différents supports ainsi que par la présence de groupements fonctionnels qui favorisent la fixation des nanoparticules de TiO_2 comme dans le cas de la membrane en PS.

Le traitement hydrothermal dans des conditions douces (vapeur d'eau à 110 °C) a permis de contrôler la cristallinité du TiO_2 assemblé sur les membranes développées. Une phase cristalline de type anatase a été formée sans altération de la structure de base des supports membranaires polymériques.

La fixation des particules de TiO_2 sur les membranes commerciales a occasionné une amélioration de leur hydrophilie de surface, accompagnée d'une diminution de leur porosité globale, et cet impact est plus marqué dans les membranes en PS.

Les performances adsorptives et photocatalytiques des membranes à TiO_2 développées et des membranes vierges correspondantes ont été évaluées dans l'élimination simultanée de deux micropolluants pharmaceutiques, le DCF et l'EE2 se trouvant en mélange en solution aqueuse, par dégradation photocatalytique sous irradiation UV-LED à de haute intensité de 10 W avec émission à 395 nm. Les résultats de ces expériences sont résumés comme suit :

Pour de faibles concentrations initiales de $1,01 \mu\text{mol L}^{-1}$, des rendements d'élimination du DCF et de l'EE2 supérieurs à 90% sont atteints avec toutes les membranes photocatalytiques élaborées et la performance de ces dernières est directement liée à leur teneur en TiO_2 et à leur hydrophilie. Néanmoins, nous n'avons pas noté de sélectivité particulière dans l'élimination des deux polluants étudiés l'EE2 et le DCF. Dans le cas des

membranes vierges, le DCF et l'EE2 sont partiellement éliminés par une simple adsorption à la surface.

Les résultats des tests statiques sous ultrason relatifs à l'évaluation de la solidité de liaison du TiO₂ avec les supports membranaires et les tests de stabilité des performances photocatalytiques et de la perméabilité des membranes à TiO₂ pendant plusieurs cycles d'utilisation ont révélé que la membrane T-PVDF est la plus performante parmi les trois membranes élaborées.

En final, ce travail a prouvé la réussite de l'immobilisation de particules de TiO₂ sur des membranes polymériques avec contrôle de la dispersion et de cristallisation de ces particules par la méthode de traitement hydrothermal. Les bonnes performances manifestées par les membranes développées dans les opérations d'élimination de micropolluants pharmaceutiques à l'état de traces, approuvent l'approfondissement de cette recherche afin d'arriver à une application concrète de ce type de membranes dans des configurations à l'échelle réelle.

Perspectives

Les résultats obtenus de ce travail de thèse approuvent plusieurs perspectives parmi lesquelles :

- L'investigation de la photoactivité des membranes développées sous autres sources d'irradiations lumineuses à savoir celles émettant à d'autres longueurs d'onde du domaine UV et l'irradiation solaire simulée.
- L'étude des performances des membranes développées dans un réacteur membranaire fonctionnant à différents modes.
- L'application des membranes photocatalytiques développées dans l'élimination des polluants métalliques notamment les métaux lourds.
- L'application des membranes photocatalytiques développées dans l'élimination des polluants dans des matrices réelles d'eau usée.
- L'utilisation d'autres types de photocatalyseurs et d'autres supports membranaires afin d'arriver à des performances meilleures et d'élargir le domaine d'application.

Conclusion générale

- La modification chimique des surfaces inertes des membranes pour l'obtention de supports plus résistants aux radiations lumineuses et aux milieux oxydants et d'attribuer à leur surface des groupement fonctionnels qui pourraient mieux favoriser l'attachement du catalyseur au support.

Résumé

La présente thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche du développement et de l'amélioration de procédés destinés au traitement des effluents liquides contenant des polluants émergents récalcitrants. Il s'agit en particulier, de la mise au point d'une nouvelle approche dans la préparation des membranes photocatalytiques innovantes destinées pour la séparation et l'élimination de micropolluants pharmaceutiques. Trois membranes photocatalytiques ont été préparées par immobilisation de particules de TiO_2 sur des supports membranaires à base de trois polymères différents à savoir le polysulfone (PS), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), par hydrolyse directe de l'isopropoxyde de titane (IV) (TTIP) à la surface de ces supports.

Les membranes photocatalytiques élaborées ont été caractérisées par plusieurs techniques physicochimiques. Les résultats de la caractérisation ont révélé une bonne immobilisation physique des nanoparticules de catalyseur sur les différents supports étudiés. Cependant, la quantité fixée diffère selon la nature du support polymère. Le polysulfone est celui qui a immobilisé la quantité la plus élevée qui est de 11% en poids. Ces membranes ont été par la suite appliquées dans des opérations d'élimination simultanée de deux micropolluants pharmaceutiques, le diclofénac (DCF) et le 17α -éthynylestradiol (EE2) se trouvant en mélange dans des solutions aqueuses, par dégradation photocatalytique sous irradiation UV-LED. Les résultats obtenus ont établi de très bonnes performances de ces membranes photocatalytiques avec des rendements d'élimination du DCF et de l'EE2 supérieurs à 90% pour des concentrations initiales de l'ordre du $\mu mol L^{-1}$. Du point de vue de la solidité, de la perméabilité et de la réutilisation, la membrane en PVDF est la plus performante parmi les trois membranes élaborées.

Mots-clés : Membranes photocatalytiques ; Immobilisation ; Dioxyde de titane (TiO_2) ; Polysulfone (PS) ; Polytétrafluoroéthylène (PTFE) ; Polyfluorure de vinylidène (PVDF) ; Traitement des eaux ; Micropolluants pharmaceutiques ; Photodégradation.

Abstract

This thesis deals with the development and improvement of processes for treatment of liquid effluents containing emerging pollutants. It concerns in particular the development of a new approach in the preparation of innovative photocatalytic membranes destined for the separation and elimination of pharmaceutical micropollutants. Three photocatalytic membranes were prepared by immobilization of TiO_2 particles on membrane supports based on three different polymers, namely polysulfone (PS), polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyvinylidene fluoride (PVDF), by direct hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide (TTIP) on the surface of these supports.

The developed photocatalytic membranes were characterized by several physicochemical techniques. The characterization results revealed good physical immobilization of the catalyst nanoparticles on the different studied membranes. However, the quantity of the fixed catalyst differs according to the nature of the polymeric membrane. Polysulfone membrane is the one that immobilized the highest amount of catalyst which is 11 wt.%. These membranes were subsequently applied in a simultaneous removal of two pharmaceutical micropollutants, diclofenac (DCF) and 17α -ethinylestradiol (EE2) from water, by photocatalytic degradation under UV-LED irradiation. The results obtained established very good performance of these photocatalytic membranes with DCF and EE2 removal efficiencies above 90% for initial concentrations in the order of $\mu mol L^{-1}$. In regard to strength, permeability and reusability, PVDF membrane is the most efficient among the three developed membranes.

Keywords: Photocatalytic membranes ; Immobilisation ; Titanium dioxide (TiO_2) ; Polysulfone (PS) ; Polytetrafluoroethylene (PTFE) ; Polyvinylidene fluoride (PVDF) ; Water treatment ; Pharmaceutical micropollutants ; Photodegradation.

المخلص

تتناول هذه الأطروحة تطوير نهج جديد في إعداد أغشية تحفيز ضوئي مبتكرة ومخصصة لفصل وإزالة الملوثات الصيدلانية الدقيقة من الماء. تم تحضير ثلاثة أغشية تحفيز ضوئي عن طريق تثبيت جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم على ثلاث أغشية مكونة من ثلاثة بوليمرات مختلفة، وهي بولي سلفون وبولي تترافلورو إيثيلين وبولي فلوريد فينيلدين وذلك عن طريق التحليل المائي المباشر للتيتانيوم أيزوبروبوكسيد على سطح هذه الأغشية. تمت دراسة أغشية التحفيز الضوئي المطورة باستعمال عدة تقنيات فيزيوكيميائية، ثم بعد ذلك تم تطبيقها في التخلص المتزامن من اثنين من الملوثات الصيدلانية الدقيقة وهما الديكلوفينيك و17- ألفا- إيثينيل إستراديول المتواجدين مع بعض في محلول مائي عن طريق التحلل الضوئي تحت إشعاع. النتائج المتحصلة عليها تثبت أنه تم تثبيت جسيمات على الأغشية البوليمرية بنجاح. تم التخلص من بنجاعة تفوق 90 % مع جميع أغشية التحفيز الضوئي المطورة.

الكلمات المفتاحية : أغشية التحفيز الضوئي ؛ تثبيت ؛ ثاني أكسيد التيتانيوم ؛ بولي إيثيلين تترافلورو ؛ بولي سلفون ؛ بولي فلوريد فينيلدين ؛ معالجة المياه ؛ ملوثات صيدلانية دقيقة ؛ التحلل الضوئي.