



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Génie des procédés de l'environnement**

### Thème

**Couplage de procédés d'oxydation avancée pour la dégradation d'une substance pharmaceutique**

Présenté par

1-BENDAHDHMANE Yousra

2- BENDAHDHMAN Rachida

Soutenu le 18/06/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	ADDOU Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	GHEZZAR R Mouffok	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Co –rapporteur :	SLAMANI Samira	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

# Remerciements

Tout d'abord, on tient à remercier Allah qui nous a donné le courage, la force, la volonté et la conscience afin de réaliser ce travail.

On tient à remercier aussi nos chers parents pour toute l'aide et l'encouragement qu'ils nous ont offert sans aucune condition pendant toute nos années d'études.

On tient à remercier énormément notre encadreur Pr. ABDELMALEK Fatiha directrice du laboratoire S.T.E.V.A pour tous ces précieux conseils et son aide pendant la réalisation de ce travail et pour son accueil dans son laboratoire.

On remercie Monsieur le professeur ADDOU Ahmed pour son aide si précieuse et notre grande gratitude et d'avoir accepté la présidence de notre jury de soutenance.

Nos vifs remerciements au professeur GHEZZAR R Mouffok d'avoir accepté d'examiner notre travail, nous lui exprimons notre profonde reconnaissance.

On remercie aussi madame SLAMANI Samira pour tout le temps qu'elle nous a consacré pour co-encadrer ce travail et pour ces conseils et son aide précieuse.

# Dédicaces

On dédie ce mémoire :

À nos chers parents pour tout le soutien et leurs encouragements et leurs  
sacrifices durant toutes nos années d'études

A nos chers frères et sœurs en leur souhaitant la joie et beaucoup  
de succès

Et à toute la famille « BENDAHMANE »

**Résumé :**

Cette étude porte sur la dégradation photocatalytique du paracétamol(PCM) qui a été choisi comme polluant modèle représentatif des résidus médicamenteux et des polluants émergents.

Différentes méthodologies de traitement ont été suivies : décharge directe, post-décharge, couplages plasma Glidarc-TiO<sub>2</sub>/soleil , photolyse et photocatalyse.

Les résultats montrent qu'une concentration de 200ppm de polluant traitée par plasma Glidarc III seul n'a pas donné les résultats espérés. Il aurait fallu optimiser les paramètres de fonctionnement plasmagènes pour obtenir un traitement efficace, ce qui a été impossible vu le contexte sanitaire de notre pays en cette période de confinement (du 12 mars à ce jour). Le couplage GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil avec une dose de 2 mg/l de TiO<sub>2</sub> a été étudié donnant des taux de dégradation supérieurs à 50%. Ce taux a été amélioré avec une post-décharge de 3 jours et a atteint 61%.

L'étude de l'effet de pH sur la dégradation du PCM a révélé une influence certaine sur le traitement TiO<sub>2</sub>/soleil, de même que l'addition du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Dans les deux cas, nous remarquons l'apparition des sous-produits d'oxydation, ces derniers sont plus notables lors de l'étude de l'effet de pH en présence de peroxyde d'hydrogène.

**The abstract:**

This study concerns the photocatalytic degradation of paracetamol (PCM) which has been chosen as a model pollutant representative of pharmaceutical residues.

To validate our findings, different methodologies were followed: direct discharge, post-discharge, a combination between Glidarc and TiO<sub>2</sub> process, photolysis and photocatalysis.

The results showed that a concentration of 200ppm of paracetamol treated by single GAD didn't give us convincing results like the combination between GAD and TiO<sub>2</sub> (2mg/L of TiO<sub>2</sub>), the degradation rate was more than 50% and after 3 days of post-discharge the degradation rate got up to 61%. We should have optimized operational parameters because of the health context and containment (from 12<sup>th</sup> march to this day).

In our study, the pH has a great influence on the degradation of paracetamol but the use of hydrogen peroxide in the same operating conditions was more effective where we noticed the appearance of by-products. These by-products appeared weakly without hydrogen peroxide.

## تلخيص

هدف هذه الدراسة هو التخلص من البراسيتامول الذي تم أخذه كمثال وإزالته باستخدام تقنية التحفيز الضوئي .  
لقد اتبعنا طرق مختلفة منها: التفريغ المباشر البلازما GAD ، مرحلة ما بعد التفريغ، التحليل و التحفيز الضوئيين، إدماج تقنيتي بلازما والتحفيز الضوئي plasma Glidarc-TiO<sub>2</sub>/soleil.  
تظهر النتائج أن تركيز ppm200 من الباراسيتامول المعالجة بتقنية GAD III فقط لم تعطي نتائج مرضية على عكس الإدماج بين التقنيتين GAD/TiO<sub>2</sub>(تركيز الوسيط 2 مغ/ل ) حيث كانت نسبة التفكك تفوق 50% و بعد ثلاثة أيام من مرحلة ما بعد التفريغ ارتفعت هذه النسبة إلى 61%. فيما يخص درجة الحموضة لم يكن لها تأثير كبير على النتائج على عكس بيروكسيد الهيدروجين الذي اثبت انه أكثر فعالية, حيث أثناء استخدامه ظهرت المنتجات الثانوية التي ظهرت أيضا عند درجات حموضة ولكن جد منخفضة.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>CHAPITRE I : synthèse bibliographique</b> .....	12
INTRODUCTION.....	13
I.1 PARACETAMOL.....	13
a)Introduction.....	13
b) Structure et propriétés physico-chimiques.....	14
I.2 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE POA.....	15
1.2.1 Description du radical hydroxyle OH <sup>•</sup> .....	16
1.2.2 Performances des procédés d'oxydation avancée pour l'élimination du paracétamol	16
I.3 La photocatalyse hétérogène.....	18
I.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	18
I.3.2 Description et caractéristiques du photocatalyseur TiO <sub>2</sub> (dioxyde de titane)	19
I.4 Techniques plasmagènes.....	20
I.4.1. Les grandes familles de plasmas.....	20
I.4.2. L'effluage électrique.....	21
I.4.2.1. La décharge couronne.....	21
I.4.2.2. La décharge à barrière diélectrique DBD.....	22
I.4.2.3 La décharge d'arc rampant (Glidarc ou GAD).....	22
I.4.2.4. Composition chimique d'un plasma.....	23
I.4.3Dispositif plasmagène.....	24
I.5 Conclusion.....	26
<b>CHAPITRE II : Partie expérimentale</b> .....	27
II.1 Matériel et méthodes.....	28
II.1.1 Polluant : Paracétamol.....	28
II.1.2. Photocatalyseur.....	28
II.1.3 Dispositif plasmagène.....	29
II.1.4. Techniques analytiques.....	31
II.1.4.1. Chromatographie liquide haute performance.....	31
II.1.4.2. Analyse spectrophotométrie UV-visible.....	34
II.1.5. Méthodologie.....	37
II.1.5.1 Décharge directe.....	37

II.1.5.2 Post-décharge.....	37
II.1.5.3 Photolyse et photocatalyse .....	37
II.1.5.4 Couplages plasma Glidarc-TiO <sub>2</sub> /soleil .....	38
II.2 Résultats et discussion.....	38
II.2.1 Étude de la dégradation du paracétamol par plasma Glidarc seul	38
II.2.2 Étude de la dégradation du paracétamol par photolyse et photocatalyse.....	41
II.2.2.1 Optimisation de la quantité de TiO <sub>2</sub> (effet de la dose).....	41
II.2.2.2 Étude de la dégradation du paracétamol par photolyse.....	42
II.2.2.3 Étude de la dégradation du paracétamol par couplage GAD/TiO <sub>2</sub> /soleil.....	42
II.2.2.4 Étude de la dégradation du paracétamol par photocatalyse (TiO <sub>2</sub> /soleil).....	44
a- Étude de l'effet du pH.....	44
b- Étude de l'effet du peroxyde d'hydrogène.....	46
Conclusion .....	51

## Liste des abréviations

PCM	Paracétamol
GAD	Glidarc
ANSM	Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé
UV	ultra-violet
POA	procédés d'oxydation avancée
T <sub>g</sub>	température du gaz
T <sub>e</sub>	température des électrons
DBD	décharges à barrière diélectrique
STEVA	Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation
HT	haute pression
OMS	organisation mondiale de la santé
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
ppm	partie par million
NT	naturel
pH <sub>pzc</sub>	le pH de point de charge zéro
t*	temps de décharge
t <sub>TPDR</sub>	temps temporelle de poste décharge
COT	Carbone organique totale



# LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

## LISTE DES FIGURES :

### CHAPITRE I

**Figure I.1** : formule chimique du paracétamol.

**Figure I.2** : le mécanisme de la photolyse hétérogène.

**Figure I.3** : évolution de la température des espèces lourde (Tg) et des électrons (Te) en fonction de la pression.

**Figure I.4** : photographie du génération HT (a), débitmètre (b) et du système électrodes-buses (c).

**Figure I.5** : formule chimique du paracétamol.

### CHAPITRE II

**Figure II.1** : structure chimique du PCM.

**Figure II.2** : schéma du dispositif plasmagène Glidarc III.

**Figure II.3** : schéma du principe de la chromatographie liquide avec détection UV-Visible.

**Figure II.4** : photographie du chromatographe Young Lin (04 compartiments).

**Figure II.5** : courbe d'étalonnage du PCM.

**Figure II.6** : photographie du spectrophotomètre UV-Vis Optizen 3220U

**Figure II.7** : spectre UV-Vis de PCM.

**Figure II.8** : photographie des spectres UV/Vis des solutions PCM traitées par GAD seul.

**Figure II.9** : évolution de la concentration du PCM sous effet de la décharge et de la post-décharge.

**Figure II. 10.** Évolution de la concentration du PCM durant la post-décharge ( $[PCM]_0=200\text{ppm}$ )

**Figure II.11** : photographie des spectres UV/Vis des solutions de PCM traitées par  $TiO_2$ /soleil en présence de différentes concentrations de  $TiO_2$ .

**Figure II.12** : évolution de la concentration du PCM sous l'effet du traitement GAD/ $TiO_2$ /soleil et de la post-décharge.

**Figure II.13** : évolution de la concentration du PCM en fonction du ph sous l'effet du traitement  $TiO_2$ /soleil .

**Figure II .14** Effet du pH initial de la solution sur l'oxydation photocatalytique du paracétamol

**Figure II.15** : évolution de la concentration du PCM en fonction du ph et en présence de  $H_2O_2$ .

**Figure II.16** : chromatogramme HPLC de solution aqueuse

**Figure II .17** : Dégradation photocatalytique du PCM en présence de  $TiO_2$

**Figure II.18** : Dégradation photocatalytique du PCM en présence de  $TiO_2$ tion photocatalytique du PCM en présence de  $TiO_2$  et d'irradiation UV

## **Liste des tableaux :**

### **CHAPITRE I**

**Tableau I.1 :** classification des procédés d'oxydation avancés.

**Tableau I.2 :** traitement du paracétamol par les procédés d'oxydation avancés

**Tableau I.3 :** principaux types de réactions intervenant en phase plasma .

**Tableau I.4 :** paramètres fonctionnels des différentes générations de Glidarc.

### **CHAPITRE II**

**Tableau II.1 :** les propriétés physico-chimique du paracétamol.

**Tableau II.2 :** conditions opératoires pour le suivi du PCM par HPLC.

**Tableau II.3 :** méthodes de séparations des particules de TiO<sub>2</sub>.

**Tableau II.4 :** cinétique d'adsorption du PCM sur le TiO<sub>2</sub>.

**Tableau II.5 :** solution de PCM (200ppm) traitées par GAD seul à pH naturel.

**Tableau II.6 :** air du pic du PCM traité par GAD seul en décharge directe et post-décharge.

**Tableau II.7 :** optimisation de la concentration en TIO<sub>2</sub> par traitement TIO<sub>2</sub>/soleil.

**Tableau II.8 :** valeurs des absorbances des solutions de PCM exposées au soleil.

**Tableau II.9 :** air du pic du PCM traité par GAD/TIO<sub>2</sub>/soleil et soumis à la post-décharge.

**Tableau II.10 :** effet du ph sur le traitement du PCM par TIO<sub>2</sub>/soleil.

**Tableau II.11 :** effet du ph et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le traitement du PCM par TIO<sub>2</sub>/soleil.

**Tableau II.12 :** effet du ph et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le traitement du PCM par TIO<sub>2</sub>/soleil (taux d'élimination).

### **INTRODUCTION GENERALE :**

L'eau est un élément important pour la vie de tous les êtres vivant humains, animaux, et végétaux. Les nouvelles technologies et le développent de la vie quotidienne engendrent une pollution qui affectent la qualité des eaux naturelles.

L'homme et ses activités sont les responsables majeurs de la dégradation physique, chimique et biologique de la qualité de l'eau, cette préoccupation est devenue d'envergure internationale [1]. Cette pollution attaque de façon directe et menace la vie de l'homme et l'environnement. Et parmi ces polluants, on note la pollution pharmaceutique causée par la présence des concentrations différentes des médicaments dans les eaux naturelles.

Parmi les polluants dangereux on trouve les anti-inflammatoires et les analgésiques comme le paracétamol qui est un médicament excessivement consommé dans tout le monde. Des analyses ont montré la présence des traces de ce genre de substance dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaine, ce qui a attiré l'attention des chercheurs pour vite trouver des solutions.

Pour lutter contre ces menaces les scientifiques ont consacré tous leurs efforts pour trouver des techniques afin de minimiser ou éliminer définitivement le risque causé par ces substances.

Parmi les solutions trouvées, les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont dédiés à la dépollution des eaux, tels que l'ozonation, la photocatalyse, le plasma Glidarc...

L'objectif de notre travail est de tester la photocatalyse hétérogène et le plasma Glidarc en utilisant comme polluant, le paracétamol (PCM).

Le travail est divisé en 02 parties :

1. Le premier chapitre a été consacré à une recherche bibliographique sur le paracétamol, le photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) et les procédés d'oxydation avancée, essentiellement, la photocatalyse et le plasma glidarc, avec une attention particulière pour les radicaux hydroxyles.
2. Le deuxième chapitre a été destiné à la partie expérimentale par la présentation dans une première partie des caractéristiques techniques du polluant (PCM), le photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ), les méthodes d'analyses, à savoir, la spectrophotométrie UV/Visible et la chromatographie liquide (HPLC). La deuxième partie a abordé les résultats des traitements par plasma Glidarc, photolyse solaire, photocatalyse ( $\text{TiO}_2$ /soleil) et le couplage des deux POA (GAD/ $\text{TiO}_2$ /soleil). Le mémoire se termine par une conclusion qui résume les résultats trouvés.

## **CHAPITRE I : Synthèse bibliographique**

### **INTRODUCTION :**

Le traitement des eaux usées et déchets des industries est devenue une obligation dans ces dernières années à cause de leur l'effet néfaste sur l'homme et l'environnement. Parmi les industries qui génèrent des polluants dangereux, on distingue l'industrie pharmaceutique. Les polluants de cette industrie ont donné naissance à d'autres maladies qui sont parfois plus dangereuses que les anciennes : certains types de Cancer, asthmes, des nouveaux virus résistants aux antibiotiques, pour cela les industries se trouvent face à l'obligation de traiter leurs eaux usées surtout avant rejet dans les eaux superficielle (mer et océans) [1]. Parmi les polluants émergents largement produit et utilisé, le paracétamol dont l'existence dans les effluents et l'accumulation dans l'environnement devient un sujet de préoccupation [2].

Les méthodes conventionnelles d'élimination deviennent parfois inefficaces face à ces polluants. Pour cela l'homme a développé des technologies efficaces pour l'élimination ou la décomposition totales des polluants organiques en minimisant leur effet sur l'homme et l'environnement.

Parmi les technologies utilisées, on a les procédés d'oxydation avancés POA qui constituent un ensemble méthodes différentes [3-5]. La technologie la plus attrayante et la plus prometteuse semble être la photocatalyse [6]. L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour l'oxydation des polluants organiques et inorganiques dans l'eau et l'air a été intensément étudiée durant ces vingt dernières années [7]. De même que l'idée de combiner les procédés de traitement avec l'objectif de développer une synergie bénéfique pour la dégradation de polluants. Dans notre travail, nous avons tester le couplage photocatalyse avec le traitement par plasma Glidarc.

### **I.1 PARACETAMOL :**

#### **a) Introduction :**

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques en vente libre, présent dans toutes les pharmacies familiales, souvent utilisé en automédication, et à large utilisation pédiatrique. C'est l'antalgique - antipyrétique le plus consommé dans le monde [8].

Son mécanisme d'action dans la douleur et la fièvre est encore mal connu. Il est sûr et efficace dans les conditions normales d'utilisation et il peut être pris par les enfants [9]. Ce que l'on sait moins, c'est que le paracétamol est aussi la première cause de greffe de foie d'origine médicamenteuse. Ce risque est rare, mais il est grave, puisque potentiellement fatal [10].

En raison de l'importance de l'usage de cette molécule, l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) vient de demander aux laboratoires concernés de

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

modifier les boîtes de médicaments contenant du paracétamol pour y faire figurer des messages d'alerte[10]. Un avertissement à destination des patients comme du personnel soignant [10].

En 2018, une étude de l'ANSM rapportait que les ventes de paracétamol seul, dans ses formes pour adultes, avaient augmenté de 140 % entre 2004 et 2015. Les ventes de formes associant du paracétamol à du tramadol ou de la codéine ont aussi augmenté respectivement de 62 % et 42 % sur cette période [10].

Le paracétamol est aussi très prescrit chez les enfants, 20 % des prescriptions concernant les moins de 14 ans. Il est probablement très utilisé dans le traitement de la fièvre occasionnée par les diverses infections infantiles. 78 % de ces prescriptions sont rédigées par des médecins de ville en exercice libéral. Les trois premières spécialités médicales impliquées sont les médecins généralistes (89,5 % des prescriptions), les chirurgiens-dentistes (3 %) et les pédiatres (2,7 %) [10].

### b) Structure et propriétés physico-chimiques :

Le paracétamol a été synthétisé pour la première fois par Morse, en réduisant du para-nitrophénol à l'aide de l'étain en milieu acétique : c'est le N-acétyl-para-nitrophénol.

Chimiquement, il s'agit de l'hydroxy-1-acétamido-4-benzène (abrégié NAPAP) :

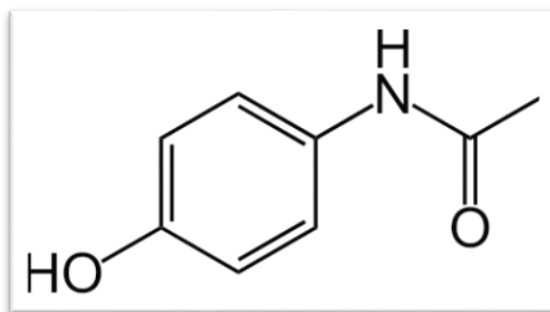


Figure I.1: formule chimique du paracétamol

C'est une molécule appartenant au groupe des anilides, possédant un noyau commun à plusieurs composés à propriétés antipyrétiques et analgésiques.

La molécule est constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para.

Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-paraaminophénol[11].

- Formule brute : C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- Masse molaire : 151,2 g/mol
- Point de fusion : 169°C
- Solubilité :
  - ✓ Eau : assez soluble
  - ✓ Alcool : facilement soluble
  - ✓ Ether et chloroforme : très peu soluble
- Absorption dans l'ultra-violet (UV):
  - Il possède un maximum d'absorption dans l'U.V (éthanol) à 240 nm[12].
- Stabilité et conditions de dégradation [12]:

La stabilité d'un médicament peut être définie comme son aptitude à conserver ses propriétés chimiques, physiques, microbiologiques et biopharmaceutiques dans les limites spécifiées pendant toute sa durée de validité et pendant son utilisation par le patient.

Le paracétamol est peu liposoluble et reste stable, en solution aqueuse et à l'état sec (sauf en milieu très alcalin), pendant 5 ans dans les conditions normales de stockage, (15°C à 25°C) à l'abri de la lumière.

C'est un acide faible par sa fonction phénol qui lui confère un pKa de 9,5 à 25°C ; ainsi, le paracétamol se retrouve sous sa forme ionisée dans l'estomac et l'intestin grêle ce qui facilitera son absorption à ce niveau.

### **I.2 PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE POA :**

Les procédés d'oxydation avancée ont eu beaucoup d'attention dans la recherche et le développement des traitements des eaux usées dans les dernières décennies. Ces procédés ont été appliqués avec succès pour l'élimination ou la dégradation des polluants toxiques ou utilisés comme prétraitement de polluants pour les rendre biodégradables qui seront ensuite traités par des méthodes biologiques conventionnelles [13].

L'efficacité des POA dépend de la génération des radicaux libres, dont le plus important c'est l'hydroxyde radical  $\text{OH}^\bullet$ [14]. Les radicaux libres sont des atomes ou molécules qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés [15], tels que le radical superoxyde ( $\text{O}_2^\bullet$ ), le radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ), et le radical alcoxyle  $\text{R-O}^\bullet$ [16].

Ils existent plusieurs types de POA :

- les POA photochimiques : UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , photo-Fenton, photocatalyse hétérogène, sonophotocatalyse, Photolyse de l'eau.

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- Les POA non photochimiques : peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ ), Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), sonochimie, Radiolyse, «électro-Fenton, Oxydation électrochimique.

Classification des procédés d'oxydation avancée [17] :

**Tableau I.1** : classification des procédés d'oxydation avancée

$H_2O_2 / Fe^{3+}$	Fenton
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) UV$	Photo-fenton(photo catalyse homogène)
$TiO_2 / UV$	Photocatalyse hétérogène
$O_3 / UV$	Oxydation UV
$H_2O_2 / UV$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons)

### 1.2.1 Description du radical hydroxyle $OH^\bullet$ :

Les radicaux  $OH^\bullet$ , sont des oxydants forts ayant un potentiel d'oxydation de 2,8 V [18], supérieur à ceux des oxydants traditionnels qui sont le chlore, l'oxygène atomique, l'ozone( $O_3$ ). Ces radicaux sont très réactifs et non sélectifs, ils peuvent minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques présents en surface du  $TiO_2$  [19]. Ils jouent généralement le rôle le plus important dans les réactions de photocatalyse sur  $TiO_2$ .

Parmi ces techniques on a la photocatalyse hétérogène avec le Dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) comme catalyseur destinée à l'élimination des micropolluants présents dans l'eau.

### 1.2.2 Performances des procédés d'oxydation avancée pour l'élimination du paracétamol

Le tableau I. 2 indique les performances de différents POA pour l'élimination du paracétamol à des concentrations différentes. Ce sont essentiellement des procédés catalytiques (voire photocatalytiques) qui ont donné les meilleurs résultats.



## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

**Tableau I.2:** traitement du paracétamol par les procédés d'oxydation avancée

POA Catalyseur	PCM	Conditions optimales	observations
TiO <sub>2</sub> /UV [20]	25mg/l	[TiO <sub>2</sub> ]=3g/l	<ul style="list-style-type: none"> <li>une dégradation plus élevée en présence du photo-catalyseur qu'à la photolyse, avec amélioration de la dégradation en utilisant TiO<sub>2</sub>-G.</li> </ul>
TiO <sub>2</sub> -G/UV[20]	25mg/l	TiO <sub>2</sub> -G : 10g de Grafite [TiO <sub>2</sub> -10G]= 3g/l	<ul style="list-style-type: none"> <li>La dégradation augmente avec la quantité de graphite jusqu'à 0.026% en poids</li> <li>élimination plus élevée du COT (0.026% )</li> </ul>
AgTiO <sub>2</sub> /UV[21]	20mg/l	[AgTiO <sub>2</sub> ]= 0.4g/l pH= 6.3 intensité de lumière= 50mW/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>pH= 6.3 : élimination par élevée.</li> </ul>
AuTiO <sub>2</sub> /UV[21]	20mg/l	[AuTiO <sub>2</sub> ]=0.4g/l pH= 6.3 intensité de lumière= 50mW/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>pH= 4.2 : élimination élevée (la formation accrue du O<sub>2</sub><sup>*-</sup> et formation ultérieure de OH<sup>*</sup>).</li> <li></li> </ul>
PtTiO <sub>2</sub> /UV[21]	20mg/l	[PtTiO <sub>2</sub> ]= 0.4g/l pH= 6.3 Intensité de lumière= 50mW/cm <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La dégradation la plus élevée, donc probablement le Pt et le site piège le plus efficace par rapport au Ag et Au.</li> <li>pH= 4.2 : élimination élevée par (la formation accrue du O<sub>2</sub><sup>*-</sup> et formation ultérieure de OH<sup>*</sup>).</li> <li></li> </ul>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV [22]	50mg/l	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0.05M T=22±2°C irradiation : 4800μW/cm <sup>2</sup> d'intensité de courant =100A/m <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dégradation du PCM s'est achevé après 2h dans toutes les conditions mais elle n'a pas été affectée par les conditions de pH.</li> <li>possibilité de dégradation complète au bout de 2h</li> <li>L'augmentation d'intensité de courant donne une grande production d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donc grande quantité d'OH<sup>*</sup></li> </ul>
O <sub>3</sub> /UV [22]	50mg/l	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 0.05M QO <sub>3</sub> = 260mg O <sub>3</sub> /Lh T=22±2°C	<p><b>Effet de pH :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Après 3h la minéralisation atteint 50% pour les 2 valeurs de pH (3 et 10)</li> <li>Aucune modification n'a été observée après modification du pH</li> </ul> <p>Effet d'intensité des UV :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>A 4800*W/cm<sup>2</sup> a pH libre (minéralisation) : 71% après 1h et 88% après 2h</li> <li>la minéralisation est devenue inférieure a 35% après 2h de traitement dans tous les testes</li> </ul>

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<p>Plasmas non thermique [23]</p>	<p>C=25mg/l V=40ml</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Débit d'air=100scm</li> <li>• pH=6.2</li> <li>• Conductivité=4.9<math>\mu</math>s/cm<sup>-1</sup></li> <li>• Distance electrode-surface du liquide=5nm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une dégradation durant le traitement .</li> <li>• Plusieurs produits sont générés dans la region à 200-220nm(nitrite ;nitrate)</li> <li>• Taux de conversion 60 % pour 60min de traitement et meilleur rendement energetique 3g.KW.h<sup>-1</sup> au debut du traitement .</li> <li>• Par HRMS :taux de conversion 73.5% et rendement energetique 6.5g.KW.h<sup>-1</sup>.</li> <li>• Produit de degradation(HPLC) :             <ol style="list-style-type: none"> <li>1. C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=0.578)</li> <li>2. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=0.95)</li> <li>3. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=1.39)</li> <li>4. C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=1.67)</li> <li>5. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=2.65)</li> <li>6. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=3.057)</li> <li>7. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>6</sub><sup>+</sup>(t<sub>R</sub>=3.684)</li> <li>8. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>"PCM"(t<sub>R</sub>=4.14)</li> </ol> </li> <li>• COT: 5% de minéralisation apres 60min avec une puissance de 0.3W</li> </ul>
<p>TiO<sub>2</sub>/UV [24]</p>	<p>20mg/l</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH=6.5</li> <li>• 100mg de nanotubes de TiO<sub>2</sub></li> <li>• 254nm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 99% de dégradation après 100min d'exposition.</li> <li>• Détection de sous-produits non organique par HPLC</li> </ul>

### I.3 La photocatalyse hétérogène :

#### I.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène :

Les procédés d'oxydation avancés (POA) représentent une technologie optimiste pour l'élimination des polluants organiques difficile à dégradés dans les eaux polluées, l'une des principales technologies POA efficaces pour dégrader ces matières organiques dangereuses est la photocatalyse [25].

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite, qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [26]. Donc des trous sont créés dans la bande de valence avec des systèmes oxydoréducteurs.

Le schéma réactionnel général est un processus en 7 étapes :

1. Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide à la surface du grain de catalyseur : *diffusion externe* ;
2. Migration diffusionnelle des réactifs dans les pores du grain : *diffusion interne* ;
3. Adsorption des réactifs ;

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

4. Réaction de surface ou *superficielle* ;
5. Désorption des produits de réaction ;
6. Diffusion interne des produits ;
7. Diffusion externe des produits.

Les photocatalyseurs les plus employés ont une large bande interdite tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,

Parmi les caractéristiques du photocatalyseurs : il doit être photoactif, et il s'excite en présence de la lumière et des UV, non toxique et peu couteux.

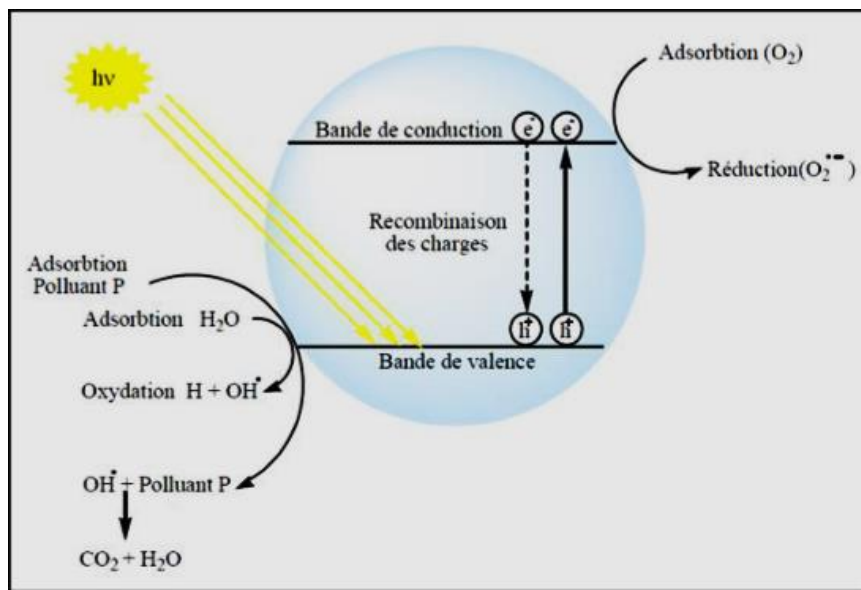


Figure I.2 : le mécanisme de la photocatalyse hétérogène.

### I.3.2 Description et caractéristiques du photocatalyseur $\text{TiO}_2$ (dioxyde de titane) :

Les oxydes de métaux de transition,  $\text{TiO}_2$ , sont considérés comme les meilleurs semi-conducteurs photocatalyseurs en raison de leur faible coût, de leur non-toxicité, de leur stabilité physique et chimique, de leur respect de l'environnement, de leur activité photocatalytique élevée et de leurs propriétés électroniques exceptionnelles, la nanostructure du  $\text{TiO}_2$  avec sa taille et les différentes structures cristallines représentent des propriétés catalytiques excellentes[27].Le principal inconvénient de sa séparation de la solution à la fin du traitement [28].

#### ➤ Structure cristalline du $\text{TiO}_2$ :

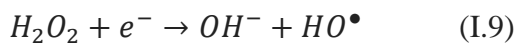
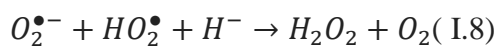
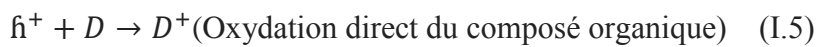
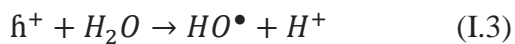
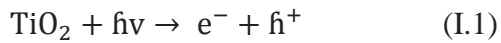
Le  $\text{TiO}_2$  existe sous formes de trois cristallographiques : anatase, rutile et brookite. Les deux formes cristallines, l'anatase et le rutile, sont communément utilisées en photocatalyse : l'anatase montrant une plus grande activité photocatalytique pour la plupart des réactions [29].

#### ➤ Rôle et comportement du $\text{TiO}_2$ dans la photocatalyse:

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les espèces hautement réactives ( $e^-$  « électrons de la bande de valence » et  $h^+$  « trous positifs ») aide à lancer les réactions d'oxydation et de réduction sur la surface du  $TiO_2$ , les polluants organiques (D) sont oxydés directement par les trous positifs, dans une solution aqueuse, les  $h^+$  réagissent avec les molécules d'eau ( $OH^-$ ) pour donner les hydroxydes radicales ( $HO^\bullet$ ). L'oxygène est barboté dans le mélange pour éviter la recombinaison [30].

Les équations décrivant le phénomène : [30]

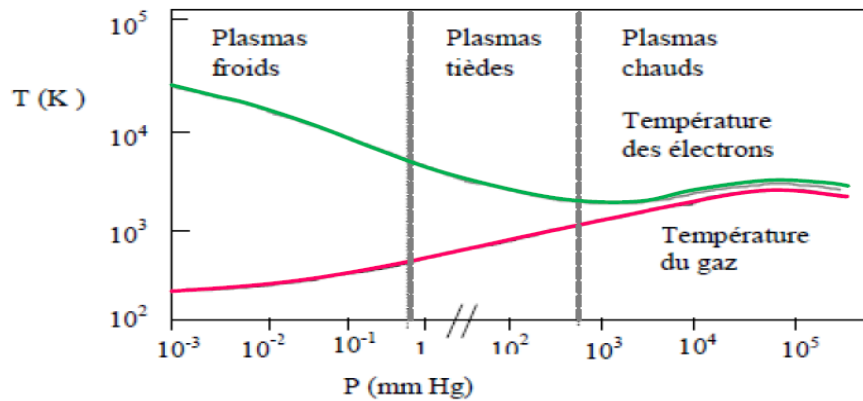


### I.4 Techniques plasmagènes

Considéré comme le quatrième état de la matière et est électriquement neutre, le plasma représente un milieu ionisé qui résulte de la circulation d'un gaz entre au moins deux électrodes reliées à une source d'énergie haute tension. Cette énergie pouvant provenir d'un bombardement électronique, d'un rayonnement, d'un champ magnétique, d'une énergie thermique ou ultrasonique, d'une onde de choc et aussi d'une décharge électrique donne naissance à un milieu composé d'électrons libre, des ions, des photons et des particules atomiques ou molécules diversement excitées et neutres [31]. Le procédé plasmagène génère en fonction du gaz vecteur une diversité d'oxydants très réactifs ; par exemple en plasma d'air humide les radicaux tels que ( $^{\bullet}OH$ ,  $^{\bullet}O$ ,  $HO_2^{\bullet}$  et  $NO^{\bullet}$ ) et les espèces réactives stables telles que ( $O_3$ ,  $H_2O_2$  et les  $NO_x$ ) sont des espèces majoritairement rencontrées. L'oxydation des polluants en procédé plasma peut se faire en phase liquide, phase solide, phase gazeuse ou en milieu diphasique, mais aussi son application à l'échelle industrielle reste un défi [31].

#### I.4.1. Les grandes familles de plasmas

La figure 3 [31] montre les deux grands types de plasmas : le plasma chaud ou thermique et le plasma froid ou non thermique.



**Figure I. 3** : évolution de la température des espèces lourdes ( $T_g$ ) et des électrons ( $T_e$ ) en fonction de la pression

Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu appelé parfois plasma « tiède » obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites [32].

On distingue deux types de température en procédé plasma :

- La température du gaz  $T_g$  obtenue à partir des énergies cinétiques moyennes des particules lourdes ;
- La température des électrons  $T_e$  obtenue à partir des énergies cinétiques des électrons.

Les plasmas tièdes situés entre les plasmas chauds et les plasmas froids sont obtenus par effluage électrique. Cette catégorie de plasmas regroupe quelques techniques fortement intéressantes pour le traitement de surface et des eaux.

#### **I.4.2. L'effluage électrique**

L'effluage électrique développe une décharge électrique qui génère un plasma à pression atmosphérique, tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante. C'est un plasma qui est qualifié de plasma tiède chez certains chercheurs car il rappelle à la fois le plasma thermique et le plasma froid [31]. Utilisation de ce type de plasma se fait pour les réactions chimiques telles que l'oxydation, l'acidification et la complexation, ainsi que dans la dépollution, les traitements de surfaces métalliques (couches minces, revêtement contre la corrosion).

##### **I.4.2.1. La décharge couronne**

Etudiée depuis fort longtemps, la décharge couronne est un moyen d'effluage qui s'obtient en appliquant une d.d.p convenable entre deux conducteurs dont les rayons de courbure respectifs sont très différents (pointe-plan, pointe- cône, fil-tube). Les phénomènes intervenants dans cette décharge dépendent de la polarité de l'électrode de plus faible rayon de

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

courbure. La décharge couronne comprend deux zones distinctes : la zone d'ionisation lumineuse localisée autour de l'électrode de plus faible rayon de courbure et la zone de diffusion où les ions se déplacent le long des lignes de champ. Cette décharge présente un champ d'applications variées du fait de sa facilité d'obtention [31].

### **I.4.2.2. La décharge à barrière diélectrique DBD**

Les décharges à barrière diélectrique DBD se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes.

La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc lors de l'établissement de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation de charges sur le matériau isolant. Ces charges, de même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge. Lorsque l'on travaille avec de telles décharges, il est impératif qu'elles soient alimentées par une tension alternative. Les décharges fonctionnant en présence d'un diélectrique s'allument lorsque le potentiel appliqué est supérieur à la tension de claquage du gaz, le courant qui traverse l'espace inter-électrode n'est plus uniquement que du courant capacitif et la décharge se propage à travers l'espace inter-électrode sous la forme de micro décharges ou filaments [31].

### **I.4.2.3 La décharge d'arc rampant (Glidarc ou GAD)**

La décharge d'arc rampant ou GAD s'obtient en appliquant une différence de potentiel (d.d.p) élevée, alternative ou continue entre deux électrodes divergentes et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz [3]. Un arc électrique s'amorce au minimum d'écartement des électrodes rampe le long de ces dernières, en produit un panache de plasma tiède.

Le tableau I.3 présente différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma et peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres [31].

**Tableau I.3** : principaux types de réactions intervenant en phase plasma

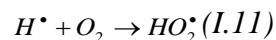
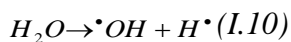
<b>Excitation</b>	par particule lourde par photon par électron par transfert	$A + B \rightarrow A^* + B$ $A + h\nu \rightarrow A^*$ $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$ $A + B^* \rightarrow A^* + B$
<b>Déexcitation</b>		$A^* \rightarrow A + h\nu$
<b>Ionisation</b>	par particule lourde par photon par attachement	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$ $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$ $A + e^- \rightarrow A^-$
<b>Transfert de charge</b>		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
<b>Dissociation</b>	par photon par électron par transfert	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$ $A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$ $A_2 + B \rightarrow A + A + B$
<b>Recombinaison</b>	entre atomes électron/ion ion/ion entre radicaux ion/molécule	$B + A + A \rightarrow B + A_2$ $e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$ $A^- + B^+ \rightarrow AB$ $R^* + H^* \rightarrow RH$ $A^+ + B \rightarrow AB^+$ Polymérisation

#### I.4.2.4. Composition chimique d'un plasma

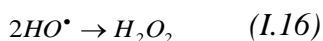
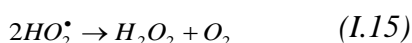
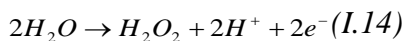
Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma.

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, la décharge dans  $N_2$ ,  $O_2$  et de  $H_2O$  conduit à la production des espèces telles que les radicaux  $\cdot OH$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ,  $NO^{\cdot}$ , et  $O_3$ ,  $NO$ [21]. Plusieurs réactions (collision, transformation, addition...) peuvent survenir.

➤ **Formation de radical  $\cdot OH$  et  $HO_2^{\cdot}$**

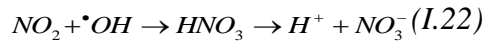
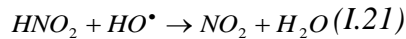
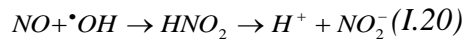
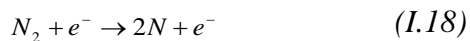


➤ **Formation de  $H_2O_2$**



➤ **Formation des acides nitrés et  $NO_x$**

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



### I.4.3 Dispositif plasmagène

Nous avons utilisé pour le traitement des solutions de polluants un dispositif plasmagène (figure I. 4) qu'on appelle GLIDARC dont il existe plusieurs générations au laboratoire STEVA avec les caractéristiques résumées dans le tableau I.4. Ils sont tous constitués principalement de générateur haute tension (10 kV), compresseur d'air, de deux électrodes et d'un débitmètre (figure I. 4 : a, b, c).



Figure I. 4 : photographie du générateur HT (a), débitmètre (b) et du système électrodes-buse (c)

#### *Principe*

L'air humide est injecté dans un réacteur grâce à une buse autour de laquelle sont disposées deux électrodes (figure I. 4) en aluminium de forme semi-elliptique. L'ensemble (électrodes et buse) est fixé sur un support isolant et le dispositif fonctionne à la pression atmosphérique.

Sous l'effet du flux gazeux, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors et le processus est reproduit. Le panache du plasma lèche la surface liquide, les entités réactives portées par le plasma réagissent à l'interface plasma-solution pour y former des produits de réaction. Des réactions dues aux pouvoirs acido-basiques et oxydoréducteur du plasma-Glidarc.

**Tableau I.4:** paramètres fonctionnels des différentes générations de glidarc



## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Paramètres fonctionnels	Décharge glissante GAD		
	GAD I	GAD II	GAD- FF
Diamètre de la buse $\phi$ (mm)	2	1	1
Distance inter électrodes (mm)	3	3	3
Distance électrode-film d (cm)	5	5	5.5
Débit de l'air humide Q (L h <sup>-1</sup> )	975	700-900	700
Vitesse de recirculation $\omega$ (L h <sup>-1</sup> )	0	0	1
Épaisseur de la couche limite $\delta$ (mm)	40	40	2
Volume à traiter (mL)	125	180-300	Illimité
Circuit électrique	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA
Nature du réacteur	Pyrex glass. Open device	Pyrex. Glass Closed device	Steel plate
Disposition de la décharge	Vertical	Vertical	Horizontal
Nature de l'écoulement	Stationnaire	Stationnaire	Dynamique
Angle d'inclinaison de la plaque (degrés)	-	-	45
Largeur du canal (mm)	-	-	3
Réfrigération	Avec	Avec	Sans
Forme du liquide à traiter	Cylindrical	Cylindrical	Falling Film

### I.5 Conclusion

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique qui dans un premier temps présente le paracétamol et met en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées chargées par ce polluant émergent. Le paracétamol est le médicament anti-inflammatoire le plus consommé dans le monde et malgré sa bonne biodégradabilité il est détecté dans les eaux en concentrations élevées par rapport aux autres polluants pharmaceutiques, d'où la nécessité de développer des techniques de traitement plus puissantes pour l'éliminer. Les procédés d'oxydation avancée ont été abordés particulièrement la photocatalyse et le plasma Glidarc. Les POA semblent répondre aux critères de dépollution grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les micropolluants. Ce chapitre comporte également des notions sur les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ).

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons choisi parmi les POA : l'oxydation photocatalytique par  $\text{TiO}_2$ /soleil et le plasma non thermique de type Glidarc.

## **CHAPITRE II : partie expérimentale**

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre est réparti en deux parties. La première partie « matériel et méthodes » présente le polluant étudié, les réactifs, le dispositif expérimental qui a été employé pour certains traitements, les techniques analytiques utilisées et la méthodologie suivie. La deuxième partie a été consacrée aux résultats et discussion.

### II.1 Matériel et méthodes

#### II.1.1 Polluant : Paracétamol

Chimiquement le paracétamol est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-acétamidobenzène (figure II.1). On retrouve dans la littérature les synonymes suivants: N-acétyl-p-aminophénol (NAPAP ou APAP), acétamidophénol, acétylaminophénol, p-hydroxyacétanilide, 4-hydroxy acétanilide [1-3].

Dénomination de l'OMS (DCI) : Paracétamol.

Dénomination employée aux États-Unis : acétaminophen

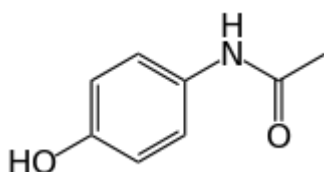


Figure II.1 : structure chimique du paracétamol

Le paracétamol est utilisé pour ses propriétés analgésiques-antipyrétiques, sa concentration dans de l'eau et les eaux usées augmentent en raison d'une forte utilisation et production.

Tableau II.1 : les propriétés physico-chimique du paracétamol

Formule brute	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Masse molaire	151,16 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	1,293 à 21°C
pka	9,5
Solubilité	14 g.L <sup>-1</sup>
T° fusion	169°C

#### II.1.2. Photocatalyseur

Le photocatalyseur est le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>-Degussa P25 (80 % anatase, 20% rutile, 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, diamètre moyen des particules 20 nm, non poreux, son point de Zéro Charge, pHZPC=6,6). Le TiO<sub>2</sub> P25 est le plus utilisé en photocatalyse expérimentale.

### II.1.3 Dispositif plasmagène [4]:

Pour le traitement du paracétamol (PCM), nous avons utilisé un dispositif plasmagène de troisième génération : GLIDARC III.

Le Glidarc III (Figure II.2) a été développée par Ghezzar et al [4] pour traiter les liquides à l'état film et en régime d'écoulement continu et en système de boucles : la cellule en verre des dispositifs plasmagènes classiques a été remplacée par une plaque inoxydable sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif c'est-à-dire le cœur du réacteur. Elle a la particularité d'être inclinée selon des angles différents allant de 0 à 90°. Le liquide à traiter est puisé à partir d'un réservoir grâce à une pompe péristaltique.

Le 'glidarc' III a été optimisé en variant des paramètres, soient : largeur du canal, vitesse de circulation de la pompe et angle d'inclinaison de la plaque.

Les composantes intrinsèques du Glidarc dans ses différentes configurations sont :

➤ **Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène ( $\emptyset$ )**

La buse est en relation directe avec le flux de jet du gaz plasmagène. Plus il est étroit, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible à traiter. Dans toutes les générations du 'Glidarc'  $\emptyset = 1$  mm.

➤ **Distance inter électrodes (e)**

Selon la distance entre les électrodes, le volume du panache plasmagène est plus ou moins important. Ainsi, un écartement (e) de 3mm, conduit à un volume considérable. Par contre, e = 5 mm constitue la distance maximale à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint.

➤ **Gaz plasmagène**

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Dans ce travail, l'air saturé en eau a été retenu comme gaz plasmagène pour minimiser le coût de traitement et pour générer les espèces  $\cdot\text{NO}$  et  $\cdot\text{OH}$ .

➤ **Distance électrode-surface du liquide**

Le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour assurer un écoulement régulier du film à l'intérieur de la rainure et éviter sa rupture. Dans ce nouveau réacteur, (d) a été fixée à 5.5 cm, cette valeur est 'suffisante' et 'nécessaire' pour avoir une meilleure

diffusion des espèces plasmagènes et permettre un écoulement homogène tout au long de la plaque de circulation.

### ➤ **Débit du gaz plasmagène (Q)**

Lorsque le débit se situe dans l'intervalle (700, 900) L h<sup>-1</sup>, le panache plasmagène est rose, couleur caractéristique d'un plasma d'oxygène et les espèces plasmagènes migrent rapidement vers la cible à traiter. Au-dessous de cet intervalle, soit à 360 L h<sup>-1</sup>, ce panache devient jaune pâle, couleur caractéristique d'un plasma d'azote et par conséquent, les entités actives diffusent lentement. Par contre, un débit élevé, 700-900L.h<sup>-1</sup>, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène.

La conception du Glidarc III pour le traitement des films liquides a nécessité l'ajout des composants suivant :

### ➤ **Plaque d'écoulement ( $\Delta$ , $\alpha$ )**

La circulation du film liquide est effectuée sur une plaque fabriquée en acier inoxydable, dont les dimensions sont ( $L = 300$  mm,  $\ell = 150$  mm,  $p = 5$  mm).

Elle est le siège même de l'interaction plasma-film. Comme le montre la figure II.2, elle comporte trois canaux de longueurs identiques  $L = 300$  mm et de profondeurs égales  $\Lambda = 1$  mm mais de largeurs différentes soient  $\Delta = 1, 2$  et  $3$  mm. Le canal assure un écoulement homogène, régulier et orienté du film liquide. Cette plaque peut être inclinée avec différents angles  $\alpha$  tel que  $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ .

### ➤ **Pompe péristaltique ( $\omega$ )**

La pompe assure la continuité de l'écoulement du liquide à traiter tout au long de la rainure. La vitesse de circulation ( $\omega$ ) peut être commandée et ajustée selon l'échelle du dispositif et la stratégie du traitement.

### ➤ **Réservoir (V)**

Le liquide à traiter est emmagasiné dans un réservoir de capacités volumiques variable, voire illimité.

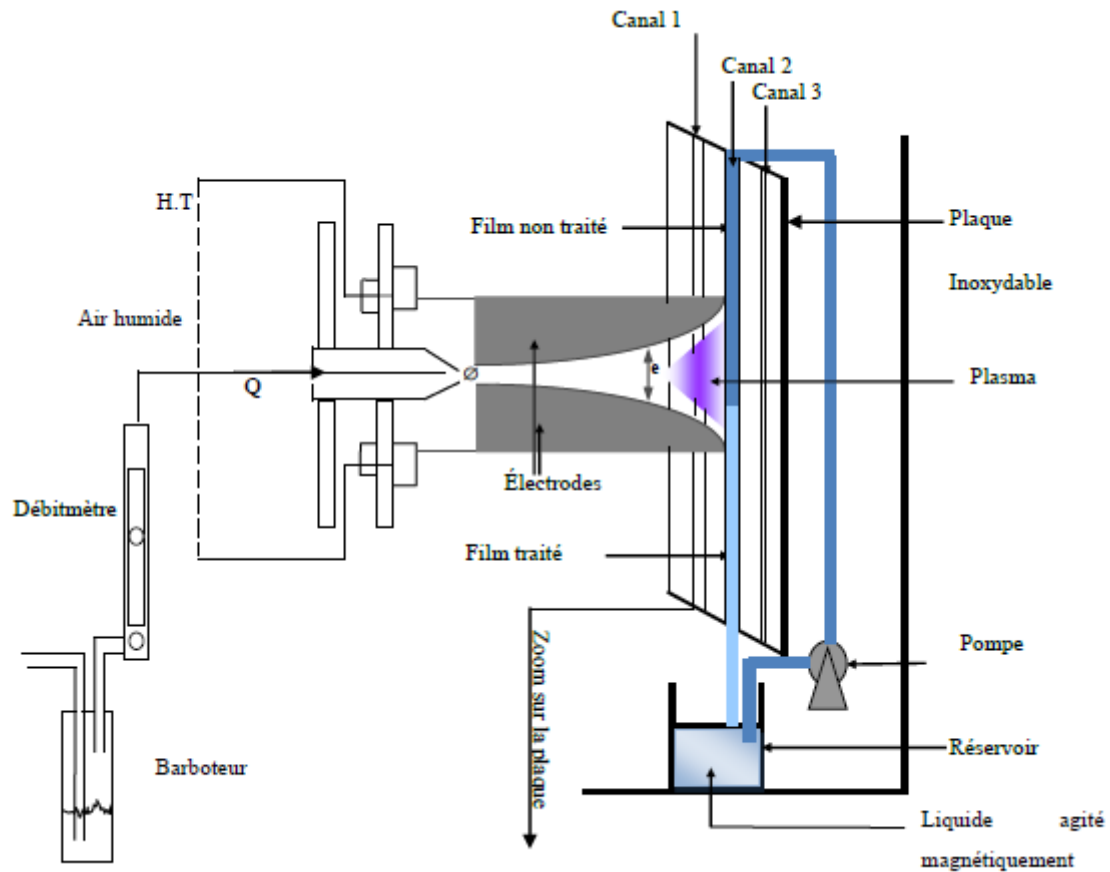


Figure II.2: Schéma du dispositif plasmagène Glidarc III.

## II.1.4. Techniques analytiques

### II.1.4.1. Chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène. La HPLC permet d'analyser qualitativement et quantitativement et aussi de façon précise un grand nombre de composés présents dans un liquide. C'est une méthode d'analyse très performante et est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. Cette technique présente un champ d'application vaste dans le domaine de la chimie, la biochimie, l'environnement, l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, et aussi nécessite un échantillon soluble dans la phase mobile.

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants appelé aussi *phase mobile* ou *éluant* parcourt une colonne contenant des particules poreuses (colonne remplie). Cette phase solide est appelée *phase stationnaire*.

La figure II.3 représente un montage de l'appareil HPLC

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

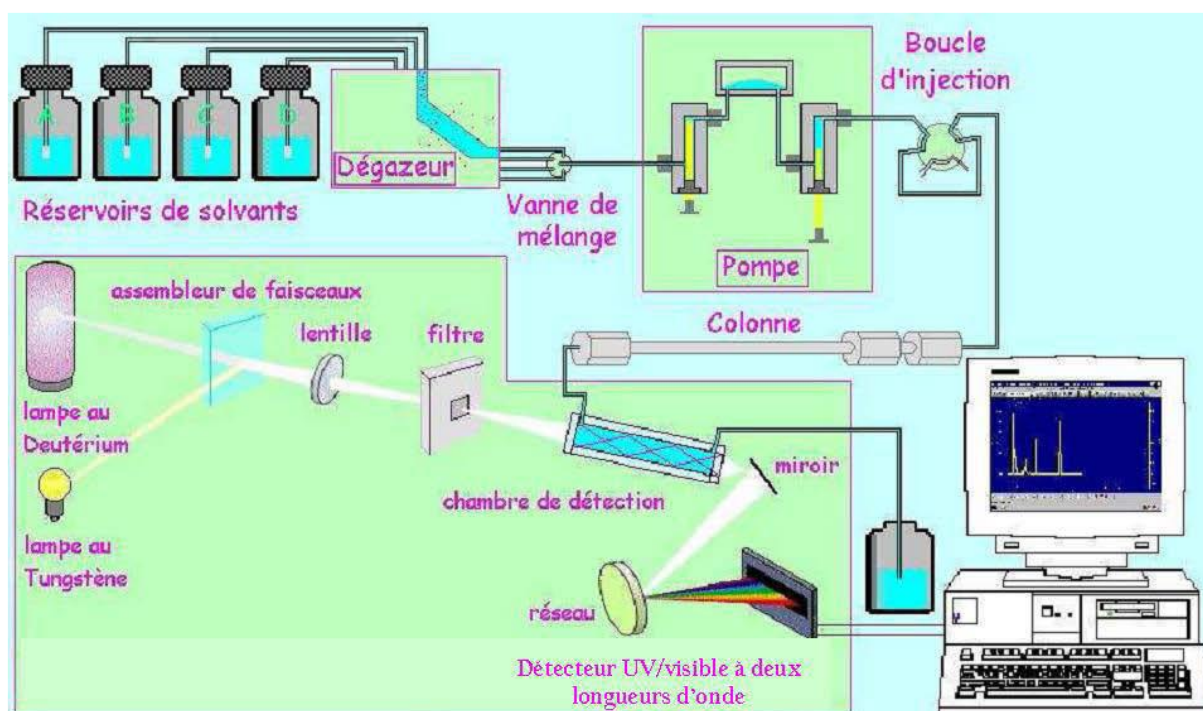


Figure II. 3 : schéma de principe de la chromatographie liquide avec détection UV-visible.



Figure II. 4 : photographie du chromatographe Young Lin (04 compartiments)

Dans ce travail nous avons utilisé une chaîne chromatographique HPLC System YOUNG LIN composée des éléments suivants :



## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

- Dégazeur (compartiment 01)
- Pompe d'injection : pompe quaternaire haute pression (compartiment 02) pouvant travailler avec 4 solvants, soit :
  - ✓ En mode **isocratique**, c'est-à-dire la composition constante de la phase mobile (éluant) tout au long de l'analyse et que ce mode permet de séparer le paracétamol des intermédiaires d'oxydation (pas de co-élution pour ce pic)
  - ✓ En mode **gradient** c'est-à-dire avec une variation de concentration des constituants de la phase mobile
- Colonne chromatographique : colonne C18 (4,5x250, 5µm) dotée de précolonne (compartiment 03)
- Compartiment de thermostatisation (dans notre étude, la température de travail a été fixée à 35°C)
- Vanne d'injection manuelle avec boucles
- Détecteur à Barrettede Diode (multi longueur d'onde-compartiment 04)

En fin l'acquisition et le traitement des chromatogrammes sont réalisées à l'aide du logiciel CLARITY

Les analyses ont été réalisées dans les conditions indiquées dans le tableau II.2. Comme phase mobile, nous avons utilisé de l'eau ultra pure dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile.

**Tableau II. 2** : conditions opératoires pour le suivi du paracétamol par HPLC.

Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure / Acétonitrile (60/40)
Méthode d'élution utilisée	Isocratique
Débit d'éluant	1 mL.mn <sup>-1</sup>
Longueur d'onde utilisée pour la détection du paracétamol	243 nm
Durée de la méthode	15 mn
Temps de rétention du paracétamol	3 mn

### ▪ Courbe d'étalonnage

La concentration en paracétamol est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en PCM.

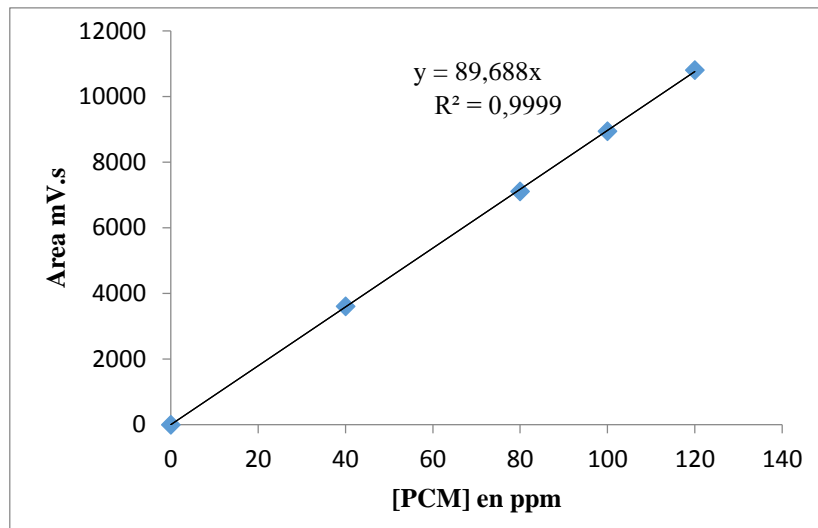


Figure II. 5 : courbe d'étalonnage du paracetamol

▪ **Calcul du taux d'élimination du PCM**

Le pourcentage de dégradation des polluants PCM est donné par la relation suivante :

$$\text{élimination}\% = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100$$

Où  $C_i$  et  $C_f$  sont respectivement les valeurs de concentration du PCM avant et après le traitement.

**II.1.4.2. Analyse spectrophotométrie UV-visible**

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative dont le but est de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Selon les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER LAMBER, plus cette substance est concentrée, plus elle absorbe la lumière.

➤ **Principe**

Lorsqu'une lumière traverse un milieu homogène, l'énergie absorbée par ce dernier provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. L'énergie est utilisée par un ou plusieurs électrons pour passer du niveau de faible énergie à un niveau de plus haute énergie. Cette transition a lieu dans le domaine de l'ultra-violet (200 à 350 nm) et le domaine de visible (350 à 800 nm). La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique. L'intensité des radiations transmises est donnée par **la loi de Beer**

**Lambert :**  $A = \log(I_0 / I) = \epsilon.l.C$

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Avec : **A** : absorbance;  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ; **C** : concentration de l'échantillon ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) et **I** : épaisseur de la cuve (cm).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV-visible 'OPTIZEN 3220U' équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 mm. L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel « OPTIZEN VIEW ».

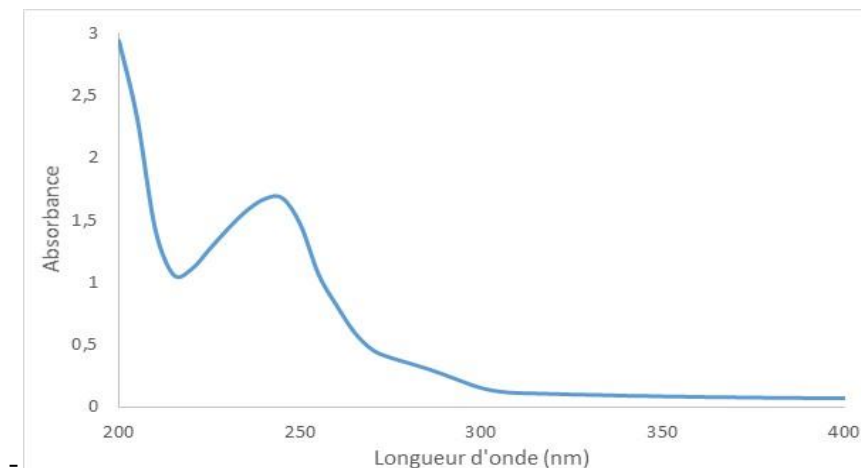


Figure II.6 : photographie du spectrophotomètre UV-Visible Optizen 3220U

### ➤ Choix de longueurs d'onde pour l'analyse chromatographique

L'analyse chromatographique utilisée dans notre travail repose sur une détection UV-visible. Ce qui nécessite de connaître la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du composé détecté.

La figure II. 7 montre le spectre UV-visible du paracétamol, nous avons relevé la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et qui est de 243 nm. En se basant sur le spectre UV/Vis, d'autres longueurs d'onde ont été sélectionnées (245, 254, 270 et 275 nm) pour travailler sur plusieurs canaux de détection disponibles sur l'appareil de chromatographie.



**Figure II. 7 :** spectres UV-visible du le paracétamol

➤ **Méthode de séparation des particules de TiO<sub>2</sub> des solutions de PCM**

La photocatalyse par mise en suspension aqueuse du TiO<sub>2</sub> nécessite de mettre en place un système de filtration efficace. Autrement, les analyses sont perturbées par une augmentation de l'absorbance en spectrophotométrie et par altération de la phase stationnaire de la colonne en chromatographie. Dans ce contexte, nous avons testé plusieurs méthodes de séparation utilisant la centrifugation et la microfiltration (tableau II.3).

A des échantillons de solution de PCM à 200 ppm, de pH initial 6,24, nous avons ajouté du TiO<sub>2</sub> à une concentration de 1,5 g/l. La mesure de l'absorbance à 243 nm des échantillons a permis d'opter pour deux centrifugations à 7000 tours par minute (trs/mn) durant 3 mn. l'avantage de cette stratégie est le gain de temps.

**Tableau II. 3:** méthodes de séparation des particules de TiO<sub>2</sub>

<b>Mode de séparation des particules de TiO<sub>2</sub></b>	<b>Absorbance (243 nm)</b>
PCM	1,68
PCM+ filtration (filtre 0,45 µm )	1,96
PCM+ 1 centrifugation (4500 trs/mn durant 15mn)	1,93
PCM+ TiO <sub>2</sub> + 2 centrifugations (4500 trs/mn durant 15 mn + filtration)	1,4
PCM+TiO <sub>2</sub> + 1 centrifugation (4500 trs/mn durant 15 mn)	1,55
PCM+ TiO <sub>2</sub> + 2 centrifugations (4500 trs/mn durant 15 mn)	1,42
PCM+TiO <sub>2</sub> + 1 centrifugation (4500 trs/mn durant 15mn+ filtration)	1,5
<b>PCM+TiO<sub>2</sub>+ 2 centrifugations (7000 trs/mn durant 3mn)</b>	<b>1,6</b>

### **II.1.5. Méthodologie :**

Dans cette étude, le traitement du paracétamol a été fait en plusieurs étapes. En premier, nous avons procédé au traitement par Glidarc (GAD) seul à différents temps, tous les échantillons ont été centrifugés et analysés par spectrophotométrie et par chromatographie liquide. Nous avons repris les mêmes conditions opératoires mais en système couplé GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil. Le traitement TiO<sub>2</sub>/soleil seul a été également étudié sous différentes conditions expérimentales.

La solution de paracétamol (PCM) a été préparée à une concentration de 200 ppm (1,32 mM) avec de l'eau ultra pure. Les expériences ont été effectuées à 25 °C.

#### **II.1.5.1 Décharge directe :**

Nous avons traité une solution de 200 ppm de PCM par plasma Glidarc, les temps de traitement sont de  $t^* = 0,5 ; 1 ; 2$  et 5 minutes. Le volume prélevé du dispositif plasmagène pour un temps de traitement égale à 0,5 mn est de 30ml et pour les autres temps de 56 ml. Une fois le traitement par Glidarc terminé, les échantillons sont centrifugés et analysés par spectrophotométrie et chromatographie HPLC.

#### **II.1.5.2 Post-décharge**

Les solutions préalablement traitées par Glidarc sont ensuite transvasées dans des flacons pour un suivi post-réactionnel. En effet, nous avons étudié le phénomène de post-décharge qui représente l'évolution des solutions traitées après l'arrêt de la décharge électrique. Les espèces responsables des réactions de post-décharge temporelle (TPDR) seront présentées dans la partie discussion.

Les temps de post-décharge, noté  $t_{TPDR}$  ont été fixés à 1, 2, 3 ou 5 jours. Les échantillons ont été centrifugés et analysés par spectrophotométrie et HPLC.

#### **II.1.5.3 Photolyse et photocatalyse**

Les expériences de photolyse directe ont été réalisées avec une solution de PCM de concentration 200 ppm préparée avec de l'eau ultra pure. Cette solution est transvasée dans les mini-réacteurs de 50 mL. Ces mini-réacteurs sont ensuite placés sous le soleil à différents temps.

Les expériences de photocatalyse ont été effectuées dans les mêmes conditions que la photolyse en ajoutant à la solution du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Avant l'irradiation, la suspension a été agitée pendant 15 mn à l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre la molécule et la surface du catalyseur. Les solutions ont été exposées aux radiations solaires pendant 60 mn. Les échantillons prélevés sont centrifugés avant leur analyse.

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

L'influence des paramètres tels que la concentration en catalyseur, le pH de la solution de PCM et l'effet du peroxyde d'hydrogène ont été mis en évidence sur la photocatalyse. Le pH a été ajusté en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrés.

### ➤ Détermination du temps d'équilibre d'adsorption dans l'obscurité

L'une des principales étapes du traitement photocatalytique est l'adsorption des différentes espèces à la surface du photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ). Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 5, 15, 20 et 30 mn à pH naturel (6,2) et à la température de  $25^\circ\text{C}$ . La même quantité d'adsorbant  $\text{TiO}_2$  ( $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) a été ajoutée à 50 mL de différentes solutions aqueuses de PCM, avant d'être agité mécaniquement à température ambiante. Pour chaque échantillon l'absorbance est mesurée à 243 nm, permettant d'en déduire le temps d'équilibre d'adsorption.

Le tableau II. 4 montre que le temps d'équilibre est atteint en 15 mn, ce temps a été supposé suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations.

**Tableau II. 4:** cinétique d'adsorption du PCM sur le  $\text{TiO}_2$

	PCM NT	5 mn	15 mn	20 mn	30 mn
Abs (243 nm)	1,68	1,62	1,54	1,6	1,6

#### II.1.5.4 Couplages plasma Glidarc- $\text{TiO}_2$ /soleil

Dans le but d'améliorer le traitement du paracétamol, nous avons combiné les deux procédés précédents, en effectuant le traitement en deux étapes : un traitement par plasma-Glidarc dans les mêmes conditions, suivi d'une exposition au soleil durant 60 mn en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les échantillons sont laissés en mode post-décharge pendant 1, 2 et 3 jours.

## II.2 Résultats et discussion

Notre double objectif est de dégrader la molécule de paracétamol par des procédés d'oxydation avancée et maîtriser une méthodologie de traitement et d'analyse.

### II.2 2 Étude de la dégradation du paracétamol par plasma Glidarc seul

Le choix des méthodes analytiques est essentiel pour notre travail, le Choix entre la spectrophotométrie et la chromatographie liquide doit être justifié. C'est pourquoi, nous avons suivi les différents traitements par spectrophotométrie UV-visible en parallèle avec la chromatographie dans le contexte de la dégradation du polluant organique. À cet effet, nous

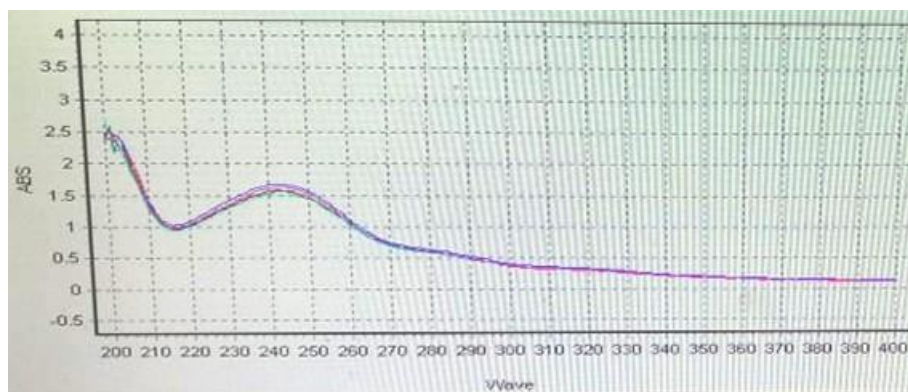
## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

avons fait une analyse spectrophotométrique en mode balayage (200 et 400 nm) de tous les échantillons par GAD seul traités ( $t^* = 0,5 ; 1 ; 2$  et  $5$  mn) et non traité (PCM NT).

**Tableau II. 5:** solutions de PCM (200ppm) traité par GAD seul à pH naturel

	PCM NT	0,5 mn	1mn	2mn	5mn
ABS	1,68	1,59	1,54	1,58	1,63

Le tableau II. 5 et la photographie de la figure II. 8 montrent clairement que l'analyse spectrophotométrique n'est pas à adapter à suivre la dégradation du paracétamol contrairement aux colorants dont la longueur d'onde maximale se situe dans la partie visible du spectre.



**Figure II. 8:** photographie des spectres UV/Vis des solutions de PCM traitées par GAD seul

Les photographies et les valeurs des absorbances montrent qu'il est impossible d'exploiter les spectres obtenus sur des solutions de PCM traités. Il est difficile d'apprécier la tendance du traitement et s'il y a des sous-produits d'oxydation.

La distinction entre la molécule traitée et les produits de dégradation s'avère impossible à travers son spectre ultraviolet ou visible, à cause de la grande similitude des spectres, liée à la faible différence de structure moléculaire. En outre, cette séparation est le principe de base de l'analyse chromatographique pour laquelle nous avons opté pour l'analyse de nos échantillons. Les mêmes échantillons ont été soumis à cette analyse qui a révélé un pic à un temps de rétention du PCM autour de 2,95 mn. Les aires de ce pic correspondants aux différentes expériences par GAD seul sont consignées dans le tableau II. 6.

**Tableau II. 6:** aires du pic de PCM traité par GAD seul en décharge directe et post-décharge

GAD seul	PCM NT	30s	1mn	2mn	5mn
Aire $t_{PDR} 0j$	26316,42	25196,92	24662,31	22281,83	24067,64
Aire $t_{PDR} 1j$		21375,82	21181,64	22281,83	23856,50
Aire $t_{PDR} 2j$		20795,62	21130,56	22570,72	23759,00
Aire $t_{PDR} 5j$		20441,18	19068,99	22198,50	23099,67

Nous avons exprimé l'évolution du traitement plasmagène par la figure II. 9, nous avons remarqué que seule la post-décharge de cinq jours a donné un résultat significatif de 22,3% et 27,5% de dégradation du PCM pour des temps de traitement  $t^* = 0,5$  et 1 mn respectivement.

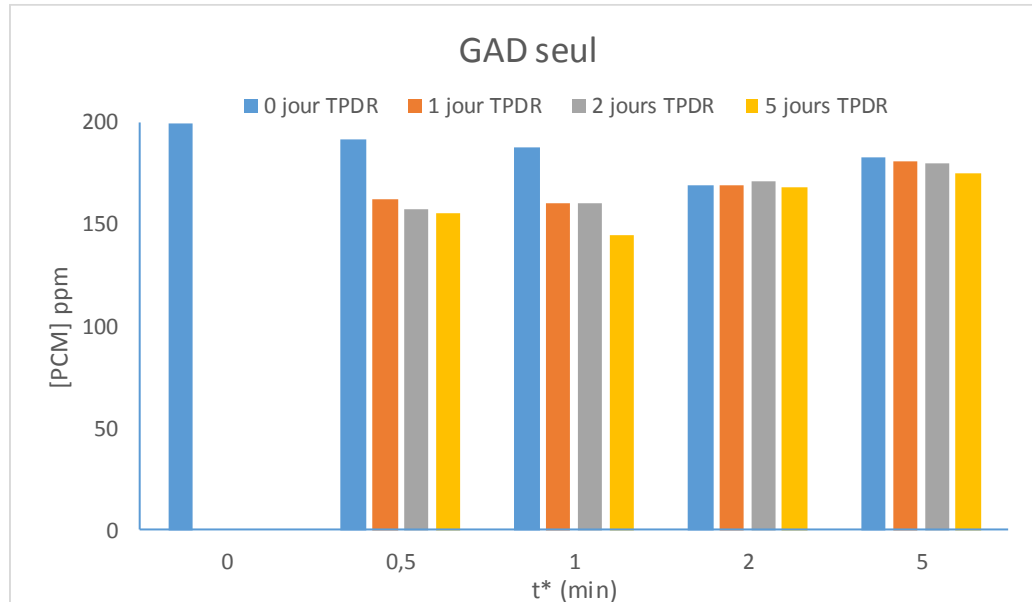


Figure II. 9: évolution de la concentration du PCM sous l'effet de la décharge et de la post-décharge

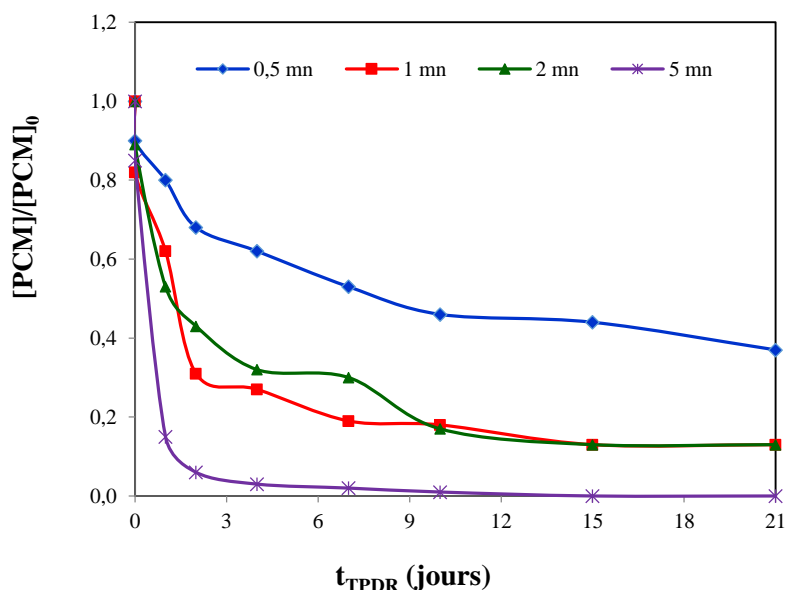
➤ **Etude comparative avec les travaux de Slamani et al sur la dégradation du PCM par plasma Glidarc II**

A base des travaux de Slamani et al [5] sur la dégradation du PCM par plasma Glidarc, le travail de ce mémoire a été proposé. Il était prévu de travailler en deux étapes, d'abord sur un dispositif plasmagène de deuxième génération comme c'est le cas avec les travaux de Slamani et al, ensuite passer au Glidarc III. Pour des raisons d'indisponibilité de l'appareil vu la présence des nombreux étudiants stagiaires au laboratoire STEVA, l'étude a commencé avec le Glidarc III. La suite du travail n'a pas été possible à cause des mesures de confinement (du 12 mars à ce jour).

Dans le traitement du PCM par la décharge directe effectué par Slamani et al, on remarque que le taux de dégradation augmente avec le temps de décharge  $t^*$ . Les pourcentages sont 7,1 ; 18,2 ; 11,2 et 15,4 pour les  $t^* = 0,5, 1, 2$  et 5 mn respectivement.

La figure II.10 montre la diminution de la concentration normalisée du paracétamol en fonction du temps de post-décharge ( $t_{TPDR}$ ) pour les différents temps de traitement ( $t^*$ ) allant de 0,5 à 5 mn.





**Figure II.10** : Évolution de la concentration du PCM durant la post-décharge ([PCM]<sub>0</sub>=200ppm)

Ces résultats montrent l'abattement de la concentration de PCM en fonction de la post-réaction quelque soit le temps de décharge  $t^*$ . Par exemple, l'échantillon traité 0,5 mn, donne un pourcentage d'élimination de 37,9 et 62,6% après 4 et 21 jours de post-décharge respectivement. Pour les échantillons traités pendant un temps supérieur ou égale à 5 minutes, une élimination presque totale après seulement deux jours de post-réaction.

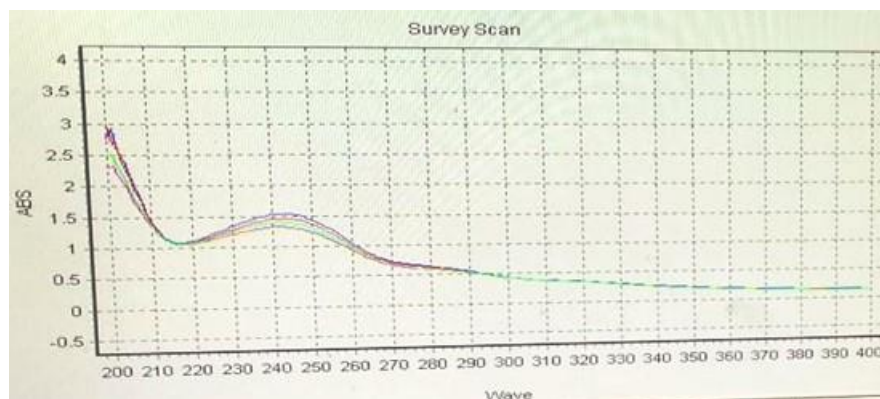
## II.2 Étude de la dégradation du paracétamol par photolyse et photocatalyse

### II.2.2.1 Optimisation de la quantité de TiO<sub>2</sub> (effet de la dose)

Entre les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du TiO<sub>2</sub> est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de dégradation. On prend 50 ml de solution de PCM à concentration 200 ppm pour chaque échantillon que nous plaçons sous agitation 15 mn à l'obscurité en présence de 250; 500 ; 1000 ; 2000 ; 3000 et 4000 ppm de TiO<sub>2</sub>, ils sont ensuite exposés au soleil sous agitation également pendant 60 mn. Après centrifugation, les solutions sont analysées. Le tableau II. 7 reprend la valeur des absorbances des spectres de la figure II. 11, nous pouvons constater qu'au fur et à mesure que la concentration TiO<sub>2</sub> augmente, l'absorbance diminue jusqu'à [TiO<sub>2</sub>] = 2 g L<sup>-1</sup>, dépassée cette valeur, l'absorbance tend à réaugmenter. L'opacité de la solution à cause des particules de TiO<sub>2</sub> provoque l'effet écran qui empêche les radiations solaires de pénétrer au sein de la solution et d'exciter la surface du photocatalyseur [4]. La concentration de 2 g L<sup>-1</sup> en TiO<sub>2</sub> sera utilisée pour les expériences de photocatalyse.

**Tableau II. 7:** optimisation de la concentration en TiO<sub>2</sub> par traitement TiO<sub>2</sub>/soleil

[TiO <sub>2</sub> ] g L <sup>-1</sup>	0,25	0,5	1	2	3	4
Abs (243 nm)	1,53	1,46	1,34	1,28	1,32	1,4



**Figure II. 11 :** photographie des spectres UV/Vis des solutions de PCM traitées par TiO<sub>2</sub>/soleil en présence de différentes concentration de TiO<sub>2</sub>

### II.2.2.2 Étude de la dégradation du paracétamol par photolyse

Il est possible d'appliquer la photolyse directe au traitement des eaux et des effluents, sans addition de réactif chimique. En effet, une irradiation de longueur d'onde 254 nm libère un photon correspondant à une énergie de 4,89 eV, nécessaire pour provoquer une rupture homolytique ou hétérolytique dans une molécule. Par exemple la photolyse directe de l'eau permet la génération des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>.

**Tableau II. 8:** valeurs des absorbances des solutions de PCM exposées au soleil

	PCM NT	5 mn	15 mn	20 mn	30 mn
Abs	1,65	1,65	1,66	1,64	1,63

Nous remarquons que l'irradiation solaire n'a aucun effet sur les solutions de PCM. En effet, dans le cas du soleil comme source d'irradiation les travaux de Blake et al [6], et Blanco et al [7] ont souligné la difficulté qui réside dans le fait qu'il faut disposer de photoréacteurs capables de collecter efficacement la radiation solaire. Autrement, la photolyse indirecte par addition de réactifs tels que TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozone pourrait être efficace aux traitements [6-7].

### II.2.2.3 Étude de la dégradation du paracétamol par couplage GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil

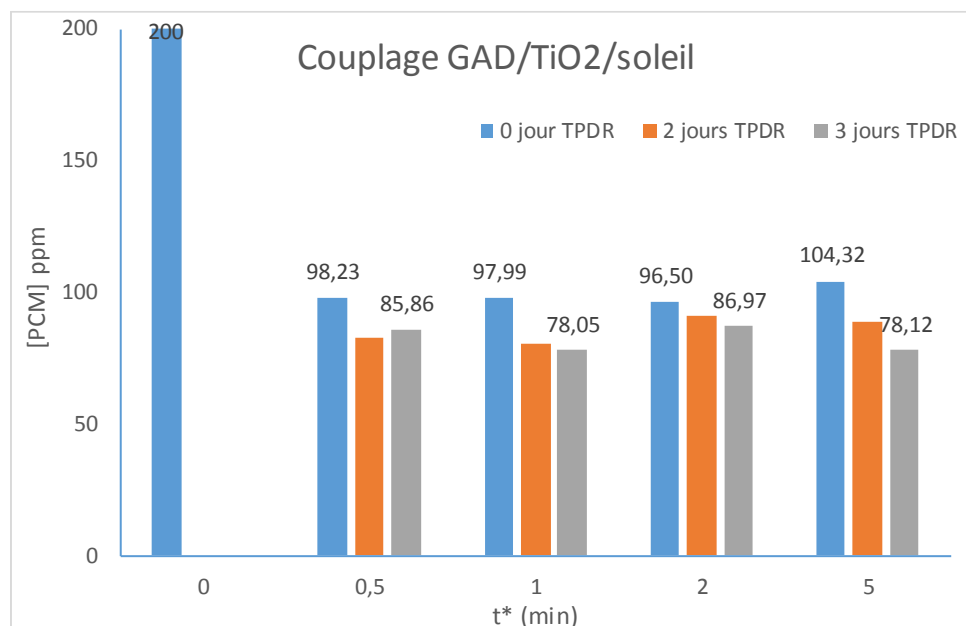
Rappelons que nous avons traité précédemment les solutions de PCM par GAD seul, les résultats ont été jugés très insuffisants. Ensuite, nous avons testé la photolyse directe par le soleil qui n'a eu aucun effet sur le PCM. Nous nous sommes intéressés au couplage

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil et à l'effet de la post-décharge sur le PCM. Nous avons utilisé la quantité optimale pour le TiO<sub>2</sub> (2 g L<sup>-1</sup>).

**Tableau II. 9:** aires du pic de PCM traité par GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil et soumis à la post-décharge

	PCM	30s	1 mn	2 mn	5 mn
Aire t <sub>TPDR</sub> 0j	24003,26	8809,64	8788,31	8654,54	9355,90
Aire t <sub>TPDR</sub> 2j		7412,14	7216,84	8156,20	7972,50
Aire t <sub>TPDR</sub> 3j		7700,40	7000,00	7800,00	7006,00

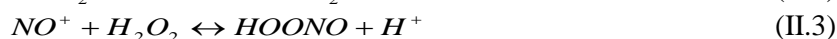


**Figure II. 12:** évolution de la concentration du PCM sous l'effet du traitement GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil et de la post-décharge

Le traitement GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil a donné des taux d'élimination de PCM de l'ordre de 50% pour toutes les expériences. Cependant, la post-décharge de trois jours a amélioré les résultats pour donner des taux atteignant les 60%.

Les radicaux hydroxyles issus des deux procédés GAD et TiO<sub>2</sub>/soleil, ainsi que les autres espèces réactives, notamment celles générées par Glidarc (HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont responsables de l'évolution du traitement.

La formation de <sup>•</sup>OH provient de la décomposition du peroxy-nitrite [6-8] qui est généré par les réactions (II.1-II.6), il serait responsable du traitement post-réactionnel par la remobilisation des radicaux hydroxyles (eq II.5). En effet, la protonation affaiblit la liaison O-O au niveau de ONOOH et conduit à un clivage homolytique formant les radicaux hydroxyles (<sup>•</sup>OH) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub><sup>•</sup>), deux espèces fortement oxydantes et responsables d'hydroxylation et de nitration.



#### II.2.2.4 Étude de la dégradation du paracétamol par photocatalyse (TiO<sub>2</sub>/soleil)

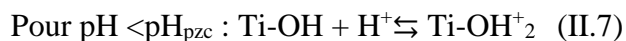
Nous avons traité les solutions de PCM par TiO<sub>2</sub>/soleil en présence de 2 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> en étudiant l'effet du pH puis l'effet du peroxyde d'hydrogène.

##### a- Étude de l'effet du pH :

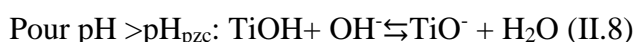
Le pH a une influence très importante sur la photocatalyse car il peut jouer sur différents paramètres dont les plus importants sont :

- Les charges de surface de TiO<sub>2</sub>
- L'équilibre des réactions radicalaires
- La taille des agrégats

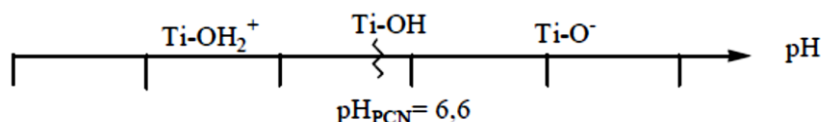
Le TiO<sub>2</sub> a un pH de point de charge zéro (pH<sub>pzc</sub>) c.à.d le pH auquel la charge de surface est nulle et qui est pH<sub>pzc</sub> = 6,6 pour le Degussa P25. Alors que pour des valeurs inférieures ou supérieures à ce pH<sub>pzc</sub>, sa surface peut capter ou libérer des protons [9] selon les Eq. ( II.7) et ( II.8).



- pH < pH<sub>PCN</sub> , c'est la forme cationique TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> qui domine sur les autres.



- pH > pH<sub>PCN</sub> , c'est la forme anionique TiO<sup>-</sup> qui domine sur les autres,



A de faibles valeurs de pH, la surface sera donc chargée positivement et aura une affinité importante pour les espèces chargées négativement tandis qu'à des pH élevés elle sera chargée négativement, donc les espèces chargées positivement s'adsorberont plus facilement [10]. En revanche, la dégradation des espèces neutres n'ayant pas d'interaction électrostatique avec la surface du TiO<sub>2</sub> est peu sensible aux variations du pH.

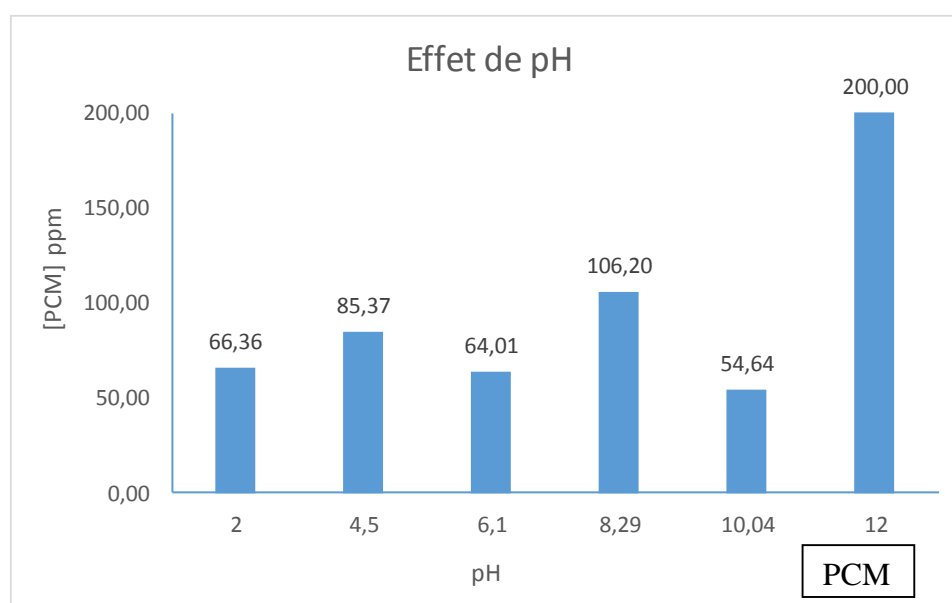
## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Afin d'évaluer l'influence du pH sur le traitement photocatalytique du PCM par  $\text{TiO}_2$ , nous avons mené une série d'expériences aux pH 2 ; 4,5 ; 6 ; 8 et 10 en ajustant par HCl et NaOH concentré. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II. 10

**Tableau.II.10** : effet du pH sur le traitement du PCM par  $\text{TiO}_2$ /soleil

pH avant -traitement	10	8,3	6,1	4,5	2
pH après traitement	10,01	5,12	4,22	4,27	2,01
Aire	4900.562	9524,852	5741,066	7656,599	5952,085

$\text{pH}_{\text{PCM initial}}=6.28$ ,  $[\text{PCM}]=200\text{ppm}$ ,  $\text{pH}_{\text{TiO}_2+\text{PCM}}= 4.5$ ,  $[\text{TiO}_2]= 2\text{g/l}$ ,  $\text{aire}_{\text{PCM initial}}= 25365,23$

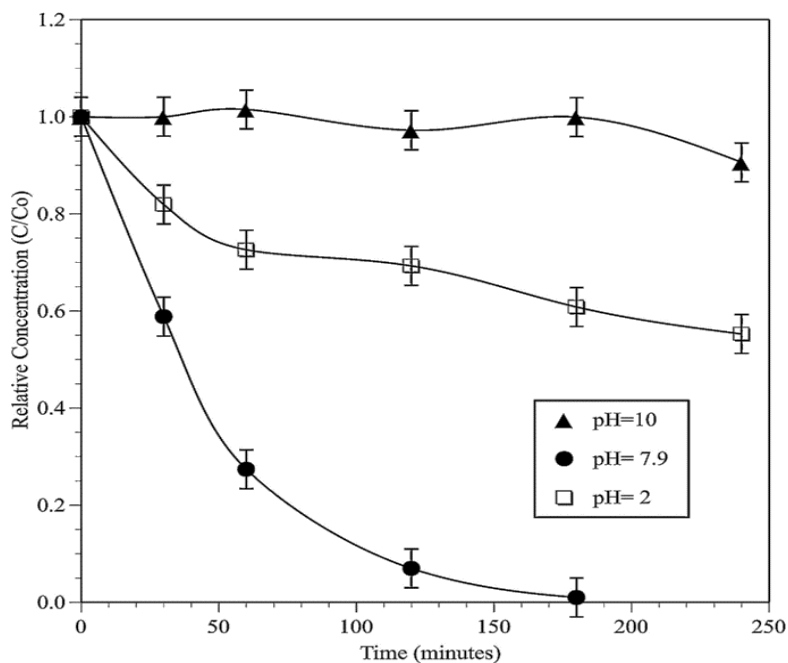


**Figure II. 13:** évolution de la concentration du PCM en fonction du pH sous l'effet du traitement  $\text{TiO}_2$ /soleil

La figure II.13 montre que le pH a un effet bénéfique sur le traitement du PCM par  $\text{TiO}_2$ /soleil, des taux d'élimination de 67, 68 et 72% ont été obtenus aux pH de 2, 6 et 10 respectivement. Hélas, nous ne pouvons interpréter ces résultats car les pH efficaces appartiennent à toute la gamme de pH.

Selon les travaux de Moctezumaa et al [11] concernant le pH, le suivi de l'oxydation photocatalytique du PCM par HPLC dans trois conditions différentes (pH 2, 7,9 et 10) a montré que l'oxydation optimale (Fig.II.14) était atteinte au pH naturel du mélange réactionnel (7,9). Sur la base de leurs résultats expérimentaux, toutes les expériences d'oxydation ont été réalisées à ce pH initial. En effet, il a été rapporté dans la littérature que des conditions fortement acides ou basiques inhibent l'oxydation du PCM. Dans des conditions légèrement basiques (pH 7,9), il y a plus d'ions hydroxyde présents sur la surface de  $\text{TiO}_2$  qui sont facilement oxydés en

radicaux hydroxydes, qui à leur tour oxydent les molécules de paracétamol [12-13]. Cependant, dans des conditions fortement basiques (pH 10), la surface de TiO<sub>2</sub> est chargée négativement et il existe une répulsion électrostatique entre la surface du catalyseur et le paracétamol chargé négativement (pK<sub>a</sub> = 9,5).



**Figure II .14 :** Effet du pH initial de la solution sur l'oxydation photocatalytique du paracétamol (V = 250 mL, C<sub>0</sub> = 40 ppm, TiO<sub>2</sub> = 2 g/L, quatre lampes UV, λ<sub>max</sub> = 365 nm, Débit d'oxygène = 100 mL/mn).

Un aspect controversé de l'oxydation photocatalytique des composés organiques est de savoir si les réactions se produisent dans la phase homogène ou à la surface du catalyseur [14]. Sur la base de la relation entre le taux d'oxydation et la quantité de composé organique adsorbé, il a été avancé que l'oxydation à un pH plus élevé se produit dans la phase aqueuse [15]. Dans des publications plus récentes, il a été suggéré que la chimie de type hydroxyle peut se produire à ou près de la surface du catalyseur avec des exigences moins rigoureuses pour des modes d'adsorption spécifiques que dans un transfert d'électrons classique entre un substrat et la surface de TiO<sub>2</sub>.

#### **b-Étude de l'effet du peroxyde d'hydrogène**

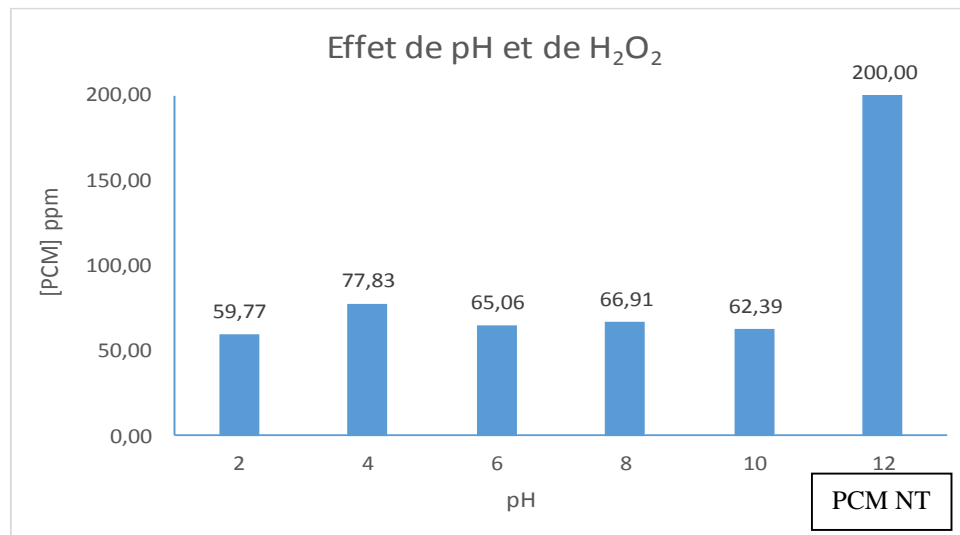
Cet oxydant joue un double rôle : il est d'une part un accepteur d'électrons et évite les recombinaisons e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> et d'autre part il permet la formation de radicaux hydroxyles •OH ayant des potentiels d'oxydation très élevés par photolyse.

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

**Tableau II.11** : effet du pH et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le traitement du PCM par TiO<sub>2</sub>/soleil

pH avant traitement	2	4	6	8	10
pH après traitement	1,81	4,17	3,97	4,82	9,02
Aire	5360,84	6980,10	5834,95	6001,09	5595,66

[PCM]= 200ppm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 0.5%, [TiO<sub>2</sub>]= 2g/l, pH<sub>PCM</sub>= 6.28, pH<sub>PCM+TiO<sub>2</sub></sub>= 4.86 , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'a aucune influence sur le pH , aire<sub>initiale</sub> = 24000

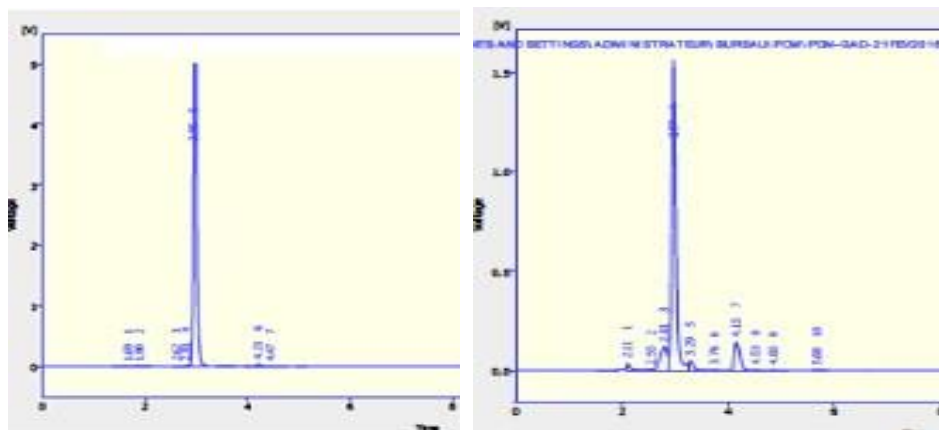


**Figure II. 15**: évolution de la concentration du PCM en fonction du pH et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous l'effet du traitement TiO<sub>2</sub>/soleil

Pour mieux apprécier l'effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les solutions traitées, nous avons regroupés dans un même tableau (tableau II. 12), les taux d'élimination obtenus en fonction du pH en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On constate que la dégradation en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été améliorée pour l'ensemble des expériences particulièrement aux pH de 4 et 8.

**Tableau II.12** : effet du pH et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le traitement du PCM par TiO<sub>2</sub>/soleil

pH avant traitement	2	4	6	8	10
%élimination avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70,1	61,1	67,5	66,9	62,4
%élimination sans H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66,8	57,3	68	46,9	72,7



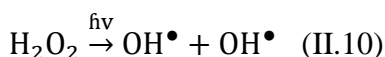
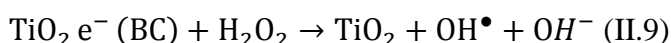
**Figure II. 16:** chromatogramme HPLC de solution aqueuse de PCM (200 ppm), a) PCM non traité, b) PCM traité par  $\text{TiO}_2/\text{soleil}/\text{H}_2\text{O}_2$  (pH = 6)

La figure II. 16 montre deux chromatogrammes, à gauche celui du PCM non traité et à droite celui traité par  $\text{TiO}_2/\text{soleil}/\text{H}_2\text{O}_2$ . On remarque l'apparition de sous-produits d'oxydation sous l'effet du traitement. Ces produits de dégradation ont été également obtenus en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais à des concentrations faibles.

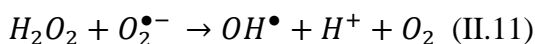
L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter la recombinaison électron-trou dans le processus photocatalytique. Ce problème peut être résolu par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$ , et  $\text{KBrO}_3$  [16-17]. Il a été montré que l'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons :

- (i) Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , et  $\text{KBrO}_3$  (eq. II.9)
- (ii) En induisant une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution (eq. II.10).
- (iii) En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires (eq. II.11).

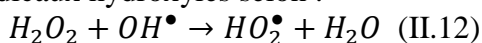
➤ **Cas du peroxyde d'hydrogène**



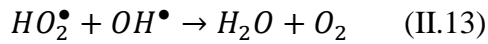
$\text{H}_2\text{O}_2$  va réagir également avec l'anion superoxyde :



Avec un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la décoloration diminue (eq. II.12 et II.13) à cause du piégeage des radicaux hydroxyles selon :



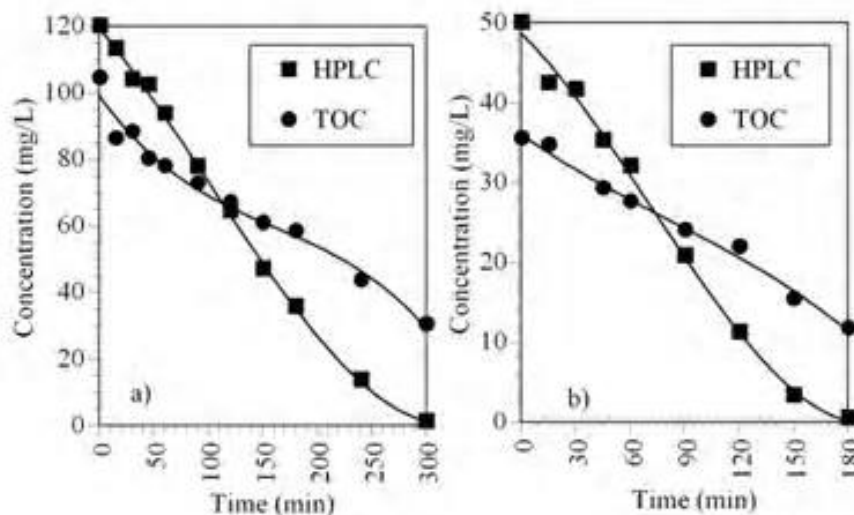




### Discussion à base de support bibliographique

Dans la partie résultats de notre mémoire, nous avons présenté les expériences préliminaires qui devaient servir aux traitements de photolyse et photocatalyse sur un réacteur UV récemment livré au laboratoire STEVA. Cet appareil est muni d'une lampe UV émettant à 365 nm. Notre étude a commencé par l'utilisation de la source solaire pour nous permettre de nous initier aux différentes méthodologies de traitement et d'analyse. Hélas, l'arrêt brutal de l'année universitaire le 12 mars à cause du coronavirus et du confinement, nous a empêché de poursuivre nos investigations. Néanmoins, nous présentons les résultats des travaux de certains auteurs qui nous ont inspiré à faire cette étude et qui auraient pu servir à l'étude comparative avec nos résultats.

Les travaux de Aguilar et al [18] sur des expériences réalisées pour étudier la dégradation photocatalytique du paracétamol en solution aqueuse avec 2 g/L de TiO<sub>2</sub>, la lumière UV et un débit d'oxygène de 100 mL/mn. Les changements de composition dans le mélange réactionnel ont été contrôlés par HPLC et COT comme le montre la figure II.17. Les résultats expérimentaux de la HPLC révèlent que le PCM est rapidement oxydé en d'autres composés organiques.

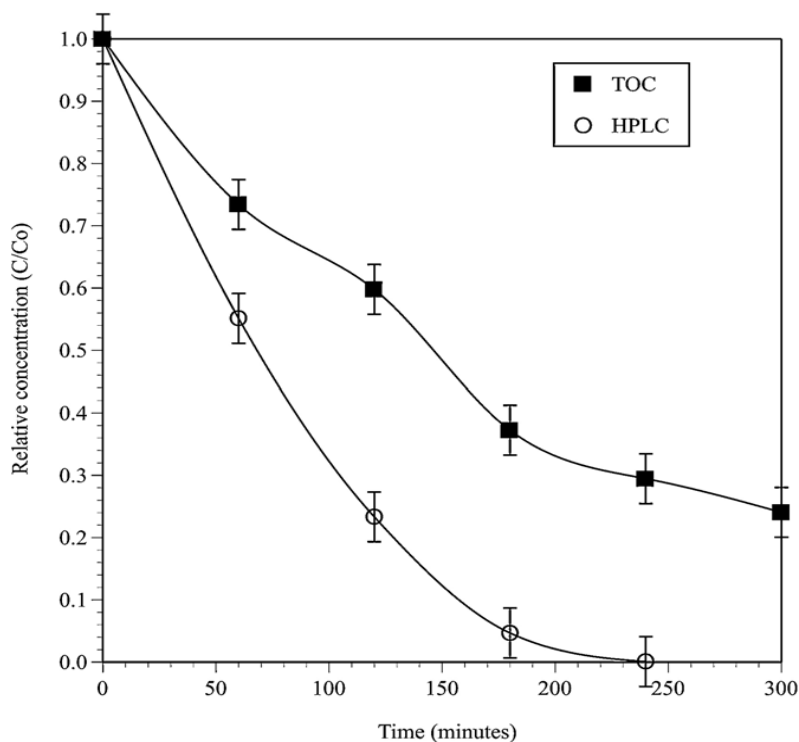


**Figure II .17 :** Dégradation photocatalytique du PCM en présence de TiO<sub>2</sub>, (a) [PCM] = 50 mg/L et (b) 120mg/L (V = 250 mL, débit d'O<sub>2</sub> = 100 mL/min, [TiO<sub>2</sub>] = 2g/L, λ<sub>max</sub> = 365 nm)

Moctezumaa et al [16] ont procédé à l'oxydation photocatalytique du PCM en solution aqueuse (50 ppm) avec du TiO<sub>2</sub> (0,2 g / 100 mL de solution), exposée à la lumière UV (λ<sub>max</sub> = 365 nm)

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

et un débit en oxygène pur 100 mL/min . Les changements de composition dans le mélange réactionnel ont été contrôlés à la fois par HPLC et TOC (figure II.18). Les résultats expérimentaux de la HPLC montrent également que le PCM est rapidement oxydé et transformé en sous-produits.



**Figure II. 18** : dégradation photocatalytique du PCM en présence de  $\text{TiO}_2$  et d'irradiation UV ( $V = 250 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 50 \text{ ppm}$ ,  $\text{TiO}_2 = 2 \text{ g/L}$ , quatre lampes UV,  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ , débit d'oxygène = 100 mL/min).

## CONCLUSION GENERALE :

Les résidus médicamenteux issus des effluents hospitaliers, urbains et ceux des entreprises pharmaceutiques peuvent contaminer les réceptacles naturels si leur traitement dans les STEPs est inexistant, insuffisant ou inefficace. Ainsi, ces polluants peuvent contaminer la chaîne trophique et parvenir jusqu'à l'homme. Un procédé de traitement de ces effluents est alors indispensable. L'utilisation de la dégradation photocatalytique peut être un outil intéressant étant donné qu'il s'agit d'un procédé d'oxydation avancée susceptible de mener à une minéralisation des polluants pharmaceutiques.

La photocatalyse est comme tout procédé de dépollution, dépendante de plusieurs paramètres opératoires. A l'issue de ce projet traitant de l'étude de la dégradation photocatalytique du polluant organique paracétamol (acétaminophène) sélectionné comme molécule modèle et en présence de  $\text{TiO}_2$ , plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- L'analyse du paracétamol par spectrophotométrie UV-vis a montré que :
  - Il est impossible d'exploiter les spectres obtenus sur des solutions traitées de PCM pour suivre la dégradation. Les sous-produits d'oxydation absorbent dans la même région du spectre que la molécule mère.
  - Il est judicieux d'utiliser une méthode séparative telle que la chromatographie pour suivre l'évolution du traitement oxydatif à base de la ou les longueur(s) d'onde d'absorption maximale établies par spectrophotométrie.
- L'importance de la séparation des particules de  $\text{TiO}_2$  des solutions traitées pour garantir l'aspect analytique. Une centrifugation à 7000 trs/mn durant 3 minutes s'est révélée efficace pour les conditions opératoires choisies dans la présente étude.
- L'irradiation solaire employée seule n'a aucun effet sur les solutions de PCM, à moins de concentrer les radiations solaires par des photoréacteurs.
- Les fortes doses de  $\text{TiO}_2$  ne favorisent pas forcément la dégradation du paracétamol, l'effet écran empêche l'irradiation de la surface des grains de  $\text{TiO}_2$ . Une dose de 2 mg/L s'est révélée optimale.
- Il est nécessaire de trouver le temps d'équilibre d'adsorption et laisser les échantillons sous agitation à l'obscurité avant toute expérience en photocatalyse hétérogène, il est de 15 minutes dans cette étude.
- Le traitement du PCM par plasma Glidarc III a montré des insuffisances en mode direct et en post-décharge (inférieure à 25%). Une optimisation des paramètres plasmagène aurait été bénéfique.

## CONCLUSION GENERALE

- Le traitement GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil est plus efficace comparé à un traitement par GAD seul les taux de dégradation sont de 50% et cela a été amélioré par une post-décharge de 3 jours qui donne 60 %.
- Nous avons tenu à optimiser le traitement photocatalytique TiO<sub>2</sub>/soleil pour renouveler le couplage GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil (qui n'a pas été possible). Pour cela, nous avons eu recours à deux stratégies : l'effet de pH et l'influence du peroxyde d'hydrogène.

Le pH affecte la charge de la surface du photocatalyseur et de manière indirecte le processus de la catalyse hétérogène adsorption-réaction-désorption. Tandis que le peroxyde d'hydrogène, il joue un rôle déterminant dans le système oxydoréducteur car il agit en tant qu'accepteur d'électrons. De ce fait, il empêche la recombinaison des paires électron-trou positif, un des inconvénients majeurs de l'utilisation d'un semi-conducteur.

Les résultats obtenus sous l'effet de la variation du pH ont révélé des taux de dégradation dépassant les 67% aux pH de 2, 6 et 10 avec un taux minimal de 46,9% à pH 8. Dans les mêmes conditions de pH, l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a eu un effet bénéfique pour l'ensemble des expériences avec un taux minimal de 61,1%. L'effet de pH et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont provoqué la dégradation du paracétamol et l'apparition des sous-produits d'oxydation. Il aurait été intéressant de varier la concentration du peroxyde d'hydrogène.

### **Perceptives**

- Pour le couplage GAD/TiO<sub>2</sub>/soleil, prévoir des expériences comparatives sur les deux dispositifs plasmagènes de deuxième et troisième génération Glidarc II et III.
- Le travail de ce mémoire représente des expériences préliminaires qui devraient servir aux traitements de photolyse et photocatalyse sur un réacteur UV récemment livré au laboratoire STEVA, équipé d'une lampe UV émettant à 365 nm.
- Une optimisation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est à envisager.
- L'étude des sous-produits de dégradation est souhaitable.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### INTRODUCTION GENERALE :

[1] Slamani, S. Elimination de rejet pharmaceutiques par procédés d'oxydation avancée POA. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie. 2018

### CHAPITRE I :

[1] Romestaing, C. Impact sur les écosystèmes des résidus de substances médicamenteuses dans les eaux. OI Eau, ENGREF. 2006, 57 p.

[2] Pierre-marie, B. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Grégorio CRINI – Pierre-Marie BARDOT. – ISBN. 2007, 0 – 356 pages.

[3] Ghezzar, M.R., Saim, Belhachmi, S., Abdelmalek, F., Addou, A., NC .New Prototype for the Treatment of Falling Film Liquid Effluents by Gliding Arc Discharge. Part I: Application to the Discolouration and Degradation of Anthraquinonic Acid Green 25M.

[4] Saim, N., Ghezzar, M.R., Guyon, C., Abdelmalek, F., Tatoulian, M., Addou, A. New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part II: Plasmacatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by magnetron sputtering. . Chemical Engineering and Processing. 2015, (98), 32–40..

[5] Slamani, S., Abdelmalek, F., Ghezzar, M.R., Addou A. Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018, (359) 1–10.

[6] Bouazaza, A., Bouhella, M., Wolbert, D., Merabet, S. Modelisation and optimisation of the photodegradation of 4-methylphenol in a recirculating batch reactor using UV/ZnO. 2008/2009

[7] Ollis, D.F. , Alekabi, H . Purification photocatalytique et traitement de l' eau et de l' air. Elsevier, Amsterdam, 1993.

[8] [pharmacomedicale.org](http://pharmacomedicale.org)

[9] [heurekasante.vidal.fr](http://heurekasante.vidal.fr)

[10] Authier, N. Comment faire bon usage des médicaments antidouleur. 2018, theconversation.com.

[11]: Zahra, A., Salima, A. Formulation et fabrication d'une forme posologique orale : cas du paracétamol . Master en chimie. Université A. MIRA - Béjaïa

[12] [wikipedia.org/paracétamol](http://wikipedia.org/paracétamol)

[13] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Jean-Francois, B .Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau ,2009.

[14] Wang, J. Processus avancés d'oxydation pour le traitement des eaux usées : formation de radicaux hydroxyles et application . Thèse de doctorat en sciences. [Université de Tsinghua](http://Universite.de.Tsinghua), 2012.

[15] Rahman, T., Hosenn, I., Islam, T., Shekhar, H.U. Stress oxydant et santé humaine. American Journal of Medicine. 2012, 91, 14s-21s.

[16] Gomes, A., Fernandez, E. and Lima, J. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *J. Biochem. Biophys. Methods*. 2005, (65), 45–80.

- [17] Edelahi, M. Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer. Application aux Herbicides Phénylurées. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [18] Schwarz HA, Dodson RW. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of OH(aq). (1984) , *J Phys Chem* (88) 3643–3647.
- [19] Qamar, M., Muneer, M., & Bahnemann, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, (2006),80(2), 99-106.
- [20] Vaiano, V., Sacco, O., Matarangolo M. Photocatalyticdegradation of paracetamolunder UV irradiation using TiO2 graphite composites .Université de Salerne 2018.
- [21] Nasr, O., Mohamed, O., Al-shirbini, A., Abdell-wahab, A. Photocatalyticdegradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO2 usingsolar light. These de doctorat,Université de caire ,Egypte, 2019.
- [22] Bavasso, I., Poggi, C., Petrucci E. Enhanceddegradation of paracetamol by combining UV with electro generated hydrogen peroxide and ozone. Thèse de doctorat .Université de Rome, 2018.
- [23] Baloul, Y. Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazol. Université d'Orlean, 2018.
- [24] lozano-morales, S.A., Morales, G., Zavala, M.A.L., Arce-saria, A., Martinez F.M. Photocatalytic Treatment of Paracetamol Using TiO2 Nanotubes: Effect of pH .2019.
- [25] Akerdi, A.G., Bahramni S.H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds. 2019.
- [26] Lacoombre, S., Thuhoa, Guillard,C., Herrmman J.M., Valerie, K.S., Keller, N., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin,C., Rincon, A.G., Robert, D. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. 2007, 79-93.
- [27] Hung-wei, K., Chin-jung, L., He-yi, D., Rui-yang, W., Chuan-ming, T., Krishma, K., Chung-li, D., Chi-liang, C. ElectronicandatomicstructureofTiO2 anatasespinesonsea-urchin-likemicrospheresbyX-rayabsorptionspectroscopy .2020, p 01
- [28] Rey,A., Mena,E., Beltran, F.J. , Rodriguez E.M. Application of solar photocatalyticozonation in water treatment using supported TiO2 Eva M. Rodríguez .Universidad de Extremadura. 2019.
- [29] Linsebigler, Al., Yates lu,G. Jt Jr. Photocatakysis on TiO<sub>2</sub> surface : principale mecanisme and selecte results.1995
- [30] Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar,C.A., Luna, R.A., Montalvo, C. Photocatalytic degradation of paracetamol : intermediate and total reaction mechanism. Université de San Luis Potosi,2012.
- [31] Abdelmalek, F. Plasma chimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques .Université de Mostaganem, 2003.
- [32] Ferhat, M.F. Conception et réalisation d'un réacteur plasmagène pour le traitement des films liquides. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. 2017

## CHAPITRE II:

- [1] Călinescu, O., Badea, I. A., Vlădescu, L., Meltzer, V., Pincu, E. HPLC separation of acetaminophen and its impurities using a mixed-mode reversed-phase/cation exchange stationary phase . *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 50, n° 4. 2012, p. 335-342.
- [2] Manu, B., Mahamood, S., Vittal, H., Shrihari , S. A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process. 2011, *IJRCE*, vol. 1.
- [3] Yang, L., Liya, E. Y., Ray, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Res.*, vol. 42, n° 13. 2008, p. 3480-3488.
- [4] Ghezzar, M.R., Saim, Belhachmi, S., Abdelmalek, F., Addou, A. NC. New Prototype for the Treatment of Falling Film Liquid Effluents by Gliding Arc Discharge. Part I: Application to the Discolouration and Degradation of Anthraquinonic Acid Green 25M.
- [5] Slamani, S. Elimination de rejet pharmaceutiques par procédés d'oxydation avancée POA. Thèse de doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie . 2018
- [6] Blak, E. Solar processes for the destruction of hazardous chemicals In: *Alternative fuels and the Environment*. F.R. Sterret (ed.), Boca Raton, FL by Lewis Publishers .1994.
- [7] Blanco, J., Malato, S. *Solar World Congress* Eds: M.E. Arden, S.M.A. Burley and M. Coleman by Pergamon Press, Oxford 2097-2101. 1991.
- [8] Beckman, A. O. One hundred years of excellence. Philadelphia : Chemical Heritage Foundation, 2000.
- [9] Zouaghi, R., Zertal, A., David, B., Guittonneau S. Photocatalytic degradation monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. *Journal of Water Science*. 2007, 20(2), 163-172.
- [10] Fox, M.A., Dulay, M.T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*. 1993, 93(1) 341-357.
- [11] Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., Montalvo, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism . *J. Hazard. Mater*. 2012, vol. 243, p. 130–138
- [12] Zheng, S.R., Huang, Q.G., Zhou, J., Wang, B.K. A study on dye photoremoval in TiO<sub>2</sub> suspension solution. *J. Photochem. Photobiol*. 2012, (108), 235–238.
- [13] Galindo, C., Jacque, P., Kalt, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>. Comparative mechanistic and kinetic investigations. *J. Photochem. Photobiol*. (2000), 35–47.
- [14] Minero, C., Catozzo, F., Pellizetti E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. 1992, 481–486.
- [15] Franch, M.I. , Ayllon, J.A. , Peral, J. , Domenech, X. Photocatalytic degradation of short-chain organic diac
- [16] Muruganandham, M., Swaminathan, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments* 68 .2006, 133-142ids , *Catal. Today* 76 .2002, 221–233.
- [17] Saquib, M., Muneer, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source.2002, *Dyes and Pigments* 53 , 237–24
- [18] Aguilar, C.A., C.Montalvo, Ceron, J. G., et Moctezuma E. Photocatalytic degradation of acetaminophen .*Int. J. Environ. Res.*, vol. 5, n° 4. 2011, 1071–1078.

