

# Influence du Dopage du Dioxyde de Titane Sur la Dégradation Des Substances Pharmaceutiques

Nadia Chekir<sup>1</sup>, Djilali Tassalit<sup>2</sup>, Ouassila Benhabiles<sup>2</sup>, Nachida Kasbadji Merzouk<sup>2</sup>,

Nour elimen Bendjebbas<sup>1</sup>, Hayat Ghebghoub<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Bab-Ezzouar, 16111 Alger, Algérie.

<sup>2</sup>Unité de Développement des Equipements Solaires. UDES /Centre de Développement des Energies Renouvelables CDER, Bou-Ismaïl, 42004, W. Tipaza, Algérie.

[nchekir@yahoo.fr](mailto:nchekir@yahoo.fr)

**Résumé**— Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration des eaux contaminées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. L'objectif de cette étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée, à savoir, la photocatalyse solaire, pour le traitement des eaux contaminées par des substances pharmaceutiques telle que le paracétamol et essayer d'améliorer ses performances en utilisant un catalyseur dopé. Nous avons testés deux métaux à savoir le cuivre et l'argent à plusieurs pourcentages. Le taux de dégradation a augmenté de 20% en présence du catalyseur dopé 4% Ag/TiO<sub>2</sub> comparativement au traitement en présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>.

**Mot clés**— Dopage, photocatalyse, Dioxyde de titane, Paracétamol

## I. INTRODUCTION

Les procédés de traitement dans les stations d'épuration ne permettent pas toujours d'éliminer toute la pollution et l'on retrouve des traces de polluant dans les eaux en sortie des stations. L'exemple caractéristique est la présence de substances pharmaceutiques qui peuvent avoir un impact sur les organismes vivants [1]. On peut même retrouver ces substances dans les eaux pour la consommation humaine.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et afin d'éliminer les traces de micropolluants pharmaceutiques dans les eaux, de nombreuses techniques d'oxydation avancée (TOAs) ont vu le jour ces dernières années. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète [2]. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Ces techniques sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée pour une

minéralisation totale, ces techniques permettent une dégradation en composés moins toxiques et moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimiques qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme le font les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abaissement du taux de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.) [3]. Toutes ces TOAs sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles °OH, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants.

Parmi les TOAs, la photocatalyse hétérogène est un processus qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout les autres procédés de catalyse hétérogène [4] :

- 1 - transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
- 2 - adsorption d'au moins d'un réactif,
- 3 - réactions en phase adsorbée,
- 4 - désorption des produits intermédiaires et/ou finals,
- 5 - transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Le rayonnement lumineux nécessaire à notre procédé peut être fourni par le rayonnement solaire. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le deuxième pilier de la photocatalyse est le semi-conducteur. Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, GaP, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdS [5,6]. Le

CdS et le GaP ont l'avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire que le TiO<sub>2</sub>, mais ils sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

Le TiO<sub>2</sub>, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [7]. Plusieurs auteurs ont montré qu'effectivement le dioxyde de titane présente une efficacité photocatalytique plus importante [8]. Reste que l'une des limitations du procédé photocatalytique en présence de TiO<sub>2</sub> est la recombinaison des porteurs de charge dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du TiO<sub>2</sub>. D'autre part, la non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>, plusieurs recherches se sont effectuées sur la modification de TiO<sub>2</sub> :

- Taille : la diminution de la taille des particules a permis d'augmenter le rapport surface/volume ainsi que la surface d'interaction SC-polluant. Simultanément, des études de réflectance diffuse résolues en temps ont montré que la concentration des porteurs de charge sur la surface est améliorée en diminuant la taille des particules [9].

- Dopage métal : *Hoffman et al.* [10] ont montré que la substitution systématique des atomes Ti par des atomes métalliques (Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Re<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> et Al<sup>3+</sup>) modifie l'absorption du TiO<sub>2</sub> (de taille 2-4 nm) en introduisant des niveaux énergétiques localisés entre la BV et la BC de TiO<sub>2</sub>. L'énergie de ces niveaux ainsi que la distribution et concentration de dopants dans le semi-conducteur jouent un rôle important dans les processus photocatalytiques d'oxydation du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) et de réduction du tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>).

- Fer : la substitution des atomes de Ti par des atomes de Fe dans le réseau du TiO<sub>2</sub> est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. Des études de simulation DFT sur l'introduction du fer dans le réseau du TiO<sub>2</sub> en phase rutile ont été menées par *Asai* [11] et plus récemment par *Yalçın* [12] pour le TiO<sub>2</sub> en phase anatase. Dans les deux scénarios, un léger déplacement des énergétiques de la BV et BC et la création de niveaux intermédiaires sont prédits : ces événements sont fondés sur l'interaction des orbitales 3d du fer avec la bande de conduction de TiO<sub>2</sub>. En conséquence, les nanoparticules de Fe-TiO<sub>2</sub> sont capables d'absorber la radiation visible.

- Palladium : *Wang* [13] a montré que la déposition de Pd sur la surface du TiO<sub>2</sub> diminue de façon importante la vitesse de dépolarisation des particules au point que l'accumulation de charges négatives dans les particules devient nulle. Ce phénomène est attribué à l'amélioration du mécanisme de capture et de transport des (photo) électrons par le Pd vers l'O<sub>2</sub> adsorbé. Avec la diminution des électrons dans les particules, la probabilité de recombinaison de charges diminue et le processus photocatalytique est plus efficace [14].

- Autres métaux : la déposition de métaux tels que le Cu, Pt, Au, Ag sur la surface de TiO<sub>2</sub> améliore son activité photocatalytique. D'une part les clusters/nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges. D'autre part il existe une action synergique entre le TiO<sub>2</sub> et les propriétés catalytiques propres du métal. Ainsi les nanoparticules dopées au cuivre, Cu-TiO<sub>2</sub> ont été fréquemment appliquées dans les traitements biologiques/antibactériens, dans des réactions de réduction de CO<sub>2</sub> [15]. Les nanoparticules dopées avec du platine (Pt-TiO<sub>2</sub>) sont utilisées dans le «water splitting» et dans la production d'H<sub>2</sub> à partir d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides organiques de petite taille à température ambiante [16]. Les nanoparticules dopées avec de l'or (Au-TiO<sub>2</sub>) de façon équivalente au Pt-TiO<sub>2</sub> ont des applications intéressantes pour la production d'H<sub>2</sub> car elles absorbent dans le domaine du visible vers 450nm grâce aux «surfaces plasmon-résonance» propres aux nanoparticules d'or [17].

L'objectif principal de cette étude est d'augmenter les performances de la photocatalyse solaire pour la dégradation du paracétamol en présence du dioxyde de titane en suspension et d'optimiser les conditions de fonctionnement des réacteurs photocatalytiques. Pour cela nous avons testé de nouveaux catalyseurs dopés par des métaux.

## II. MATERIEL ET METHODE

### II.1. Réactifs chimiques utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le paracétamol qui représente un polluant pharmaceutique comme molécule organique biorécalcitrante.

le paracétamol, encore connu sous le nom d'acétaminophène, est l'analgésique le plus couramment utilisé dans le monde et plus précisément dans différentes spécialités médicamenteuses pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures [18, 19]. Il est transformé dans le foie en métabolites sulfates et glucuroconjugués, et est excrété dans l'urine [20]. La source majeure de la pollution des eaux de surface par le paracétamol provient des effluents de stations d'épuration [21], tandis que la pollution des sols et des eaux souterraines est plus limitée. Si ses effets toxiques à forte dose sont bien connus pour l'homme (dommages hépatiques), les conséquences sur l'environnement de sa présence sont moins bien renseignées [22]. Cependant une homologie de récepteur chez la truite arc-en-ciel suggère une sensibilité des poissons à cette molécule [23]. Chimiquement, le paracétamol est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-acétamidobenzène qui est un dérivé phénolique. Sa formule brute est: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> et sa masse molaire est de 151,1626 g/mol, son spectre d'adsorption dans l'eau indique une longueur d'onde maximale à 243 nm.

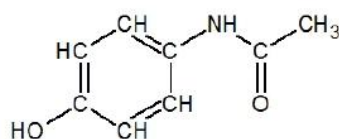


Fig. 1. Structure moléculaire du paracétamol.

Commercialisé par la firme Millennium, le dioxyde de titane PC500 a été utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail. Il est sous forme d'une poudre blanche utilisé en suspension dans la solution à traiter. Il est constitué d'une seule forme cristalline de  $\text{TiO}_2$  : l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile. La taille moyenne des grains est de 5 à 10 nm. Sa surface spécifique est de  $320 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Pour le dopage du  $\text{TiO}_2$  de type PC500 nous avons opté pour la méthode d'imprégnation volumique qui consiste à mettre en contact un solide avec un liquide contenant les composants à déposer sur la surface qui sont dans notre cas le cuivre (Cu) et l'argent (Ag) à plusieurs pourcentages.

### II.2. Dispositif expérimental

Afin d'évaluer la dégradation photocatalytique des polluants étudiés ainsi que les conditions opératoires optimales, une nouvelle conception d'un réacteur tubulaire en verre a été réalisée (fig.2). Ce dispositif expérimental est constitué de 19 tubes de 50 cm de longueur et 5 mm de diamètre interne placés en parallèle. Un réservoir de deux litres (2L) a été utilisé dans lequel la solution a été introduite. Différentes quantités de particules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ont été constamment dispersées en utilisant un agitateur magnétique. Ce mélange réactionnel est recyclé au moyen d'une pompe péristaltique permettant ainsi la recirculation de la solution. Le réacteur a été irradié par 02 lampes U.V.A comme source de rayonnement.

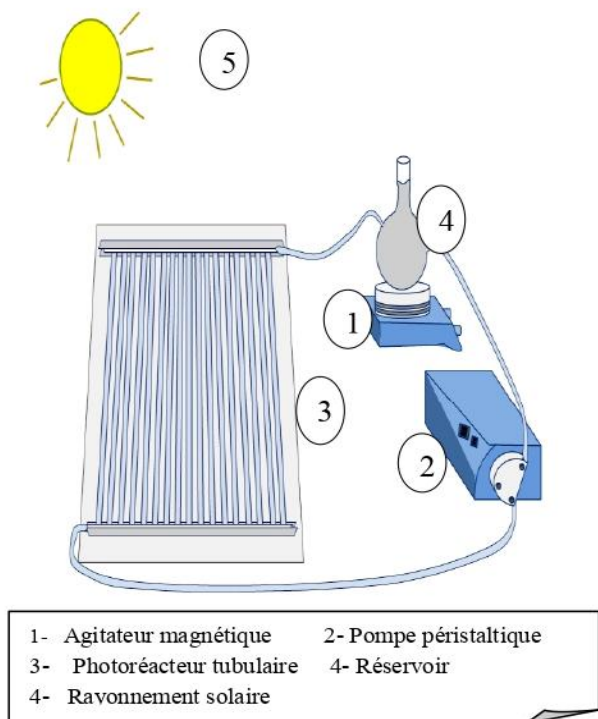


Fig.2. Schéma de l'installation expérimentale.

## III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### III.1. Choix du catalyseur

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le photocatalyseur le plus utilisé lors de la dégradation des polluants organiques. Afin de déterminer le type de dioxyde de titane le plus performant, une étude préliminaire a été menée pour la dégradation du paracétamol en présence de différents types d'oxyde de titane à savoir le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, le  $\text{TiO}_2$  PC 500 Millennium et le  $\text{TiO}_2$  commercial Biochem nommé  $\text{TiO}_2$  42.

Une série d'expérience a été réalisée en batch dans différents milieux réactionnels (Acide, neutre et basique) et sous irradiation par deux lampes de 24 watt de puissance chacune. La photodégradation du paracétamol a été évaluée en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- Une quantité de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) :  $0,4 \text{ g/l}$
- Une concentration initiale en paracétamol :  $10 \text{ mg/l}$

Les courbes illustrées dans la figure 3 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite pour différents types de catalyseur et dans différents milieux. Les courbes montrent que pour tous les cas étudiés, le paracétamol a été oxydé de façon appréciable. Les taux de dégradation obtenus pour les différents catalyseurs varient entre 30% et 95%.

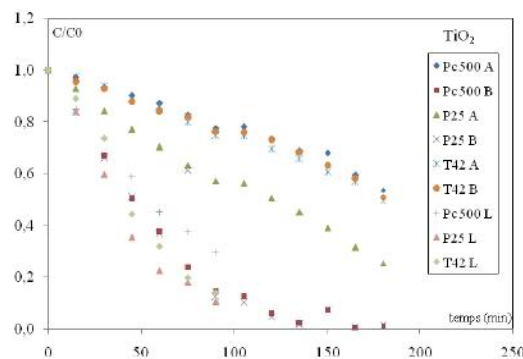


Fig. 3. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol en utilisant différents types de  $\text{TiO}_2$ .

L'allure des courbes est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de la dégradation du paracétamol est de pseudo-premier ordre.

Les constantes de vitesses de pseudo-premier ordre  $k_{app}$ , les vitesses initiales  $r_0$ , les taux de dégradation déterminés après 120 min de traitement ainsi que les temps de demi-réaction sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1. Valeurs des constantes de vitesse apparente, vitesses initiales, le temps de demi-réaction et le taux de dégradation.

	pH	X % à 120 min	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ min	$R^2$
P25	3	49.3	0.0060	0.064	116	0.9959
	Libre	89.3	0.0187	0.223	37	0.9992
	9.5	95.3	0.0144	0.154	48	0.9912
PC500	3	26.5	0.0024	0.026	289	0.9925
	Libre	70.4	0.0104	0.128	67	0.9975
	9.5	94.3	0.0197	0.210	35	0.9984
TiO <sub>2</sub> 42	3	30.6	0.0025	0.026	277	0.9991
	Libre	85.8	0.0183	0.208	38	0.9983
	9.5	27.0	0.0026	0.028	267	0.9994

Les valeurs du tableau 1, montrent que la dégradation la plus importante est observée pour le TiO<sub>2</sub> P25 en milieu basique et le TiO<sub>2</sub> PC 500 en milieu basique également avec un taux de dégradation qui a atteint 95 % et 94% respectivement. En tenant compte des constantes des vitesses apparentes, le TiO<sub>2</sub> PC 500 présente une performance plus importante avec une constante  $k_{app}$  égale à 0,0197  $\text{min}^{-1}$  comparativement à celle de TiO<sub>2</sub> P25 avec  $k_{app}$  de 0,0144  $\text{min}^{-1}$ , d'où vient notre choix pour la suite de notre travail.

### III.2. Comparaison entre les différents procédés d'élimination du paracétamol

Dans cette étude le paracétamol a été soumis à différents procédés : une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur qui joue le rôle d'adsorbant sans aucun contact avec une source lumineuse, une photolyse où le polluant est mis en contact avec de la lumière naturelle en l'absence de catalyseur et une photocatalyse en présence du catalyseur et de la source de rayonnement UV (soleil). La figure 4 représente la concentration réduite en paracétamol en fonction du temps d'irradiation pour les différents procédés étudiés.

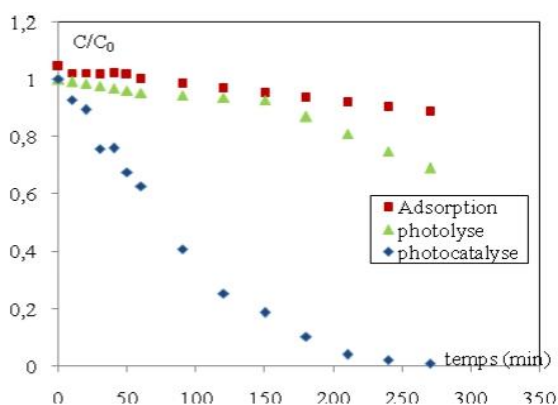


Fig. 4. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différents procédés.  $C_{para}=10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $C_{TiO_2}=0,1 \text{ g/l}$ ; pH libre.

Les résultats obtenus montrent que la quantité du polluant éliminée lors de la photolyse et de l'adsorption est pratiquement négligeable, tandis que lors de la photocatalyse, le taux de dégradation du paracétamol augmente d'une façon remarquable pour atteindre un rendement de 98% au bout de 270 min de traitement. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour la dépollution des polluants organiques tel que le paracétamol, cela rejoint la conclusion trouvée par *Gupta et al.* [24], qui confirme que la photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet l'oxydation de la plupart des polluants organiques. Les études réalisées sur la photodégradation de nombreuses molécules organiques [ 25 ] indiquent d'une manière générale que la cinétique de dégradation est du pseudo premier ordre ce qui a été confirmé d'après l'allure des courbes caractérisées par une diminution de la concentration du paracétamol montrant une allure exponentielle.

### III.3. Effet de la concentration en catalyseur TiO<sub>2</sub>

L'effet de la quantité du dioxyde de titane PC500 utilisée pour la photodégradation du paracétamol a été étudié. Nous avons fait varier les concentrations du catalyseur dans une gamme allant de 0,1 à 1,2 g/L avec une concentration initiale en paracétamol de 10 mg/L, un débit de recirculation de 26 ml/s. Les courbes illustrées dans la figure 5, représentent la variation de la concentration réduite en paracétamol en fonction du temps pour différentes concentrations en TiO<sub>2</sub>.

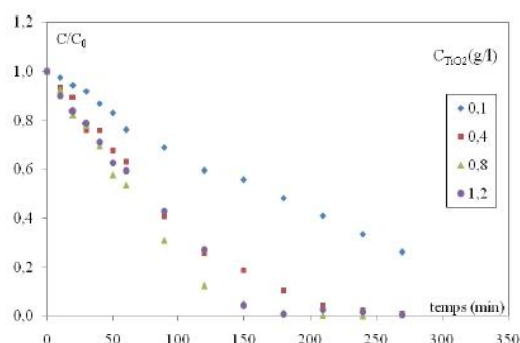
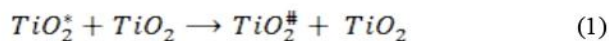


Fig.5. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.

Les résultats montrent que la dégradation du paracétamol augmente avec la concentration du dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> jusqu'à ce qu'il atteigne une concentration maximale de 0,8 g/l. Au-delà de cette valeur, la dégradation reste constante. Ces courbes illustrent l'effet remarquable de la quantité du catalyseur, confirmant ainsi le rôle des sites actifs sur la surface du catalyseur dans le processus photocatalytique. Quand on augmente la quantité du catalyseur, les sites actifs disponibles et la pénétration de la lumière dans le système réactionnel diminuent engendrant une quantité faible de catalyseur activée en suspension [26]. De plus à une grande charge de catalyseur, beaucoup de catalyseurs initialement activés peuvent être désactivés par collision avec les particules

des catalyseurs à l'état fondamental selon l'équation suivante [27] :



Où  $TiO_2^*$  c'est un catalyseur ayant des espaces actifs adsorbés sur sa surface et  $TiO_2^\#$  est la forme désactivé du  $TiO_2$ .

A de grande quantité de  $TiO_2$  les phénomènes l'agglomération et la sédimentation auront lieu, la surface du catalyseur disponible pour l'adsorption de photon va diminuer causant ainsi une diminution de la vitesse de dégradation [28].

Les constantes apparentes de vitesse relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps. Ces valeurs de  $k_{app}$  ainsi les vitesses initiales  $r_0$ , les taux de dégradation  $X$  et les temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau. 2. Valeurs des constantes de vitesse apparente, vitesse initiale et le temps de demi-réaction pour les deux réacteurs.

$TiO_2$ (g/l)	X %	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$r_0$ (mg. $l^{-1}.min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
0,1	73,9	0,0041	0,043	169	0,993
0,4	98,9	0,0078	0,085	89	0,999
0,8	100	0,0106	0,108	65	0,995
1,2	99,5	0,0088	0,089	79	0,992

L'effet de la concentration du semi-conducteur sur la vitesse de dégradation est significatif. Les vitesses de dégradation augmentent avec la quantité de dioxyde de titane jusqu'à atteindre un optimum correspondant à la valeur de 0,8 g/l pour une dégradation complète. Il en est de même pour les constantes de vitesse.

#### III.4. Dopage de $TiO_2$ PC500

Les rayonnements UV représentant 5% de la lumière solaire sont les seuls à pouvoir activer le photocatalyseur  $TiO_2$ . Plusieurs travaux ont permis de montrer que le dopage de  $TiO_2$  avec les éléments métalliques et non métalliques permet d'étendre son activité dans le visible ce qui permet donc d'élargir le domaine d'application [29]. La photocatalyse solaire va s'imposer progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays ; elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

A cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

- Dopage cationique avec des métaux de transition
- Dopage anionique avec les non métaux.

Dans cette partie de travail, nous nous intéressés à la première approche (dopage cationique) où nous avons testé plusieurs métaux à différents pourcentages.

Nous avons sectionné plusieurs métaux à savoir le cuivre et l'argent pour effectuer ces expériences. Différentes préparations du catalyseur dopé à différents pourcentage des métaux (1%, 4%, 10%) ont été menées [30,31].

Des tests préliminaires pour la photodégradation du paracétamol ont été effectués pour définir le meilleur catalyseur dopé et avec quel pourcentage de métal. A cet effet, nous avons mené des essais en batch sous rayonnement solaire et sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en  $TiO_2$  dopé : 0,4 g/L
- Concentration en paracétamol : 10 mg/L
- pH libre.

Les figures 6 et 7 représentent l'évolution de la concentration réduite en paracétamol en fonction du temps pour les différents pourcentages en métal et cela sous irradiation solaire.

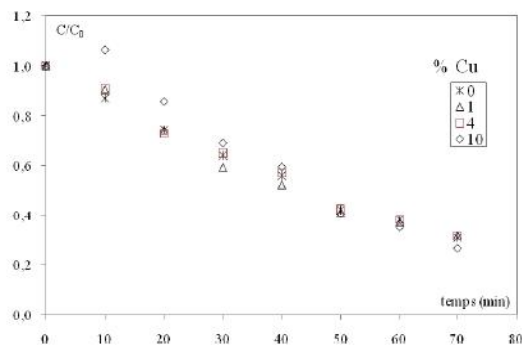


Fig. 6. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différents pourcentages de catalyseur dopé Cu/ $TiO_2$ .

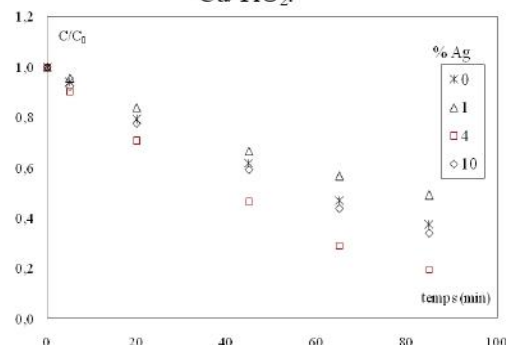


Fig. 7. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différents pourcentages de catalyseur dopé Ag/ $TiO_2$ .

Les résultats obtenus en présence des deux catalyseurs dopés montrent que la photodégradation du paracétamol est améliorée sous irradiation solaire en présence du catalyseur Ag/ $TiO_2$  à 4%.

La présence du cuivre avec les différents pourcentages n'a aucun effet sur la dégradation du paracétamol, alors qu'en

présence de l'argent, la dégradation photocatalytique sous le soleil a un effet significatif. Le taux de dégradation obtenue après 80 min de traitement passe de 62% pour le  $\text{TiO}_2$  PC uniquement à 80% pour 4% Ag/ $\text{TiO}_2$ .

Nous avons supposé que la réaction suit une cinétique de pseudo premier ordre lors de l'utilisation des deux catalyseurs, les valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales ainsi que les temps de demi-réaction et les taux de dégradation sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour les différents pourcentages en métal.

	% Métal	X %	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Cuivre	0	69.0	0.0164	0.1484	42	0.9982
	1	68.2	0.0166	0.1767	42	0.9970
	4	68.2	0.0159	0.1680	44	0.9962
	10	73.4	0.0182	0.1917	38	0.9973
Argent	0	62.5	0.0115	0.1172	60	0.9943
	1	51.0	0.0099	0.1010	70	0.9917
	4	80.7	0.0189	0.1926	37	0.9860
	10	66.0	0.0126	0.1296	55	0.9951

D'après les valeurs du tableau 3, la constante apparente présente un optimum pour le catalyseur dopé avec de l'argent à 4%, ce qui nous pousse à tester ce catalyseur dans les deux réacteurs utilisés dans cette étude et cela dans les conditions opératoires optimales à savoir :

- Débit de recirculation Q : 26ml/s
- Concentration en paracétamol : 10mg/L
- Concentration en Ag/ $\text{TiO}_2$  à 4% : 0,4 g/l

L'évolution de la concentration réduite du paracétamol en fonction du temps pour le catalyseur dopé sous rayonnement solaire est représentée dans la figure 8.

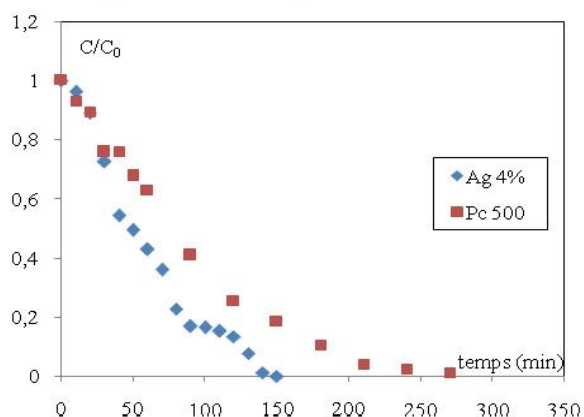


Fig. 8. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol dans le système (Ag- $\text{TiO}_2$ /U.V. solaire)

D'après les courbes de la figure 8, nous observons que la dégradation du paracétamol est beaucoup plus importante en

utilisant un catalyseur dopé 4% Ag/ $\text{TiO}_2$ . Une dégradation complète est obtenue au bout de 150 min de traitement. Ce qui confirme que sous le soleil, le catalyseur dopé améliore nettement le taux d'abattement.

#### IV. CONCLUSIONS

La dégradation du paracétamol a été étudiée par photocatalyse hétérogène en suspension en utilisant le  $\text{TiO}_2$  PC-500 comme semi-conducteur cela sous le rayonnement solaire comme source d'irradiation.

Le procédé photocatalytique semble être performant pour l'élimination de composés organiques résistants aux techniques classiques. La dégradation du paracétamol atteint des taux de 100% au bout de 90 min seulement de traitement sous rayonnement solaire. Ce travail montre

Dans le but d'améliorer et d'augmenter les performances de la photocatalyse solaire, nous avons testé de nouveaux catalyseurs dopés par des métaux. La dégradation du paracétamol est beaucoup plus importante en utilisant un catalyseur dopé 4% Ag/ $\text{TiO}_2$ .

Lors du traitement photocatalytique en présence du catalyseur dopé 4% Ag/ $\text{TiO}_2$ , le taux de dégradation à augmenté de 20% comparativement au traitement avec le catalyseur PC500.

Une dégradation complète est obtenue au bout Ce qui confirme que sous le soleil, le catalyseur dopé améliore nettement le taux d'abattement.

#### REFERENCES

- [1] D.W. Kolpin, M. Skopec, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.D. Zaugg. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions, *Science of the Total Environment* 328 (1-3), 2004, 119-130.
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1), 1999, 51-59.
- [3] S. Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [4] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today* 53, 1999, 115-129.
- [5] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (3), 1994, 199-203.
- [6] J.-M. Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (4), 1983, 333-343.
- [7] D.M. Blake. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. U.S. Department of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [8] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan. Photocatalytic degradation of phenol in water using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  31 (3), 2010, 247-249.
- [9] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, et M. Anpo. Charge Carrier Dynamics of Standard  $\text{TiO}_2$  Catalysts Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (16), 1999, 3120-3127.
- [10] W. Choi, A. Termin, et M. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized  $\text{TiO}_2$ : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (51), 1994, 13669-13679.

- [11] K. Asai, T. Umabayashi, T. Yamaki, et H. Itoh. Analysis of electronic structures of 3D transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (10), 2002, 1909-1920.
- [12] Y. Yalçın, M. Kiliç, et Z. Çınar. Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity, *Applied Catalysis B Environmental* 99 (3-4), 2010, 469-477.
- [13] C. M. Wang, A. Heller, et H. Gerischer. Palladium catalysis of O<sub>2</sub> reduction by electrons accumulated on TiO<sub>2</sub> particles during photoassisted oxidation of organic compounds, *Journal of The American Chemistry Society* 114 (13), 1992, 5230-5234.
- [14] B. Xie, Y. Xiong, R. Chen, J. Chen, et P. Cai. Catalytic activities of Pd-TiO<sub>2</sub> film towards the oxidation of formic acid, *Catalysis Communications* 6 (11), 2005, 699-704.
- [15] K. Hirano, K. Inoue, et T. Yatsu. Photocatalysed reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension mixed with copper powder, *Journal of photochemistry and photobiology A Chemistry* 64 (2) 1992, 255-258.
- [16] S. Jin et F. Shiraiishi. Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, *Chemical Engineering Journal* 97 (2-3), 2004, 203-211.
- [17] O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, et V. Keller. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub> (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, *Journal of Catalysis* 269 (1), 2010, 179-190.
- [18] J.V. Holm, K. Ruegge, P.L. Bjerg, T.H. Christensen. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater down-gradient of a landfill (Grindsted Denmark). *Environmental Science Technology* 29(5), 1995, 1415-1420.
- [19] K. Ikehata, N.J. Naghashkar, M. El-Din. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Science Engineering* 28(6), 2006, 353-414.
- [20] K.A. Johnson, R. Plumb. Investigating the human metabolism of acetaminophen using UPLC and exact mass OA-TOF MS. *J. Pharmaceut. Biomed.* 39: 805-810. (2005)
- [21] A. Thomas, T. Ternes. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Resources* 32 (11), 1998, 3245-3260.
- [22] Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie «Médicaments et environnement», 2008.
- [23] M. C. Bregand. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques - Etat des lieux et perspectives. *Archive Institutionnelle de l'Ifremer*, 2009.
- [24] V. K. Gupta, R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, M. Shrivastava. Removal of the hazardous dye—Tartarazine by photodegradation on titanium dioxide surface, *Materials Science and Engineering C* 31 (5), 2011, 1062-1067.
- [25] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada, *Science of The Total Environment* 311(1-3), 2003, 135-149.
- [26] L. Yang, L. E. Yu, M.B. Ray. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, *Water Research* 42 (13), 2008, 3480-3488.
- [27] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials* 89 (2-3), 2002, 303-317.
- [28] C. M. So, M.Y. Cheng, J. C. Yu, P.K. Wong. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere* 46 (6), 2002, 905-912.
- [29] M. Hamadaniyan, S. Karimzadeh, V. Jabbari, D. Villagran. Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity, *Materials Science in Semiconductor Processing* 41, 2016, 168-176.
- [30] I. Ganesh, P.P. Kumar, I. Annapoorna, J.M. Sunliner, M. Ramakrishna, N.Y. Hebalkar, G. Padmanabham, G. Sundararajan. Preparation and characterization of Cu-doped TiO<sub>2</sub> materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, *Applied Surface Science* 293, 2014, 229-247.
- [31] E. Albiter, M.A. Valenzuela, S. Alfaro, G. Valverde-Aguilar, F.M. Martinez-Pallares. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub>: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties, *Journal of Saudi Chemical Society* 19(5), 2015, 563-573.