

## Traitement photocatalytique d'un polluant pharmaceutique avec le dioxyde de titane immobilisé

N. Chekir<sup>1\*</sup>, D. Tassalit<sup>2</sup>, O. Benhabiles<sup>2</sup>, M. Belmihoub<sup>1</sup>, H. Habbi<sup>1</sup>, M. Mellal<sup>1</sup>, N. Sahraoui<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 Équipements Solaires. UDES /Centre de Développement des Energies Renouvelables CDER, Bou- Ismail, 42415, W. Tipaza, Algérie.

\*Corresponding author: nchekir@yahoo.fr

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received : 10/12/2016

Accepted : 18/10/2017

#### Key Words:

Photocatalysis;  
Dioxyde de titane;  
Paracétamol.  
Water treatment.

#### Mots clés:

Photocatalyse ;  
Dioxyde de titane ;  
Paracétamol ;  
Traitement des eaux.

### ABSTRACT/RESUME

**Abstract:** In order to treat wastewater, the new techniques are used in a lot of countries especially those which know shortage in water. Among these techniques, the most spread one is the heterogeneous photocatalysis. It includes the decomposition of organic compounds into water and carbon dioxide, leading to interesting properties of surfaces covered with photocatalyst. This project work aims to the degradation of persistent water's pollutant which is "paracetamol". This treatment is made throw a solar reactor fixed bed in presence of titanium dioxide with the use of two different light sources namely UV lamps for artificial radiation and the sun such as natural radiation. So that we compare efficiency of this two different light sources. The semi-conductor used is supported TiO<sub>2</sub> on cellulose based paper (media 1048). The influence of some parameters was studied such as the initial concentration of pollutant and pH of solution.

**Résumé :** L'application de nouvelles techniques pour le traitement des eaux prend une ampleur considérable dans un grand nombre de pays surtout dans ceux qui connaissent une pénurie en eau. Parmi ces techniques se distingue l'une des plus répandue actuellement : la photocatalyse hétérogène. Par l'action jumelée d'un semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>) et d'une irradiation ultraviolette, ce procédé induit à la décomposition des polluants organiques donnant lieux à une eau propre et du CO<sub>2</sub>. L'objectif de ce travail est d'appliquer cette nouvelle technique pour la dégradation d'un polluant biorécalcitrant (Paracétamol). L'influence de certains paramètres (pH, concentration initiale en polluant) a été étudiée à l'aide d'un photoréacteur à lit fixe. Le support catalytique utilisé est du TiO<sub>2</sub> PC-500 (média 1048) fixé sur un papier cellulose.

### I. Introduction

Depuis plusieurs décennies, les activités humaines ont des impacts majeurs sur les ressources en eaux et sur leur qualité. En effet, l'industrialisation a permis le développement et la

production de biens matériels répondant aux besoins de l'Homme, et ce à des rythmes que l'humanité n'avait jamais connus. Les rejets industriels, l'usage sans modération de pesticides dans l'agriculture, de produits pharmaceutiques ainsi que l'accumulation des déchets ménagers sont

essentiellement à l'origine de la contamination des réserves mondiales d'eau. Ces phénomènes, conjugués à une forte croissance démographique, génèrent une menace pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes. La pollution de l'eau est donc une altération qui rend son utilisation dangereuse perturbant la vie aquatique. Plusieurs pays du Sud se voient entraînés dans une situation de «stress hydrique». Hormis sa grande richesse aquatique, l'Algérie est l'un de ces pays fortement atteints par cette insuffisance en eau. En effet, depuis les années 1980, elle accumule d'énormes retards pour satisfaire la demande des citoyens en eau : en 1962, le ratio des ressources en eau par habitant et par an étant de 1500 m<sup>3</sup> a atteint les 720 m<sup>3</sup> en 1990, les 630 m<sup>3</sup> en 1998 puis a chuté actuellement jusqu'à 500 m<sup>3</sup>[1]. Ce déficit hydrique est un motif de préoccupation pour le gouvernement Algérien, qui à l'instar des autres pays, promulgue la mise en place de plusieurs programmes d'action dans le domaine de purification des eaux de rejets. Les stations de traitement, les plus récentes, ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables et les procédés mis en place tels que les traitements physico-chimiques ou biologiques sont coûteux et consommateurs d'énergie. Pour faire face à cette situation, il est primordial de développer de nouvelles techniques de dépollution moins coûteuses et faiblement dépendantes des combustibles fossiles à travers de nouveaux modèles de gestion intégrés dans une conception de développement durable. Parmi ces nouvelles techniques, les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) qui appartiennent à la dernière génération des techniques mises au point dans ce domaine. Ils ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. Parmi ces procédés, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application [2,3]. Cette technique qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière ultraviolette permet ainsi de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques biorécalcitrants. Aujourd'hui, la photocatalyse se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier. Elle offre le grand avantage, par rapport à d'autres technologies en essor, de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme: TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnS [4, 5, 6]. Le TiO<sub>2</sub> est de loin le plus étudié car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses [7]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [8 -

11]. Le dioxyde de titane a le plus souvent été utilisé en suspension colloïdale. Cependant, l'une des limites de ce conditionnement réside dans la faible diffusion de la lumière à cause de l'opacité de la solution, nécessitant par conséquent un séparateur liquide-solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur, ce qui s'avère délicat et très coûteux. De plus, le recyclage du TiO<sub>2</sub> utilisé est quasi impossible. Ces inconvénients rendent l'application du réacteur à lit fluidisé problématique à grande échelle. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Dans ce contexte, des recherches ont été effectuées ces dernières années entraînant d'une part, l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques...) et d'autre part, le développement des méthodes de dépôt du catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur à base de TiO<sub>2</sub> supporté représente une alternative très intéressante sur le plan économique et technique. Plusieurs supports ont été développés, tels que le verre ou la céramique laissant place à différentes variantes des méthodes de fixation du catalyseur (sol-gel, dépôt en phase liquide, pyrolyse...). Par ailleurs, le média ou la fibre cellulosique en présence de SiO<sub>2</sub> et zéolithes présentent une activité photocatalytique très prononcée. Ce type de conditionnement permet non seulement d'éviter l'étape de séparation mais aussi, d'augmenter le pouvoir d'adsorption des polluants et protéger la fibre de toute dégradation. Dans cette perspective, notre travail consiste à l'application de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination d'un polluant pharmaceutique en utilisant un catalyseur supporté sur un tissu cellulose « media 1048 ».

## II. Matériel et méthodes de mesure

### 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 (Figure 1). Le paracétamol est un antalgique utilisé dans le traitement des symptômes d'intensité faible à modérée. 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

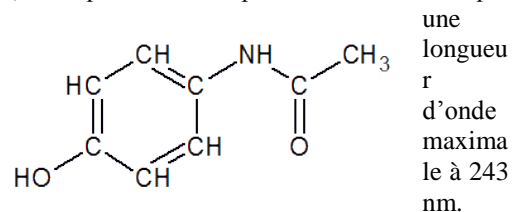


Figure 1. Structure moléculaire du paracétamol.

Le catalyseur utilisé lors de cette étude est un support commercial « media 1048 » fabriqué par la société Ahlstrom qui possède un brevet sur la technique de fixation du  $\text{TiO}_2$  sur différents support. En général, les catalyseurs supportés sont constitués de différents éléments : un catalyseur, un support, un liant inorganique :

- **Catalyseur** : Le catalyseur utilisé est du dioxyde de titane PC-500, commercialisé par la société Millennium. Les cristaux élémentaires, dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm, de structure cristalline anatase (> 99%) avec une surface spécifique BET d'environ  $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sont obtenus après un procédé de fabrication dit «sulfurique». Le principe de ce procédé consiste à neutraliser puis calciner une solution d'oxysulfate de titane ( $\text{TiOSO}_4$ ) obtenue par dissolution de minéraux riches en titane dans un bain d'acide sulfurique.

- **Support** : Un support non tissé composé de fibres cellulosique synthétiques et naturelles.

- **Liant inorganique** : L'immobilisation du dioxyde de titane sur le support fibreux impose l'utilisation d'un liant pour fixer durablement le photocatalyseur. Ce liant doit être résistant au rayonnement ultraviolet et à la photocatalyse, transparent aux UV et protégeant les fibres du  $\text{TiO}_2$ . La silice colloïdale possède toutes ces propriétés, elle présente une surface spécifique d'environ  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  avec des particules élémentaires comprise entre 20 et 30 nm de diamètre.

## II.2. Dispositif expérimental

Afin d'évaluer la dégradation du paracétamol ayant fait l'objet de notre étude, un photoréacteur à lit fixe a été utilisé. Cette installation se caractérise par sa forme parallélépipède rectangulaire inclinée, fabriquée en plexiglas, d'une longueur de 500 mm, une largeur de 400 mm et une hauteur égale à 100 mm. Un réservoir de deux litres (2L) contient la solution à traiter qui est recyclé au moyen d'une pompe péristaltique permettant ainsi la recirculation de la solution. Cette solution a été irradiée en utilisant deux sources de rayonnement, le soleil

comme rayonnement naturel et des lampes U.V. comme rayonnement artificiel.

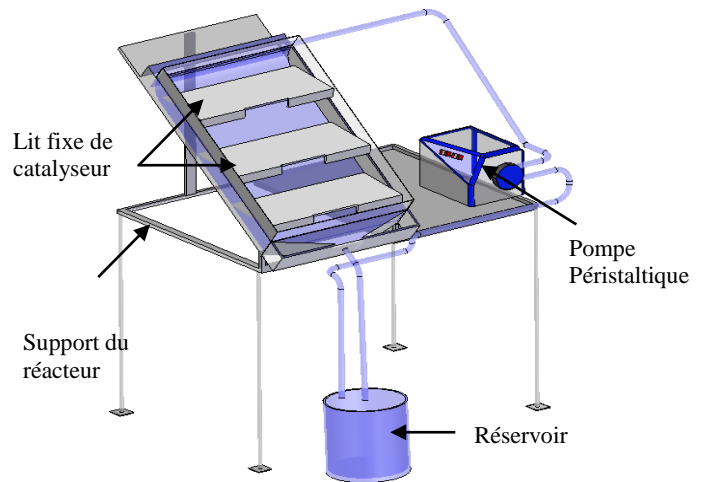


Figure 2. Installation expérimentale

## III. Résultats et discussion

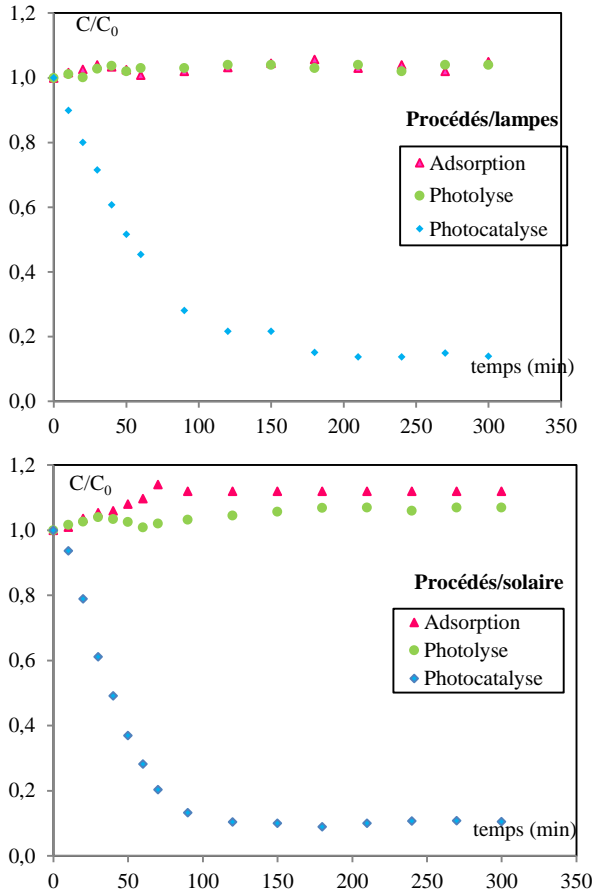
### III.1. Comparaison des différents procédés sur l'élimination du paracétamol

Pour la dégradation du paracétamol, une étude comparative a été menée entre différents procédés : l'adsorption, où la solution n'est mise en contact qu'avec le catalyseur «  $\text{TiO}_2$  PC-500 (média 1048) » qui intervient comme adsorbant sans aucune irradiation lumineuse, la photolyse, où le polluant est mis en contact avec une source lumineuse en l'absence de catalyseur, et enfin la photocatalyse en présence de la source de rayonnement U.V. (solaire ou lampe) et du catalyseur avec une quantité de  $2 \text{ mg/cm}^2$ .

Nous avons effectué une série d'essais en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du paracétamol : 10 mg/L ;
- Volume réactionnel: 2 L ;
- pH libre (6,2-6,4).

La figure 3 représente l'évolution de la concentration réduite du paracétamol en fonction du temps pour les différents procédés étudiés.

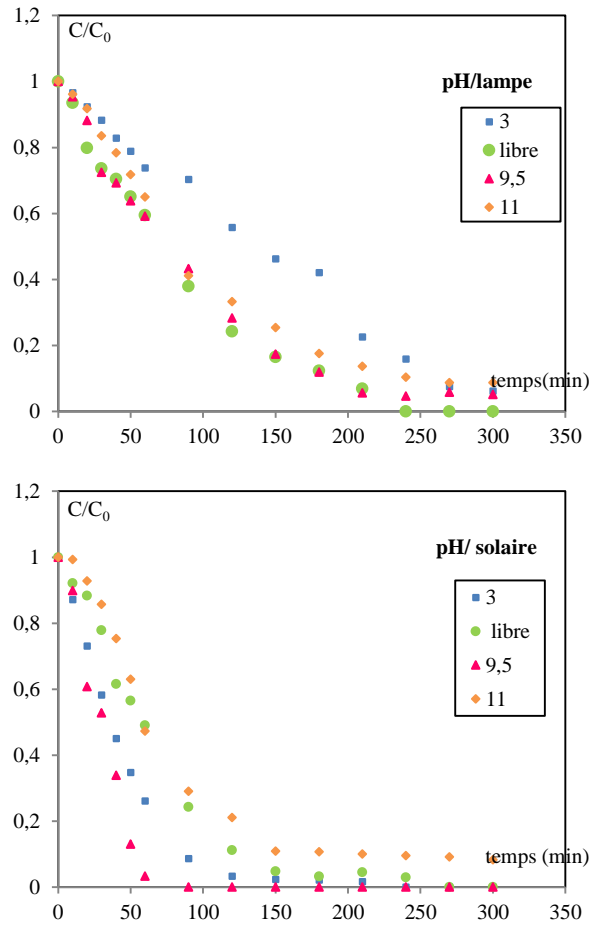


**Figure 3.** Evolution temporelle de la concentration réduite du Paracétamol pour différents procédés,  $C_{para} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH libre.

Les résultats représentés dans la Figure 3 montrent une similarité pour les deux sources de rayonnement. En effet, la photolyse et l'adsorption restent insignifiantes par rapport au mécanisme de dégradation photocatalytique du paracétamol avec un taux d'abattement de 1% seulement, tandis que lors de la photocatalyse et en présence jumelée de dioxyde de titane avec les rayonnements U.V., l'efficacité du traitement augmente d'une façon remarquable pour atteindre un rendement de 90% au bout de 300 min de traitement. A partir de ces résultats nous pouvons conclure que la photocatalyse hétérogène  $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$  (solaire ou par lampes) est de loin le procédé le plus performant pour l'élimination des polluants organiques tel que le paracétamol, cela rejoint la conclusion trouvée par *Gupta et al.* [12], qui confirme que la photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet l'oxydation de la plupart des polluants organiques. Nous nous sommes donc intéressés à ce dernier procédé pour étudier la dégradation de cette molécule.

### III.2. Effet du pH de la solution

Le pH a un effet considérable sur la dégradation photocatalytique des composés organiques. Il est donc nécessaire d'étudier son influence lors de la photodégradation du paracétamol. Pour cela, une série d'expériences a été réalisée en variant le pH de la solution (3, libre, 9,5 et 11). Ces expériences ont été effectuées en maintenant un débit de 17,7 ml/s et une concentration en paracétamol de 10 mg/L sous l'influence de deux sources d'irradiations solaire et artificielle. Les courbes représentant les concentrations réduites en paracétamol pour les deux sources d'irradiations (naturelle et artificielle) sont regroupées sur la Figure 4.



**Figure 4.** Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différents pH,  $C_{para} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Les courbes regroupées dans la figure 4 montrent que le pH a un effet significatif sur la dégradation du paracétamol. Il est intéressant de souligner que l'efficacité de la photodégradation du paracétamol est beaucoup plus importante dans une plage de pH libre à moyennement basique (9,5) et cela sous les deux différentes sources d'irradiation. Nous pouvons dire que le pH optimal pour la dégradation du paracétamol correspond au pH 9,5 où un taux de

dégradation de 100% est atteint au bout de 90 minutes d'irradiation solaire seulement. Ce qui est en accord avec les résultats de *Yang et al.* en 2008 [13] et de *Jallouli et al.* en 2014 [14]. Ces courbes nous ont permis de remarquer que le traitement sous irradiation solaire est beaucoup plus performant, et que la dégradation complète a été atteinte au bout de 120 min seulement contrairement au traitement sous rayonnement artificiel où le taux obtenu n'est que de 95% au bout de 300 min.

### III.3. Effet de la concentration initiale en paracétamol

Comme une certaine quantité d'U.V. peut être absorbée par les molécules de polluants plutôt que par la surface du  $TiO_2$ , il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en polluant. Il est donc plausible de penser que la photodégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en paracétamol sur l'efficacité du procédé photocatalytique, une série d'expériences a été effectuée dans une plage de concentration allant de 2,5 à 40 mg/L pour les deux sources d'irradiation. L'oxydation photocatalytique du paracétamol a été évaluée en maintenant un débit de 17,7 ml/s et un pH 9. Les courbes représentant les concentrations réduites en paracétamol en fonction du temps sous les deux sources d'irradiation sont illustrées sur la Figure 5.

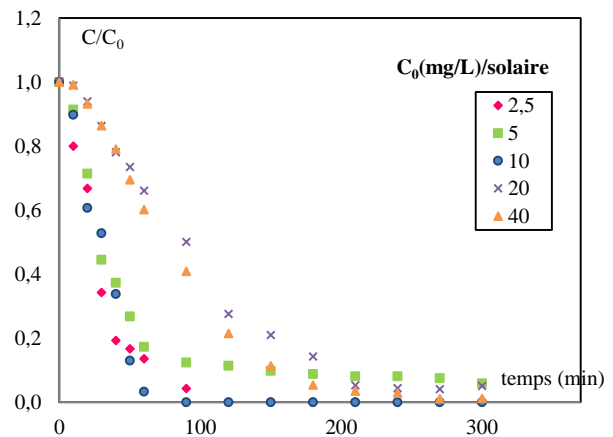
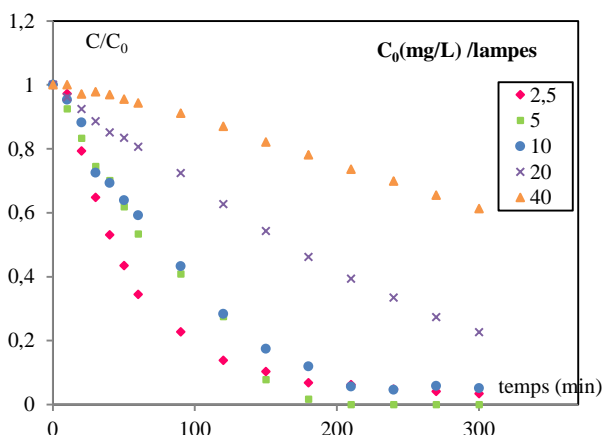


Figure 5. Evolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différentes concentrations initiales en polluant,  $Q=17,7$  ml/s;  $pH=9,5$ .

Les courbes de la Figure 5 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite du paracétamol pour différentes concentrations initiales en polluant sous les deux sources d'irradiation. Ces courbes indiquent une amélioration de la dégradation du polluant avec la diminution de sa concentration initiale. Le taux de dégradation diminue de 99 % à 38% pour des concentrations allant de 2,5 à 40 mg/l sous rayonnement par lampe alors que sous irradiation solaire, cette différence de dégradation n'est pas aussi importante, ce qui nous laisse conclure que le traitement sous rayonnement solaire est beaucoup plus efficace. Aussi la vitesse apparente de la réaction croît avec la diminution de la concentration initiale en paracétamol. En effet, il a été rapporté dans la littérature [15], que la réaction photocatalytique se produit entre le substrat adsorbé (Paracétamol) et les radicaux  $OH^\bullet$  générés sur la surface du  $TiO_2$ . Ceci accentue l'effet positif de la concentration initiale en polluant sur la photocatalyse hétérogène au cours de laquelle, lors de leur passage à l'état adsorbé, les interactions entre les molécules diminuent.

### IV. Conclusion

La dégradation du paracétamol a été étudiée par photocatalyse hétérogène sur un lit fixe en utilisant un catalyseur commercial media 1048 et cela sous deux sources de rayonnements solaire et artificiel.

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

clairement que la photocatalyse est le procédé le plus efficace pour l'élimination de ce polluant.

La photodégradation du paracétamol suit une cinétique de pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du polluant. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique du paracétamol.

Cette étude met l'accent sur l'utilité de la nouvelle technologie des supports photocatalytiques afin d'éviter l'étape de la filtration en fin de traitement.

## V. References

1. M. Mozas & A. Ghosn. Etats des lieux du secteur de l'eau en Algérie, Institut de prospective économique du monde méditerranéen, 2013.
2. J-M.Herrmann. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461–468
3. J-M.Herrmann. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 85–93
4. J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C. Martínez, S. Navarro. Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight, *Chemosphere*, 87 (2012) 954–961.
5. J.M. Herrmann, M. Mozzanega, P. Pichat. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry*, 22 (1983) 333-343.
6. C. Karunakaran, P. Anilkumar. Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265 (2007) 153–158
7. K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima. Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent Applications. *ElectrochimicaActa* 84 (2012) 103–111
8. R.W. Matthews. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *Journal of Catalysis*, 111 (1988) 264-272.
9. Y. Nosaka, M.A. Fox. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988) 1893-1897.
10. M. D. Archer, A. J. Nozick. Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion. Series of photoconversion of solar energy vol. 3, ed Imperial college press, 2008.
11. T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida. Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, *Journal of Chemical Communications*, (1989) 831-832.
12. V. K. Gupta, R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, M. Shrivastava. Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodégradation on titanium dioxide surface, *Materials Science and Engineering C* 31 (5), 2011, 1062–1067.
13. L. Yang, L. E. Yu, M. B. Ray. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Res.* 42 (2008) 3480-3488.
14. N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi. Photodegradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under U.V and sunlight irradiation, *Arabian journal of Chemistry*, 2014.
15. D. Matthews, A. Kay and M. Gratzel. Electrophoretically Deposited Titanium Dioxide Thin Films for Photovoltaic Cells. *Australian Journal of Chemistry* 47(10) (1994) 1869 - 1877.

### Please cite this Article as:

Chekir N., Tassalit D., Benhabiles O., Belmihoub M., Habbi H., Mellal M., Sahraoui N., Traitement photocatalytique d'un polluant pharmaceutique avec le dioxyde de titane immobilisé, *Algerian J. Env. Sc. Technology*, 3:3-A (2017) 441-446