

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

AMARA Nacira
DAHMANI Amira

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Sciences et Génie de l'Environnement
Spécialité : Génie de l'Environnement

Elimination d'un polluant pharmaceutique par photocatalyse hétérogène sur des oxydes métalliques

Soutenu le 16 /01/ 2020

Devant le jury composé de :

LOUNICI	Hakim	Prof	UAMO, Bouira	Président
EL HANAFI	Nawel	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
ZAABAR	Aida	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
AOUDJIT	Farid	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur
AOUDJIT	Lamine	Attaché recherche	UDES, Bou-Ismaïl	Co-Encadreur

Remerciement

Tout d'abord nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné force et envie de finir ce modeste travail.

Nous remercions ;

✓ *Notre encadreur « **Mr. AOUDJIT FARID** » Qui nous a suivi et encadré avec intérêt, grande disponibilité, beaucoup de gentillesse et de compétences.*

✓ *Tout le corps professionnel au sein du laboratoire Génie des procédés à l'université de BOUIRA pour leur soutien.*

✓ *Et particulièrement la chef de département Génie des procédés **Mme .HADIOUCHE Dalila***

✓ *Le président du jury de soutenance **Pr. LOUNICI Hakim** ainsi que les examinateurs **Mme.HANAFI Nawel** & **Mme. ZAABAR Aida** D'avoir pris part au jury de soutenance.*

✓ *Tous nos enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de notre travail.*

✓ *Nos familles & nos amis qui n'ont pas cessés de nous donner force, soutien et aide*

✓ *Toutes les personnes qui ont contribuées directement ou Indirectement dans ce travail.*

Nacira & Amira

Dédicace

A mon père

A ma mère

Pour l'amour qu'ils m'ont donné,

Pour tous leurs sacrifices ...

A mes sœurs Mounira et Soumia

Et mes frères Abd el latif et Hamza

A ma belle sœur Halima & mes beaux frères Ali et Arafat

A mes nièces et mes neveux

A mon fiancé Mourad

A mes oncles en particulier Mahfoudh et Fouad

A ma tante Hassiba

Et ma cousine Nadjla

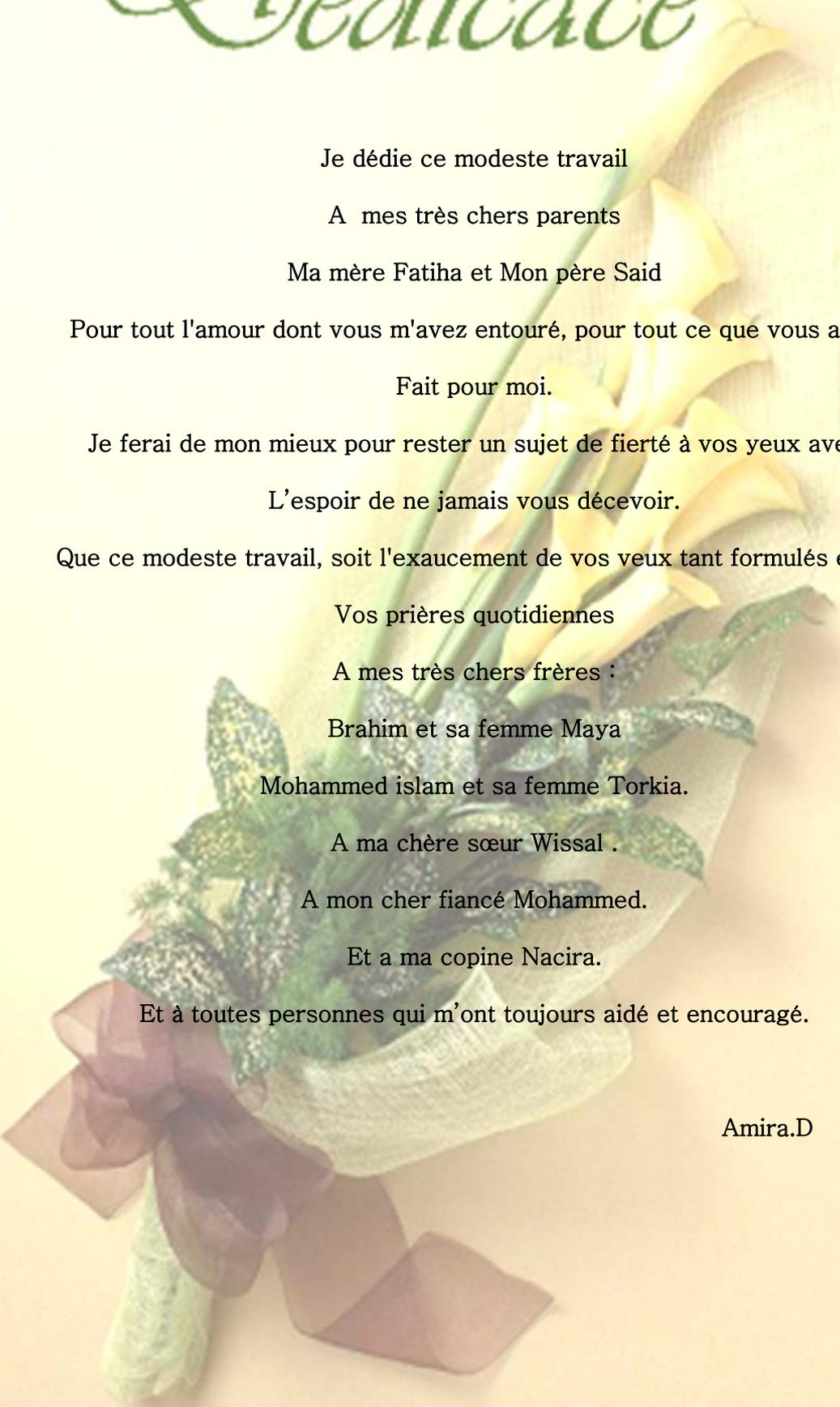
A la mémoire de Mon cousin Fouad & Mon amie Djazia

A ma copine & ma binôme : Amira

A tous ceux qui me sont chers ...

A.Nacira

Dédicace



Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

Ma mère Fatiha et Mon père Said

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez

Fait pour moi.

Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec

L'espoir de ne jamais vous décevoir.

Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de

Vos prières quotidiennes

A mes très chers frères :

Brahim et sa femme Maya

Mohammed islam et sa femme Torkia.

A ma chère sœur Wissal .

A mon cher fiancé Mohammed.

Et a ma copine Nacira.

Et à toutes personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Amira.D

INTRODUCTION GENERALE1

Chapitre I : Pollution des eaux et traitement

Introduction 2

I.1. Définition de la pollution des eaux 2

I.2. Différents types de pollution des eaux 2

I.2.1. Pollution chimique 3

I.2.2. Pollution organique 3

I.2.3. Pollution des océans 4

I.3. Les effets de la pollution 4

I.4. Risque associe aux eaux résiduaires 5

I.5. les origines de la pollution des eaux 6

I.5.1. Les eaux domestiques 6

I.5.2. Les eaux pluviales 6

I.5.3. Les eaux industrielles 6

I.6. Caractérisation des eaux usées7

I.7. Procédés de traitement 8

I.7.1. Procédés physiques 8

I.7.2. Procédés chimiques 8

I.7.3. Procédés biologiques 8

I.7.4. Procédés thermiques 9

I.7.5. Procédés d'oxydation avancée 9

Chapitre II : Généralités sur les médicaments

Introduction	12
II.1. Définition des médicaments	12
II.2. Composition des médicaments	12
II.3. Classification des médicaments	13
II.4. Les antibiotiques	16
II.5. Médicament et environnement	16

Chapitre III : Photocatalyse hétérogène

Introduction	18
III.1. Matériaux semi-conducteurs	18
III.2. Définition de la photocatalyse hétérogène	21
III.3. Principe de la photocatalyse hétérogène	21
III.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	22
III.4.1. Influence du pH de la solution	22
III.4.2. Influence de la concentration initiale en polluant	23
III.4.3. Influence de la dose du photocatalyseur	23
III.4.4. Influence de l'intensité lumineuse	24
III.4.5. Influence de l'oxygène dissous	25
III.4.6. Influence de la température	25
III.5. Sources lumineuses	25
III.5.1. Lumière artificielle	26
III.5.2. Lumière solaire	27
III.6. Cinétique de la photocatalyse hétérogène	28
III.7. Application de la photocatalyse hétérogène	29

III.8. Les oxydes métalliques	29
III.8.1. L'oxyde de Titane	29
III.8.1.1. Généralité	29
III.8.1.2. Structure du l'oxyde de titane	30
III.8.1.3. Mode d'action de TiO ₂	31
III.8.1.4. Avantages de l'application de TiO ₂ comme catalyseur	32
III.7.2. L'oxyde de zinc (ZnO)	32
III.7.2.1. Généralité	32
III.7.2.2. structure du l'oxyde de zinc	33

Chapitre IV : Caractérisation de matériaux photocatalyseur

Introduction	34
IV-1. Diffraction des rayons X	34
IV.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
IV.3. Détermination du pH de charge nulle	37

Chapitre V : Dégradations photocatalytiques de Métronidazole

Introduction	40
V.1. Polluant	40
V.2. Protocole Expérimental	41
V.3. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique de métronidazole	43
V.3.1. effet de la dose de photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique de métronidazole	43
V.3.2. Effets de la concentration initiale en métronidazole sur la dégradation photocatalytique	46

V.3.3 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la solution de métronidazole	49
V-4 Cinétique de la dégradation	52
Conclusion générale	55

Liste des figures

Figure I.1 : Différent procédé d'oxydation avancée.

Figure II.2 : médicament-composition, origine et forme.

Figure III.3 : configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : a) chevauchement des bandes de valences et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction.

Figure III.4 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

Figure III.5 : Principe général de la photocatalyse sur un semi-conducteur.

Figure III.6: Influence du flux photonique sur la cinétique photocatalytique.

Figure III.7 : Représentation des structures de TiO_2 : (a) Rutile, (b) Anatase.

Figure III.8 : Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO_2 .

Figure III.9. Représentation des structures de ZnO :(a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc Blende (c) hexagonal (wurtzite)7).

Figure IV.10 : Diffractogrammes des rayons X du matériau ZnO .

Figure IV.11 : Diffractogrammes des rayons X du matériau TiO_2 .

Figure IV.12 : Spectres Infrarouges du matériau TiO_2 .

Figure IV.13 : Spectres Infrarouges du matériau ZnO .

Figure IV.14: le pH de point de charge nulle (TiO_2).

Figure IV.15 : le pH de point de charge nulle (ZnO).

Figure V.16 : Dispositif expérimental.

Figure V.17 : influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du polluant métronidazole sur a) TiO_2 et b) ZnO .

Figure V.18 : variation de la concentration résiduelle en polluant en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de a) TiO_2 et b) ZnO .

Figure V.19 : influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo dégradation du polluant sur a) TiO₂ et b) ZnO .

Figure V.20 : variation de la concentration résiduelle au polluant en fonction du temps d'irradiation sur a) TiO₂ et b) ZnO.

Figure V.21: La variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation pour les deux photocatalyseur a) TiO₂ et b) ZnO.

Figure V.22 : la variation de la concentration résiduelle en polluant métronidazole en fonction du temps d'irradiation pour chaque pH sur a) TiO₂ et b) ZnO.

Figure V.23 : Domaine de spéciation de métronidazole.

Figure V.24 : Tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du MND sur TiO₂ (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C).

Figure V.25 : Tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du MND sur ZnO (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C).

Liste des tableaux

Tableau I.1: Risque associés aux eaux résiduaires

Tableau I.2 : caractérisation des eaux usées

Tableau II.3 : quelques classes thérapeutiques de médicaments

Tableau III.4 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés.

Tableau III.5 : Propriétés électriques du ZnO [48-50]

Tableau V.6 : Caractéristiques physico-chimiques du Métrodinazole

Tableau V.7 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la photodegradation sur TiO₂

Tableau V.8: Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la photodegradation sur ZnO

Liste des abréviations

POA : Procédé oxydation avancée.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

O₃ : l'ozone.

UV : Ultrat violet.

A : Absorbance.

MES : Matière en suspension.

pH : potentiel d'hydrogène.

DCO : demande chimique en oxygène.

DBO₅ : demande biologique en oxygène en 5 jours.

λ : La longueur d'onde.

R% : Le rendement.

La croissance évidente des problèmes environnementaux est due à une combinaison de plusieurs facteurs puisque l'impact environnemental des activités humaines a augmenté considérablement en raison de la croissance de la population mondiale, et des activités industrielles.

Avec la révolution industrielle et la croissance démographique, de nombreuses substances chimiques telles que les produits pharmaceutiques : les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires,...etc ont fait leur apparition. Parallèlement à ce développement, et malgré les faibles concentrations des antibiotiques détectés, leur présence dans les eaux environnementales est une préoccupation, parce que les contaminants antibiotiques pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

Le Métronidazole, le polluant étudié dans ce travail est un antibiotique à usage humain une fois évacué dans l'eau après utilisation peut réagir avec des organismes vivants entraînant ainsi des effets néfastes pour leur vie. Ce genre de résidu doit donc être éliminé des eaux usées.

Plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éliminer ou détruire ces polluants, tels que les procédés classiques, la coagulation, la floculation, l'adsorption, le traitement biologique et la séparation membranaire...etc. Cependant, de nombreux types de polluants toxiques graves tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques et le taux de dégradation est très faible. Ainsi que, les procédés d'adsorption suffisent de transférer la forme du polluant de l'eau à l'état solide sans le détruire.

Les procédés d'oxydations avancés apparaissent comme procédés puissants pour le traitement des eaux usées et les eaux souterraines et superficielles contaminées par les composés pharmaceutiques. Cette technique qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une lumière adéquate, permet d'oxyder complètement la plupart des polluants organiques. En outre, elle présente un avantage par rapport à d'autres technologies en essor, de conduire à une minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Dans ce travail, on essaye de mettre en évidence, l'oxydation de Métronidazole par photocatalyse hétérogène en utilisant des catalyseurs solides. La minéralisation des molécules pharmaceutiques par ce procédé est très efficace et très économique.

Ce mémoire se compose d'une introduction générale, de cinq chapitres et une conclusion générale, présenté comme suit:

Dans **le premier chapitre** on présente une étude bibliographique sur les différents types de la pollution, leur impacte sur l'environnement et le milieu récepteur, les principaux procédés de traitement des eaux usée,

Dans **le deuxième chapitre** on présente une généralité sur les médicaments leurs compositions et classification et leur impact sur l'environnement.

Dans **le troisième chapitre** on présente brièvement la photocatalyse hétérogène qui est caractérisé par la production de radicaux hydroxyles et superoxydes, son principe, les catalyseurs qui sont utilisés et les domaines d'applications de ce procédé.

Les deux derniers chapitres sont consacré à une caractérisation des matériaux photocatalyseurs, et l'interprétation des résultats expérimentaux relatifs à l'étude de la photocatalyse d'une suspension aqueuse à l'échelle laboratoire d'un polluant émergent (le métronidazole) sous une source d'irradiation : une lampe UV comme source artificielle. L'optimisation des conditions opératoires ainsi que la modélisation des cinétiques de dégradation du polluant seront présentées.

Introduction

La pollution de l'eau, c'est-à-dire la dégradation de la qualité de l'eau, est très ancienne, et augmente avec l'utilisation croissante et quasi universelle de nouveaux produits polluants, insecticides, engrais, détergents, colorants. Les substances nocives dissoutes ou en suspension migrent dans les sols et dans les nappes souterraines, et peuvent être entraînées par les cours d'eau très loin des lieux d'émission, jusque dans la mer.

I.1. Définition de la pollution des eaux

La pollution est la conséquence de l'introduction de matières, en quantité suffisamment importante pour perturber son fonctionnement habituel à court, moyen, ou long terme. La plus part du temps elle est due à l'activité de l'homme.

On peut aussi la présenter ainsi: modification physico-chimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui crée des nuisances voire un danger pour le monde du vivant [1].

I.2. Différents types de pollution des eaux

I.2.1. Pollution chimique

Créée généralement par des déversements industriels, elle peut se traduire par des rejets biodégradables (cas de rejets minéraux tels que les sulfates nitrates, les phosphates, ... etc.) des métaux lourds (Cr, Cd, Al, Zn, ...) et des composés organiques de synthèse, les sulfates, les phosphates qui entraînent une eutrophisation des lacs [2].

I.2.2. Pollution organique

Elle est essentiellement liée aux rejets urbains et rejets industriels dans ce cas l'eau se charge en matières organiques pouvant être biodégradables susceptibles d'être détruites par autre épuration, mais entraîne en contre partie une consommation importante d'O₂ dissous ou biodégradables selon l'intensité de la pollution, les effets de la pollution sont très variables.

Ces effets dépendent également de la toxicité des éléments polluants, de la température et du débit. Ajoutant a cela que la conséquence de la pollution varie en fonction de la nature du milieu récepteur [2].

I.2.3. Pollution des océans

Plus grave encore, les eaux continentales, chargées de déchets, finissent un jour ou l'autre dans les océans. La plus grande part de la pollution marine provient des activités basées à terre ; écoulements agricoles d'engrais et de pesticides, égouts et rejets industriels. De plus de nombreux autres polluants sont déversés directement dans l'océan : environ 6 million de tonnes de pétrole pénètrent chaque année dans les océans, au cours de l'extraction offshore (le pétrole du sous-sol marin est extrait à partir de plates-formes construites en mer) et du transport dans les pétroliers. Les marées noires ne représentent, en fait qu'une infime partie de la pollution des océans [2].

I.3. Les effets de la pollution

Les conséquences d'un rejet des eaux usées sur le milieu récepteur sont nombreuses. Elles sont dues à la présence d'éléments contenus dans l'eau sous forme dissoute ou particulaire.

La présence des matières en suspension peut provoquer :

- Le trouble de l'eau
- Les dépôts des matières fermentescibles
- Le blocage des mécanismes de photosynthèse
- Le perturbation des conditions d'aération des eaux [2].

I.4. Risque associe aux eaux résiduaires

Une eau résiduaire ou industrielle peut engendrer suivant la nature et la conception de ses constituants, un certain nombre d'effets sur le milieu récepteur, même après avoirs subi une épuration [2], certains risques sont donnés sur le tableau ci-dessous :

Tableau I.1: Risques associes aux eaux résiduaires [2]

<p>Risque pour la santé de l'homme</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Maladies à transmission hydrique <ul style="list-style-type: none"> -par contamination virale poliomyélite, hépatite A -par contamination bactérienne salmonelloses, shigelloses -par protozoaires amibiases, giardias -par helminthes vers parasites, intestinaux • Maladies liées à la présence d'éléments toxiques pour l'homme <ul style="list-style-type: none"> -par micropolluants organiques (détergents, pesticides, composes cycliques d'huile lourdes ou goudrons) -par substances minérales de types métaux lourds (plomb, cadmium, mercure)
<p>Risque de dégradation des écosystèmes aquatiques</p>	<p>Ces risques sont liés a la modification de certains paramètres :</p> <ul style="list-style-type: none"> -physiques tels température, matière en suspension inertes ou non. -physico-chimiques telles vitesses de dissolution de l'oxygène. -chimiques tels nutriments (azote et phosphore) facteurs d'eutrophisation.

I.5. Les origines de la pollution des eaux

Selon l'origine de substance polluante, on distingue :

I.5.1. Les pollutions domestiques

Les eaux domestiques, elles-mêmes divisées en eaux-vannes qui comprennent les eaux des diverses toilettes et eaux ménagères qui englobent les autres eaux, notamment celles qui résultent des lavages [3].

I.5.2. Les eaux pluviales

Elles peuvent, elles aussi, constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...). En outre, lorsque le système d'assainissement est dit "unitaire", les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques. En cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement ("délestage") de ce "mélange" très pollué dans le milieu naturel. Enfin, dans les zones urbaines, les surfaces construites rendent les sols imperméables et ajoutent le risque d'inondation à celui de la pollution [3].

I.5.3. Les eaux industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte [3].

I.6. Caractérisation des eaux usées

Les eaux usées sont caractérisées par des facteurs principaux de pollution dont certains sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Caractérisation des eaux usées [2]

Caractéristiques	Unité de mesure	signification
MES	mg/l	Matières en suspension: c'est la pollution non dissoute, la plus facile à éliminer.
DBO₅	mg d'O ₂ /l	Demande biologique en oxygène en 5 jours : c'est la quantité d'oxygène consommée en 5 jours par les micro-organismes ; la valeur obtenue représente environ 80% de la pollution biodégradable totale
DCO	mg d'O ₂ /l	Demande chimique en oxygène : elle représente la quantité d'oxygène qu'il faut fournir par des réactifs chimiques puissants pour oxyder les matières contenues dans l'effluent
MA	mg /l	Matières azotées : elles représentent la teneur en azote présent dans les eaux usées sous diverses formes (organiques, ammoniacal, nitrate nitrite)
MP	mg /l	Matières phosphorées : Elles représentent la quantité de phosphore total contenu dans l'échantillon
EqH	90g /j de MES 57g/j de MO 15g /j de MA 4g/j de MP	Equivalent habitant: unité conventionnelle de mesure de la pollution moyenne rejetée par habitant et par jour. La même notion et la même définition sont utilisées pour caractériser la pollution industrielle.

I.7. Procédés de traitement

Face au préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution des eaux usées ont été développés. Cette dépollution nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, chimiques et biologiques.

I.7.1. Procédés physiques

Ce sont des méthodes physiques séparatives qui consistent à séparer les polluants de l'eau. Ils sont appliqués pour l'élimination des solides en suspensions, des liquides non miscibles et des polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple l'adsorption (sur charbon actif, zéolite...), les techniques membranaires (micro filtration, ultra filtration...). Ces procédés présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Toutefois, le principal inconvénient de ces procédés est qu'ils ne détruisent pas les polluants mais les transfèrent d'une phase à l'autre [4].

I.7.2. Procédés chimiques

Ils sont généralement appliqués pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante. En effet, l'oxydation partielle des polluants, produit des molécules pouvant être biodégradables. Ils peuvent également être appliqués au traitement d'eaux usées chargées de polluants résistants aux méthodes de biodégradations et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique. Ces procédés ayant la propriété de minéraliser partiellement ou totalement de nombreux composés organiques sont basés sur l'irradiation UV de l'eau à traiter en présence d'eau oxygénée (H_2O_2/UV), d'ozone (O_3/UV) ou d'une combinaison ($O_3/H_2O_2/UV$) qui peut améliorer l'efficacité d'élimination [5].

I.7.3. Procédés biologiques

L'épuration biologique de l'eau est basée sur la dégradation de substances indésirables par des microorganismes en milieu anaérobie ou aérobie (boues activée, lagunage, lit bactérien). Ils font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique, ou l'élimination des micropolluants

toxiques spécifiques, récalcitrants etc., pour lesquels les procédés physico chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux , ou difficiles à mettre en ouvre. Néanmoins les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les polluants le plus toxiques [6]. En outre, bien qu'ils soient moins onéreux, ces procédés restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boue nécessitant des opérations supplémentaires.

I.7.4. Procédés thermiques

Les traitements thermiques utilisent des températures relativement élevées pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogène. Le procédé thermique le plus utilisé est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient être donc limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau [7].

I.7.5. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la génération in situ d'espèces radicalaires dotées d'un pouvoir oxydant fort, telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui peuvent être produits par différents procédés (Figure I.1)

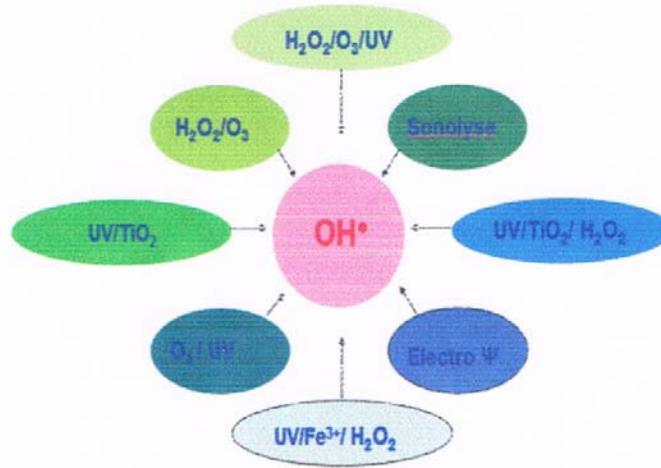


Figure I.1 : Différents procédés d'oxydation avancée

Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de double liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en CO_2 et H_2O . D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Néanmoins, cela peut aussi représenter un inconvénient dans certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte activité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu.

Selon la phase de la réaction (homogène ou hétérogène) et de la méthode employée pour la production des radicaux HO^\bullet , les POAs peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- **Procédés d'oxydation homogène**

Les radicaux sont générés par une réaction chimique, fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

- **Procédés homogène UV**

Ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .

- **Photo catalyse hétérogène**

Une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface d'un photo catalyseur semi-conducteur à large bande interdite tel que TiO₂ , ZnO, CeO₂, BaTiO₃, CdS, Zn, etc.

- **Radiolyse**

Des espèces $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, sont produites par irradiation de forte énergie (rayon - γ) des solutions à traiter.

- **Procédés électrochimiques d'oxydation**

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

- **Procédés électriques et sono chimiques**

Ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique de différence de potentiel (ddp) relativement élevée, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

Introduction

Avant, l'être humain a utilisé des plantes, des minéraux ou des glandes animales comme remède. Ces substances naturelles avec l'apparition des maladies graves sont devenues inefficaces, ce qui a permis l'évolution des nouveaux médicaments d'origine, de formes et de spécificités différentes. Les médicaments sont des substances administrées ayant pour action de prévenir ou de traiter les maladies. Les médicaments possèdent des actions pharmacologiques, et ont pour but de corriger les différentes fonctions anormales de l'organisme causées par une maladie.

II.1. Définition des médicaments

La loi du 25 mars 1964 sur les médicaments définit le médicament comme étant « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines, ou toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou pouvant lui être administrée en vue soit de restaurer, de corriger ou de modifier des fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique, soit d'établir un diagnostic médical. » .

En Algérie, la notion de médicament est précisément définie par la loi 85-05 du 16/02/1985 relative à la protection de la santé :

« on entend par médicament, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques.

II.2. Composition des médicaments

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain, le principe actif, et le plus souvent, une partie inactive faites d'un ou plusieurs excipients [8].

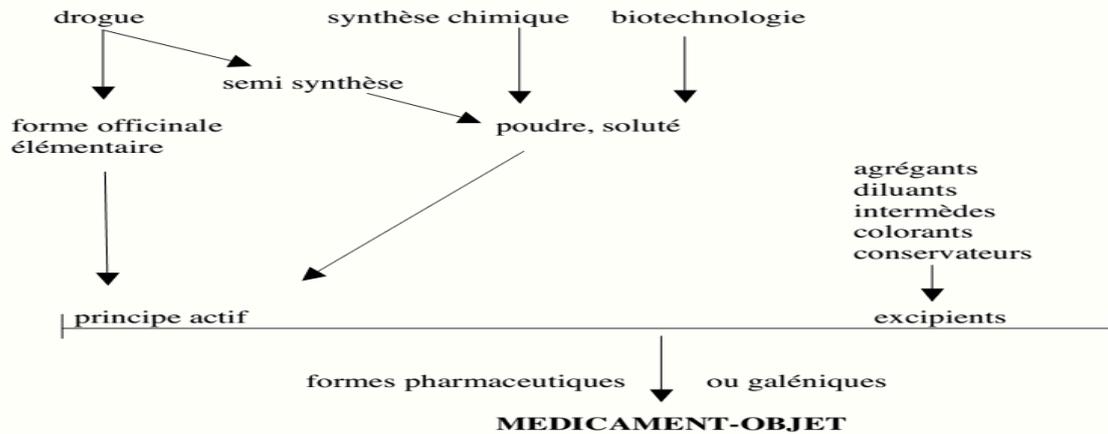


Figure II.2 : Médicament-composition, origine et forme [8]

II.3. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme, classes thérapeutiques selon la pathologie traitée. En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allient les mécanismes d'action et l'effets thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite [8,9].

Tableau II.3 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments [8]

Classe	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	- Aspirine - Paracetamol - Phenazone - Tramadol
Antiarythmiques	- Amiodarone

Anti-asthmatiques	- Salbutamol
Antibiotiques	<ul style="list-style-type: none"> Aminoglycosides <ul style="list-style-type: none"> - Apramycine - Kanamycine β-Lactamines, <ul style="list-style-type: none"> Penicillines <ul style="list-style-type: none"> - Amoxicilline - Ampicilline Cephalosporines <ul style="list-style-type: none"> - Cefaclor - Cefalexine Sulfonamides <ul style="list-style-type: none"> - Sulfaméthoxazole - Sulfachloropyridazine Fluoroquinolones <ul style="list-style-type: none"> - Ciprofloxacine - Erythromycine Macrolides <ul style="list-style-type: none"> - Erythromycine <ul style="list-style-type: none"> - Tylosine Lincosanides <ul style="list-style-type: none"> - Clindamycine
Anticancéreux	<ul style="list-style-type: none"> - Cyclophosphamide - Ifosfamide
Anticoagulants	Warfarine
Anticonvulsivants	Carbamazépine
Anti-diabétiques	-Metformine
Antifongiques	Amphotéricine B
Antigoutteux	-Allopurinol

Antihistaminiques	-Cimetidine
Anti-hypertenseurs	-Propranolol
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	-Aspirine -Acide salicylique -Ibuprofène
Antiseptiques	-Triclosan
β -bloquants	-Atenolol -Bisoprolol -Carazolol
Bronchodilatateurs	-Fenoterol
Régulateurs lipidiques	-Fénofibrate et acide Fénofibrique
-Stéroïdes et hormones	-Progestérone -Testostérone
Stimulants Cardiaques	-Digoxine

II.4. Les antibiotiques

Un des groupes de médicaments les plus importants est celui des antibiotiques. Ils ont une action spécifique avec un pouvoir destructeur sur les micro-organismes à dose thérapeutique. Ils sont sensés être de moindre toxicité pour les autres cellules. Les travaux qui concernent la détection des antibiotiques dans l'environnement sont de plus en plus nombreux en raison de leur grande consommation et de leur effet toxique sur le système écologique [10].

La première définition de l'antibiotique est donnée par Waksman en 1944, c'est une substance d'origine naturelle, produite par des micro-organismes qui à une très faible concentration en le pouvoir d'inhiber la croissance voire de détruire les bactéries ou d'autres micro-organismes [11].

II.5. Médicaments et environnement

Les médicaments une fois consommés par les patients (homme et animaux) sont rejetés dans l'environnement. Leur devenir et leur action présentent des caractéristiques qui leur confèrent un caractère un peu particulier au sein de l'ensemble des xénobiotiques qui peuplent les différents milieux [12]. La présence des composés pharmaceutiques, à savoir les antibiotiques dans l'écosystème a été connue depuis près de 30 ans [13]. La première détection de médicaments dans les eaux superficielles date de 1976 où il avait été mesuré des concentrations de 1 et 2 µg/L d'acide clofibrique et d'acide salicylique dans un lac du Nevada [14, 15].

C'est seulement lorsque le développement de la technologie analytique étendue en milieu des années 1990 confirme leur présence dans les eaux de rejets [13,16]. En 1992 des chercheurs allemands détectent dans les eaux potables à Berlin de l'acide clofibrique, médicament utilisé contre le cholestérol [14].

Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments étant à la hausse dans les pays riches depuis quelques décennies, cette

pollution s'accroît en proportion et fait craindre que certains seuils critiques soient atteints. Or cette problématique n'a jamais été prise en compte dans la gestion de l'eau. La plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances [17].

Introduction

La photo-catalyse hétérogène est apparue dans les années 1972, quand Fujishima et Honda ont rapporté la décomposition photo-catalytique de l'eau sur les électrodes TiO₂ [18], ce dernier a été employé avec succès dans la dégradation d'une grande variété de contaminants, y compris les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les hydrocarbures aromatiques, les agents tensioactifs, et les pesticides [18,19]. Donc la décomposition photo-catalytique des contaminants consiste à irradier un semi-conducteur naturellement ou artificiellement.

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO et CdS, l'utilisation des semi-conducteurs TiO₂ et de ZnO comme photocatalyseur à été de grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie de point de vue chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation [20-23].

III.1. Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)}$$

Où σ_0 désigne un facteur pré-exponentiel (S.m⁻¹) et ΔH_c correspond à l'enthalpie de conduction (Kj/mol).

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur le situent à la limite entre isolant et conducteur.

Un matériau conducteur se caractérise soit par le chevauchement des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (Figure III.3 a) soit par la présence des électrons libres en permanence sur sa bande de conduction (Figure III.3 b) de sorte que les électrons peuvent se déplacer facilement. C'est le cas des métaux qui sont de bons conducteurs électriques.

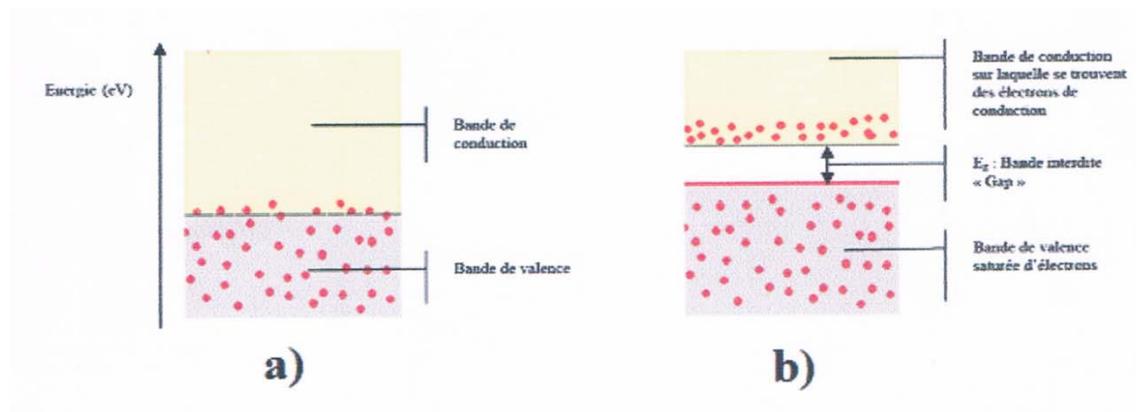


Figure III.3 : configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : a) chevauchement des bandes de valences et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction.

En revanche, dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelées « Gap ».

Les isolants et les semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure III.4). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (de plusieurs eV) entre les deux bandes est tel qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire transiter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Néanmoins, sous une tension très élevée (dite tension de claquage), les électrons pourront être forcés à se conduire au sein du matériau isolant.

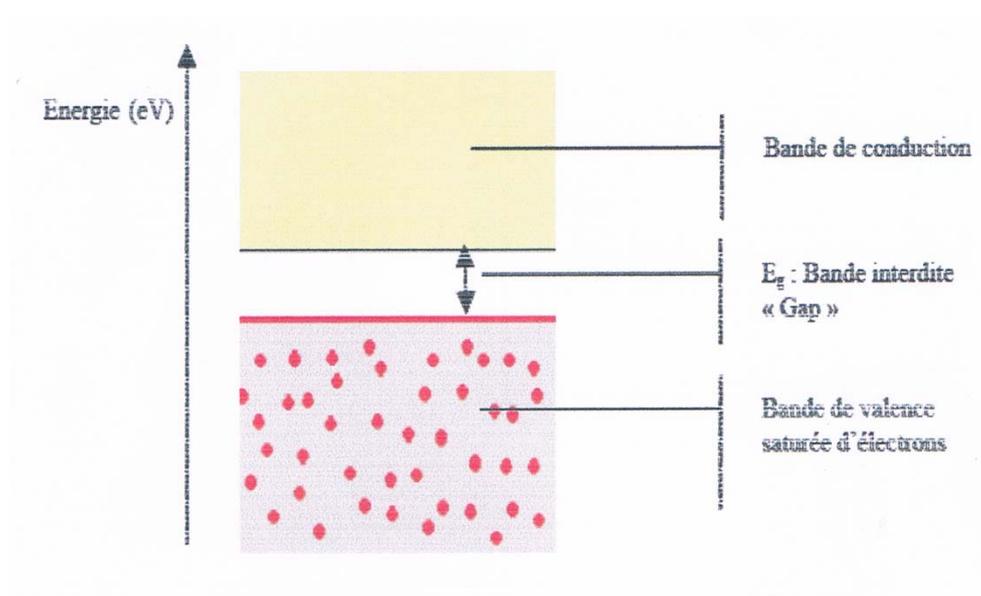


Figure III.4 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

Quant au semi-conducteur, un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite, peut promouvoir certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) dans la bande de conduction et qui deviennent des électrons de conduction. Le site laissé vacant dans la bande de valence est appelé lacune électronique ou « trou ». Il en résulte la formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé sa place originale dans la bande de valence. On parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc l'énergie lumineuse ($h\nu$)) qu'un semi-conducteur doit absorber pour promouvoir la transition électronique est déterminée par la largeur du gap énergétique entre ses bandes de valence et de conduction (E_g) [24]. A cet effet il faut que $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation : $\lambda < hc / E_g$ (ou h étant la constante de planck).

III.2. Définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photo-catalyse à travers les réactions chimiques dites photo-catalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photo-catalyseur. Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont HO• à fort pouvoir oxydant [25].

III.3. Principe de la photocatalyse hétérogène

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH• qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂, ou O₃. Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O.

La photo-catalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photo-catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [26] :

- 1- transfert des molécules de la phase liquide(ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- 2- adsorption en surface du matériau semi-conducteur, en l'occurrence TiO₂
- 3- réaction de la molécule adsorbée.
- 4- désorption des produits de réaction.
- 5- Transfert des produits de la couche limite vers la solution.

La réaction photo-catalytique se produit au niveau de l'étape 3. son principe consiste en la promotion d'un électron(e⁻) de la bande valence (BV) vers la bande de conduction(BC) à l'issue de l'irradiation d'un matériau catalyseur semi conducteur (SC) avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap d'énergie. Ceci résulte dans la réaction de photo-trous (h⁺) dans la bande de valence, la formation de paires

électron/trou (e^-/h^+) à la surface du semi conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. En effet comme l'illustrent les réactions (1) à (4), les photo électrons(e^-) et les photo trous (h^+) peuvent soit se recombiner en engendrant de la chaleur (réaction 2) soit demeurer séparés pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution, autrement dit l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) (réducteur) (réaction 3) ou réduction d'un accepteur d'électrons(A) (oxydant) (réaction 4) [27] :

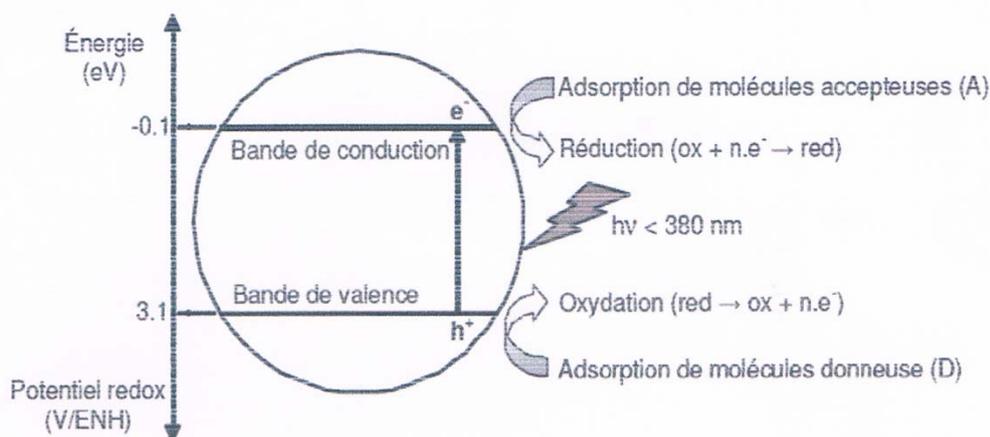


Figure III.5 : Principe général de la photo-catalyse sur un semi-conducteur

III.4. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

Les principaux facteurs expérimentaux pouvant influencer l'efficacité des réactions photo-catalytiques sont détaillés dans les paragraphes suivants :

III.4.1. Influence du pH de la solution

La spéciation d'un bon nombre de composés organiques portant des fonctions acides bases, est affectée par le pH du milieu dans lequel ils se trouvent. En effet, en fonction du pH du milieu, un composé peut être protonné, déprotonné ou être neutre.

D'une part le pH affecte également la charge des groupements présents à la surface du catalyseur, il peut modifier la taille des particules dans le milieu aqueux et d'autre part il affecte ainsi l'attraction électrostatique catalyseur/polluant, l'adsorption du composé sur le catalyseur et au final, le rendement de la réaction de photo-catalyse [28].

Les groupements hydroxyles se trouvant à la surface du catalyseur, ont des propriétés amphotères. Ces groupements peuvent être protonnés ou déprotonnés. Le pH pour générer des radicaux joue un rôle important sur les porteurs de charges du semi-conducteur et du polluant, Dans le cas où ils sont protonnés, la charge de surface du catalyseur est positive et quand ils sont déprotonnés, la charge de surface est négative. Ainsi, selon le pH du milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative.

III.4.2. Influence de la concentration initiale en polluant

La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux $\bullet\text{OH}$ réagissant avec les molécules de polluant. Lorsque les concentrations initiales de polluant augmentent, la probabilité des réactions entre les molécules de polluant et les espèces oxydantes augmente également, ce qui conduit à une amélioration du taux d'élimination. Au contraire, l'efficacité de la dégradation de polluant diminue à mesure que la concentration de polluant augmente. La raison présumée est que, à haute concentrations de polluant, la génération des radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface de catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de polluant. Une autre cause possible de ces résultats est l'effet écran UV de polluant lui-même. A une concentration élevée en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par les particules de photo-catalyseur ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de $\bullet\text{OH}$ et de $\text{O}_2\bullet^-$ ont diminué [29].

III.4.3. Influence de la dose du photo-catalyseur

La quantité de catalyseur mise en œuvre affecte le rendement de dégradation des polluants lors des procédés de traitement photo-catalytique, elle est corrélée à celle des paires électron-trous (générées lors du processus), et influe directement sur la vitesse de réaction. La vitesse augmente avec la concentration du catalyseur jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'absorption totale. Plusieurs études ont montré une augmentation du taux de dégradation d'un composé avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Puis il

est observé une décroissance de ce taux du fait, d'une part de la difficulté de pénétration du rayonnement et d'autre part, d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et ainsi moins de sites d'adsorption seraient disponibles [30-32].

III.4.4. Influence de l'intensité lumineuse

Des auteurs ont montré qu'il existe une relation entre la vitesse de la réaction de dégradation photo-catalytique et l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur [28,33,34]. Cette relation est définie par l'équation suivante:

$$n r = KI$$

Où

r : est la vitesse de la réaction ;

I : l'intensité lumineuse ;

K : la constante de la réaction I

n : l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité.

Plusieurs auteurs [35] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = KI^{0.5}$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = K I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = I^{0.0}$) (Figure III.6)

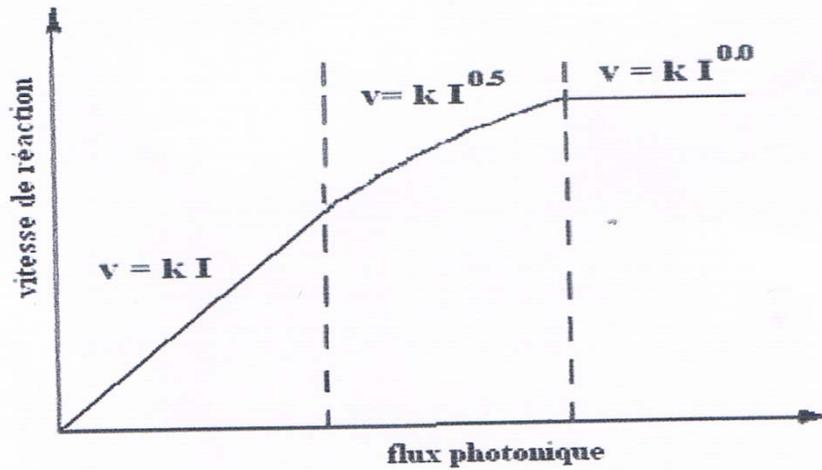
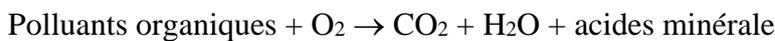


Figure III.6: Influence du flux photonique sur la cinétique photo-catalytique [36]

III.4.5. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/ trous en formant O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

III.4.6. Influence de la température

Le système photo-catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température.

III.5. Sources lumineuses

Le procédé photo-catalytique présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière du soleil. Dans le premier cas, la production de la lumière

est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Il existe plusieurs types de sources lumineuses qui présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge. Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible aux fréquences d'adsorption du produit de départ. Par ailleurs, la quantité de photons émis détermine la masse de réactif transformé par unité de temps. De plus la géométrie de la source définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- La bonne coïncidence entre le spectre d'adsorption du réactif et le spectre d'émission de la source.
- Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectrale utilisé.
- La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

III.5.1. Lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent de générer des radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de source de radiations [37] :

- **Lampes à ares :**

L'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

- **Lampes fluorescentes**

L'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre.

Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150W.

- **Lampes incandescentes**

L'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

- **Les lasers**

Ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photo-catalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

III.5.2. Lumière solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre 1,5.10¹⁸ kWh par an, ce qui représente approximativement 28 000 fois la consommation mondiale annuelle.

Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 50 mm, qui est réduite entre 0,3 et 3 mm lorsqu'ils atteignent la surface de la Terre à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone,...).

Les radiations qui atteignent la terre, sans être absorbées ou dispersées, sont appelées radiations directes.

Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses et la somme des deux représente la radiation globale.

III.6. Cinétique de la photo-catalyse hétérogène

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photo-catalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photo-catalytique du polluant sur le semi-conducteur.

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

- Le nombre de sites d'adsorption est fixe à l'équilibre, une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- La vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution.
- Les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

La vitesse de dégradation photo-catalytique (r) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface de semi-conducteur, notée (q_e), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté (θ) :

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{q_e}{q_{max}} = k_{app} \quad \text{----- (1)}$$

La combinaison de l'équation de Langmuir : $q_e = q_{max} \frac{Kl C_e}{1 + Kl C_e}$ avec la relation (1) conduit à la relation (2) :

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{K r K_{ads} c}{1 + K_{ads} c} \quad \text{----- (2)}$$

Pour des faibles concentrations ($K_{ads} C \ll 1$) l'intégration de l'équation (2) conduit à une équation cinétique de premier ordre (3).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -k_r k_{ads} t = -k_{app} t \text{ -----(3)}$$

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à une relation linéaire (4)

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K_r K_{ads}} + \frac{C_i}{K_r} \text{ -----(4)}$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée à partir du tracé de $\ln(C_t/C_i)$ en fonction du temps, quant aux constantes k_r et k_{ads} , elles sont déterminées à partir du tracé de $1/k_{app}$ en fonction de C_i .

III.7. Application de la photo-catalyse hétérogène

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier : [38]

- Purification de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

III.8. Les oxydes métalliques

III.8.1. L'oxyde de Titane

III.8.1.1. Généralités

Parmi les divers photo-catalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité, il est utilisé dans la fabrication de peintures, de plastiques et de papier. Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [39-41].

Il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

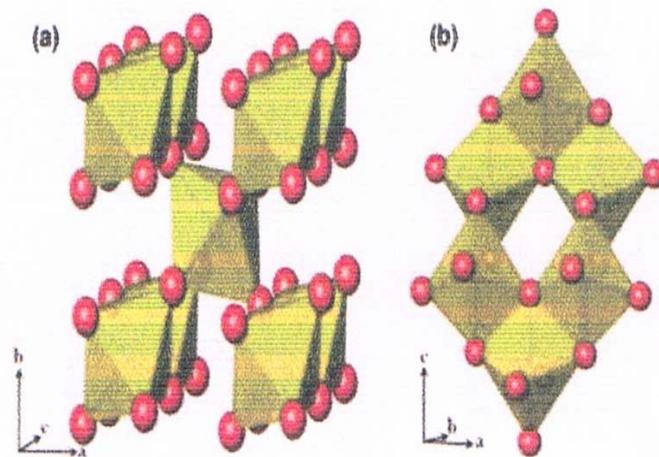
Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [35].

III.8.1.2. Structure du l'oxyde de titane

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous les formes allotropiques : anatase, rutile, brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression, ce qui s'explique par les structures schématisé ci-dessous, comme il peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} . On le trouve commercialement sous la forme de rutile (Figure III.7 a) ou d'anatase (Figure III.7 b) [41 ,42].

Les structures (rutile et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-} , ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autre, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins.[40 ,41].

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa, il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photo-catalytique [41].



(a) Rutile

(b) Anatase

Figure III.7 : Représentation des structures de TiO_2 : (a) Rutile, (b) Anatase.

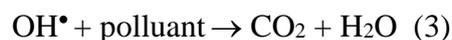
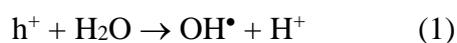
Dans le (tableau III.4) quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes forme de TiO₂ : le rutile, l'anatase ([41 ,43-45])

Tableau III.4 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés.

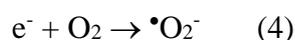
	Degussa P25	Anatase	Rutile
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile
Surface spécifique (m²/g)	55	12	6
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000
pH en solution [TiO₂]=10 g/L	3 – 4	-	-

III.8.1.3. Mode d'action de TiO₂

Suite à leur réaction avec l'eau, ces photo-trous peuvent produire des radicaux libres d'hydroxyles OH• extrêmement réactifs à la surface de l'oxyde TiO₂ comme le montrent les réactions (1) et (2) ci-dessous [46]. Ainsi, l'oxyde TiO₂ est capable d'abattre une large gamme de polluants organiques (3) [47].



Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface de TiO₂ peuvent également former des ions super-oxydés (•O₂⁻) suivant la réaction (4)



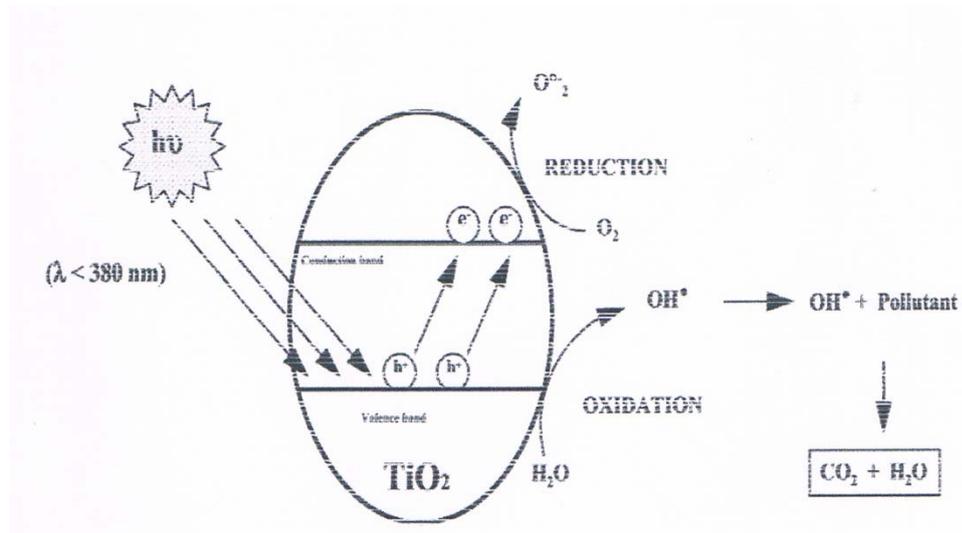


Figure 8 : Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO_2

III.8.1.4. Avantages de l'application de TiO_2 comme catalyseur [48]

- TiO_2 est biologiquement et chimiquement assez inerte.
- TiO_2 est peu coûteux et réutilisable.
- Il n'induit pas de résistance au transfert de masse.
- Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant).
- TiO_2 peut mener à la minéralisation du carbone organique en CO_2 .
- TiO_2 a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique.

III.8.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

III.8.2.1. Généralités

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité [49-52].

III.8.2.2. structure du l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se présente sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (phase B4), la structure blende (phase B3) et la structure Rocksalt (phase B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

Dans le tableau III.5 sont illustrées quelques caractéristiques de ZnO.

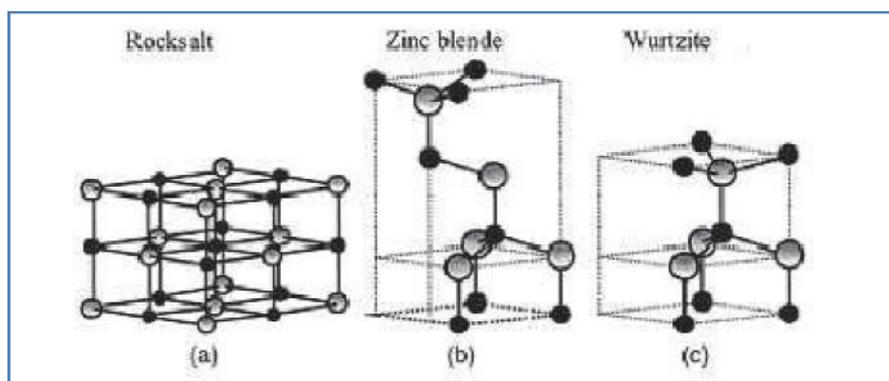


Figure III.9 : Représentation des structures de ZnO :(a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc Blende (c) hexagonal (wurtzite)7).

Tableau III.5 : Propriétés électriques du ZnO [53-55]

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 bars (°C)	1975
Chaleur spécifique ($\text{w.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$)	
à 20°C	37
à 1000°C	4
E_g (eV) à 27°C	3,1 ~3,2
La force de cohésion des excitons (meV)	60
Liaison Zn-O (Å)	2,016
Liaison O-O (Å)	5,303
Liaison Zn-Zn (Å)	5,304
Masse volumique (gcm^{-3})	5,72

Introduction

Les matériaux photo-catalyseur ZnO et TiO₂ ont été caractérisé par spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X et détermination du pH de charge nulle.

IV-1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau, ainsi que leurs proportions relatives et les tailles de leurs domaines cohérents de diffraction.

L'appareil utilisé est équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K d'une longueur d'onde λ . Le balayage a été effectué à 5° avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas.

Les diffractogrammes de ZnO sont représenté sur la figure IV.10

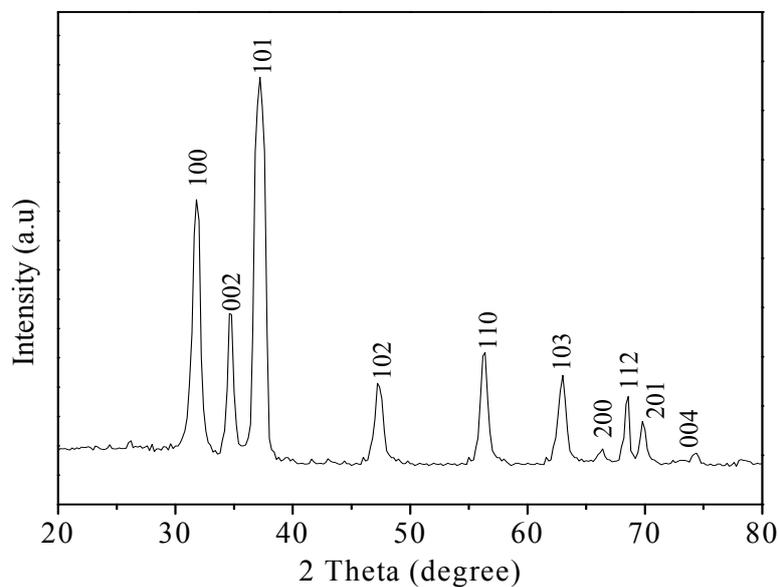


Figure IV.10 : Diffractogrammes des rayons X du matériau ZnO

Les diffractogrammes de TiO₂ sont représenté sur la figure IV.11

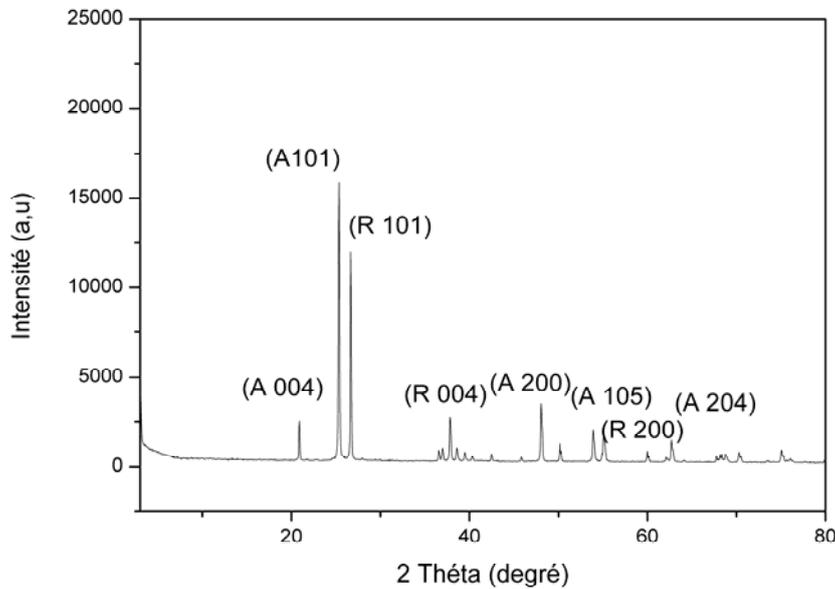


Figure IV.11 : Diffractogrammes des rayons X du matériau TiO₂

La figure IV.10 montre les diffractogrammes des rayons X du matériau ZnO, les pics apparaissant à 2θ égale à 31° , 34° , 47° , 56° , 62° , 66° , 67° , 68° et 74° correspondent aux réflexions du plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de la structure hexagonale Wurtzite [56].

Les diffractogramme des rayons X du TiO₂ (figure IV.11) montre la présence des deux phases cristallines anatase et rutile, dont les principaux angles de diffraction en 2θ sont 21° , 25° , 54° , 55° et 62° correspondent aux réflexions du (004), (101), (200), (105), (211) et (204) aux plans de cristal de TiO₂ de l'anatase.

Angles de diffraction en 27° , 36° et 56° correspondent aux réflexions du (101), (004) et (200) aux plans de cristal de TiO₂ rutile [57].

IV.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopie à infrarouge est une technique très utilisée pour caractériser les matériaux. Elle permet de mettre en évidence les groupements moléculaires présents dans ces composés. Les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker ALPHA sur une gamme 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} [58].

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures IV.12 et IV.13

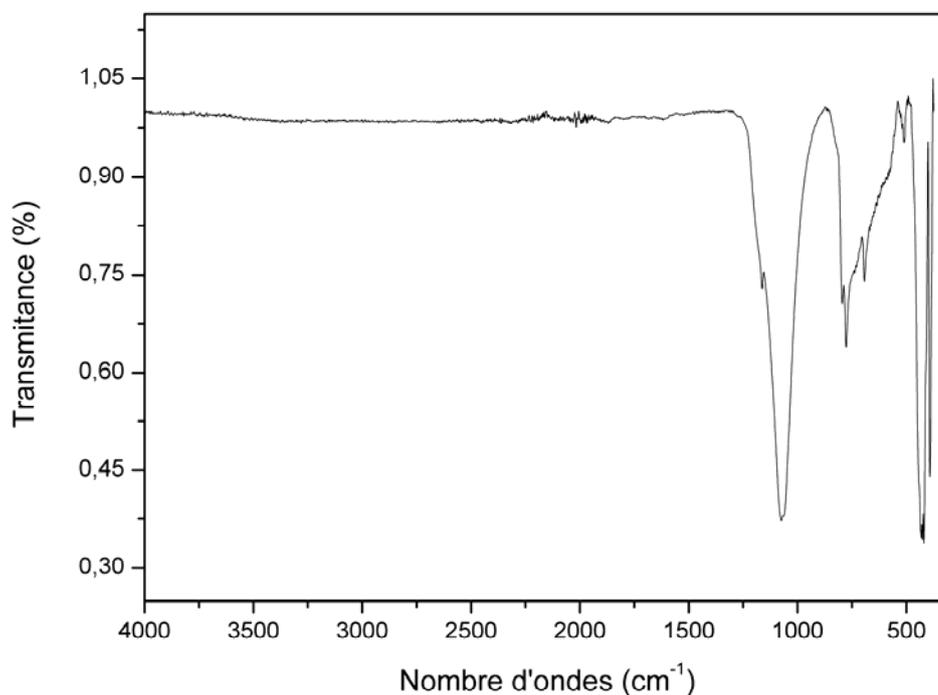


Figure IV.12 : Spectres Infrarouges du matériau TiO_2

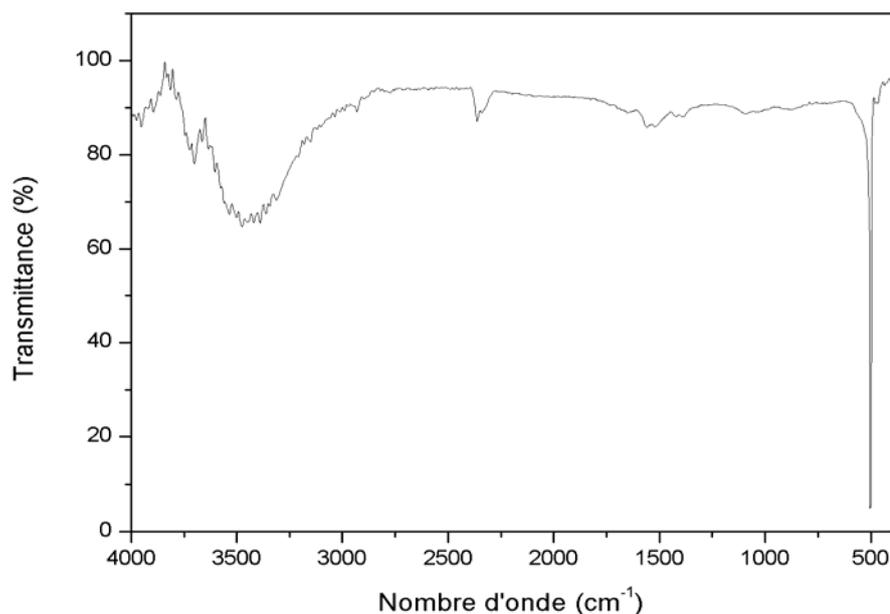


Figure IV.13 : Spectres Infrarouges du matériau ZnO

Les spectres d'absorption infrarouge de TiO_2 sont présentés sur la figure IV.12, la bande centrée vers 1100 cm^{-1} correspond à la vibration symétriques ν_1 des ions carbonates, les bandes d'adsorption aux basses fréquences ($400 : 800 \text{ cm}^{-1}$) sont attribués au mode de vibration de la liaison Ti-O-Ti.

La figure IV.13 illustre les spectres infrarouge du ZnO, la bande située à 3500 cm^{-1} correspond à la vibration des groupes hydroxyle OH. La bande observée à environ 1499 cm^{-1} est assignée à la vibration des ions OH des molécules d'eau observée à la surface du ZnO. La bande centrée à 500 cm^{-1} est attribuée à la liaison ZnO.

IV.3. Détermination du pH de charge nulle

Le pH de charge nulle, représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives à la surface d'un matériau.

Dans cette étude le pH de charge nulle a été déterminé suivant le protocole de dérivé de pH qui consiste à mettre 50 ml de solution NaCl (0,01 M) en flacons et ajuster le pH de chacun par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). On ajoute ensuite, à chaque flacon 0,15g d'échantillon à caractériser (ZnO ou TiO_2) les suspensions doivent être

maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48h , et le pH final est alors déterminé. Le pH de charge nulle est le point où la courbe pH_{final} en fonction $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne,

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}.$$

Dans notre travail, la valeur de pH_{pzc} pour le matériau ZnO est environ 7,7 et pour TiO_2 est de 6,9

a- TiO_2

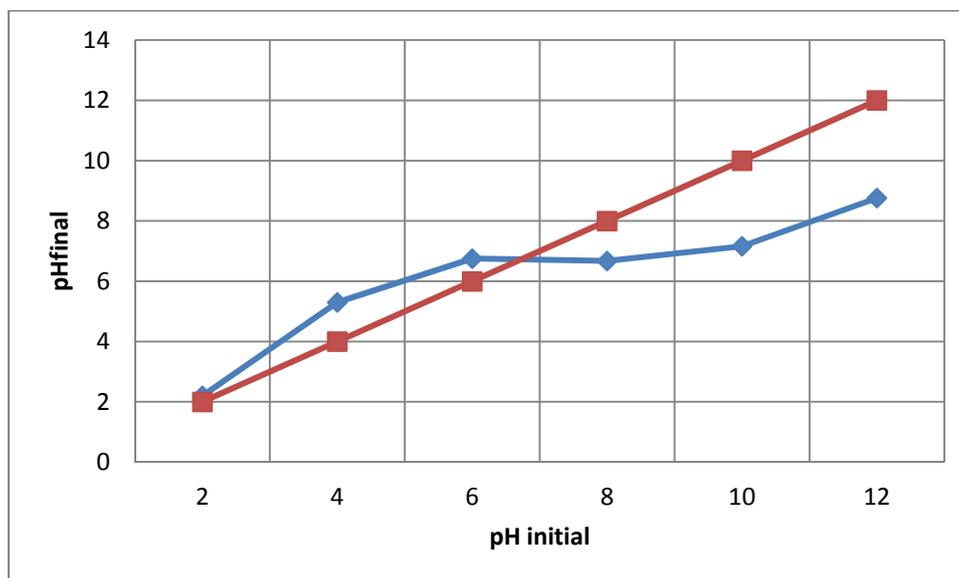
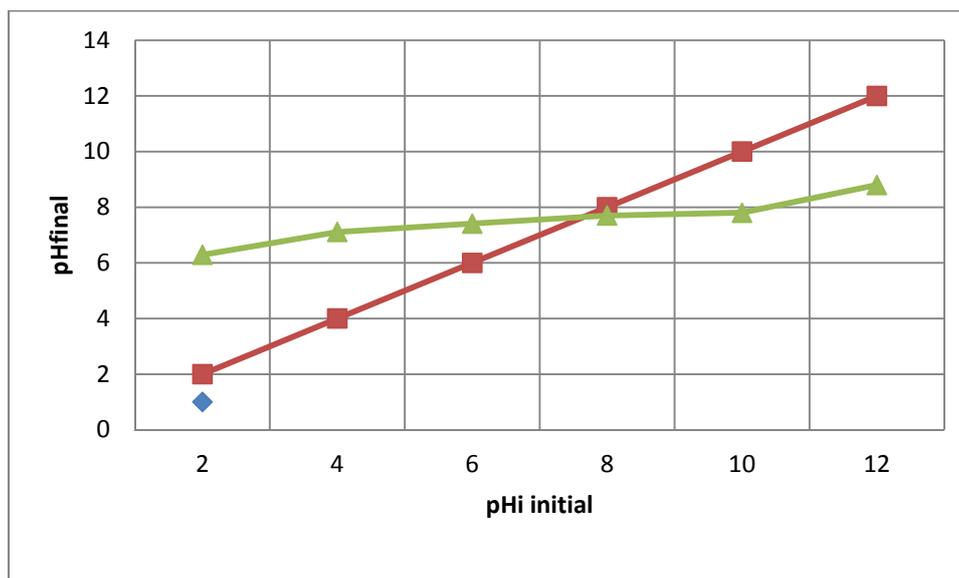


Figure IV.14: pH de point de charge nulle (TiO_2)

b- ZnO

**Figure IV.15** : pH de point de charge nulle (ZnO)

Introduction

La photocatalyse se repose principalement sur la formation des radicaux hydroxyles **OH•**, capable de minéraliser de manière partielle ou totale la plupart des composés organiques.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique d'un antibiotique à savoir le métronidazole, par les deux matériaux ZnO et TiO₂.

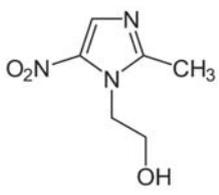
Nous avons étudié en premier lieu, l'influence de quelques paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en polluant, la dose du photocatalyseur et le pH de la solution. Ensuite nous avons discuté les résultats concernant la cinétique de la dégradation photocatalytique du polluant.

V.1. Polluant

Le métronidazole est l'antibiotique choisi pour cette étude, il appartient à la famille des nitro-5-imidazolés. Il est utilisé pour le traitement des infections liées à des bactéries anaérobies ainsi qu'à des protozoaires.

Les caractéristiques physico-chimiques du Métronidazole sont données dans le tableau V.6 :

Tableau V.6 : Caractéristiques physico-chimiques du Métronidazole

Propriété	Valeur
Formule brute	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	171,154
Solubilité dans l'eau (g/ml)	1/100
Température de fusion (°c)	159-163

V.2. Protocole Expérimental

Les expériences de photo dégradation ont été effectuées dans un bécher à double enveloppe, à travers laquelle circule une eau provenant d'un robinet, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante. (Figure V.16).

Le bécher (diamètre = 20 mn, hauteur = 25 cm) est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader.

La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV à 9w (OSRAM Bulux S Korea). La lampe se trouve au dessus du bécher, la distance entre la surface libre de la solution et la lampe est de 15 cm.

200ml d'une solution de métronidazole de concentration donnée est ajoutée avec une masse donnée de photocatalyseur dans le bécher a double enveloppe à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une heure en absence d'irradiation afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de photocatalyseur de s'établir.

Après une heure d'agitation, la lampe est allumée. Des échantillons de 5 ml sont prélevé à des intervalles de temps réguliers (10 min). L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du métronidazole par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 319 nm.

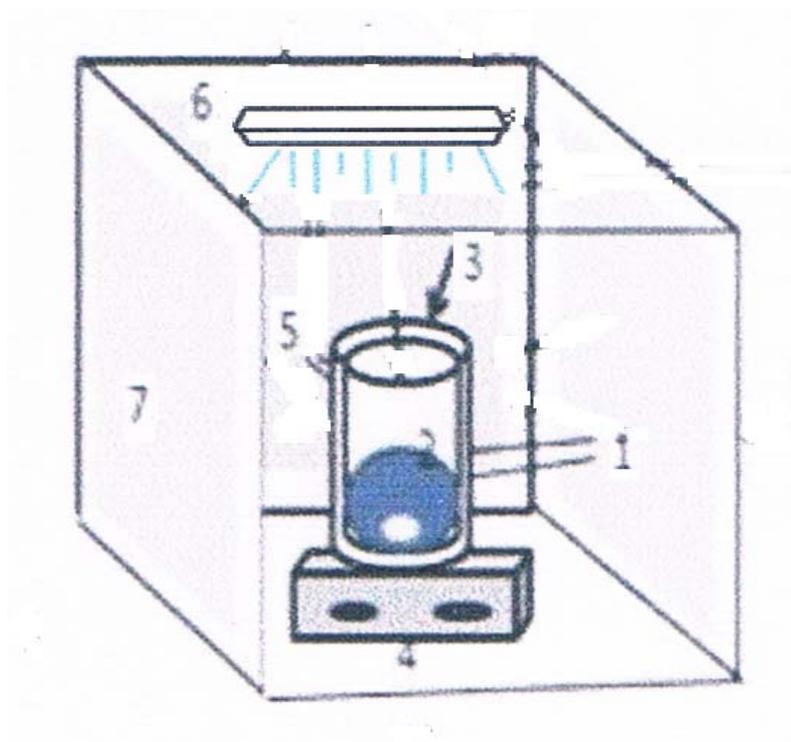
Le rendement de dégradation photocatalytique de métronidazole est calculé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\%$$

Tel que :

C_0 : concentration initiale en métronidazole

C_t : concentration résiduaire en métronidazole à l'instant (t)



1: Entrée d'eau ; **2:** Solution + Photocatalyseur ; **3:** Becher à double enveloppe ; **4:** Agitateur magnétique ; **5:** Sortie d'eau ; **6:** Lampe UV ; **7:** Urne en verre

Figure V.16 : Dispositif expérimental

V.3. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique de métronidazole

V.3.1. Effet de la dose de photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique de métronidazole :

Pour évaluer l'effet de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant, nous avons fait varier la concentration en photocatalyseur de 0,1g/l à 0,6g/l, en fixant les autres paramètres opératoires ($C_0 = 10\text{mg/l}$, pH libre, T ambiant).

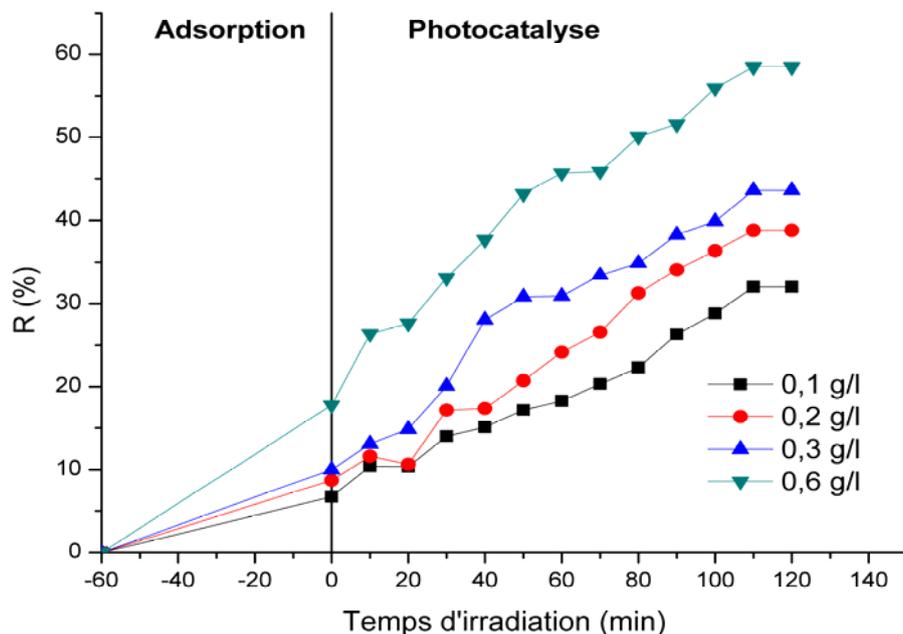
La variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose en photocatalyseur est illustrée dans Figure V.17. La Figure V.18 montre la variation de la concentration résiduelle en métronidazole en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de photocatalyseur.

D'après les résultats illustrés dans la figure V.17 et V.18, l'augmentation de la dose de TiO_2 de 0,1 g/l à 0,6 g/l conduit à l'augmentation de rendement d'élimination de métronidazole. L'augmentation de la dose de TiO_2 conduit à une augmentation du nombre de sites actifs ce qui conduit à l'amélioration de rendement de dégradation photocatalytique de métronidazole.

Pour la dégradation photocatalytique de métronidazole par le photocatalyseur ZnO , le rendement de dégradation photocatalytique croit en fonction de la dose du photocatalyseur jusqu'à la dose 0,2 g/l, alors qu'il diminue lorsque la dose de ZnO dépasse cette valeur.

Au-delà de la dose 0,2 g/l le rendement photocatalytique diminue et ceci suite à la saturation des sites actifs due à l'adsorption de la totalité, des molécules de métronidazole sur la surface des particules de ZnO . L'excès en particules de ZnO augmente aussi l'opacité de la suspension, représentant ainsi un obstacle inhibiteur de l'émission du champ lumineux [59,60].

a. TiO_2



b. ZnO

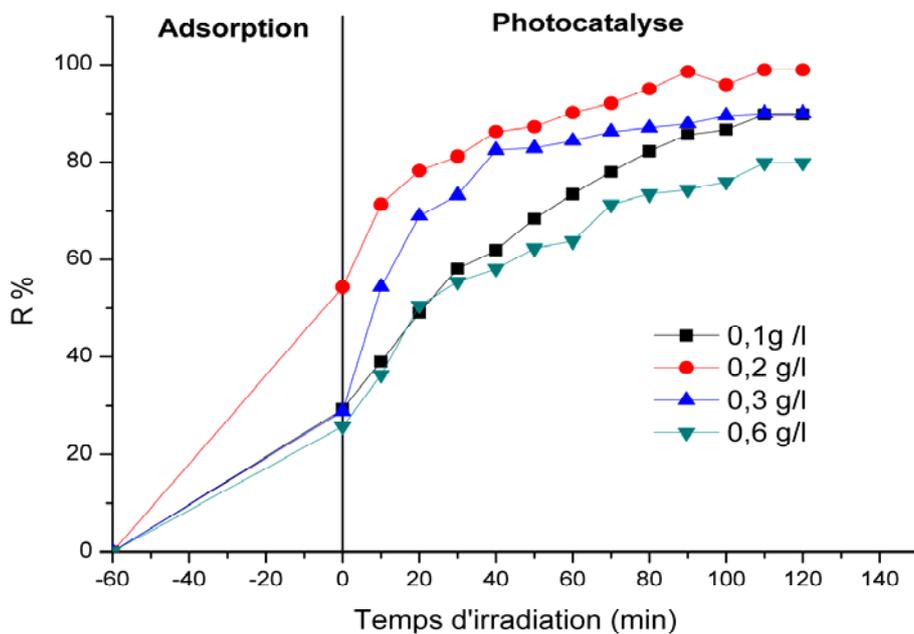
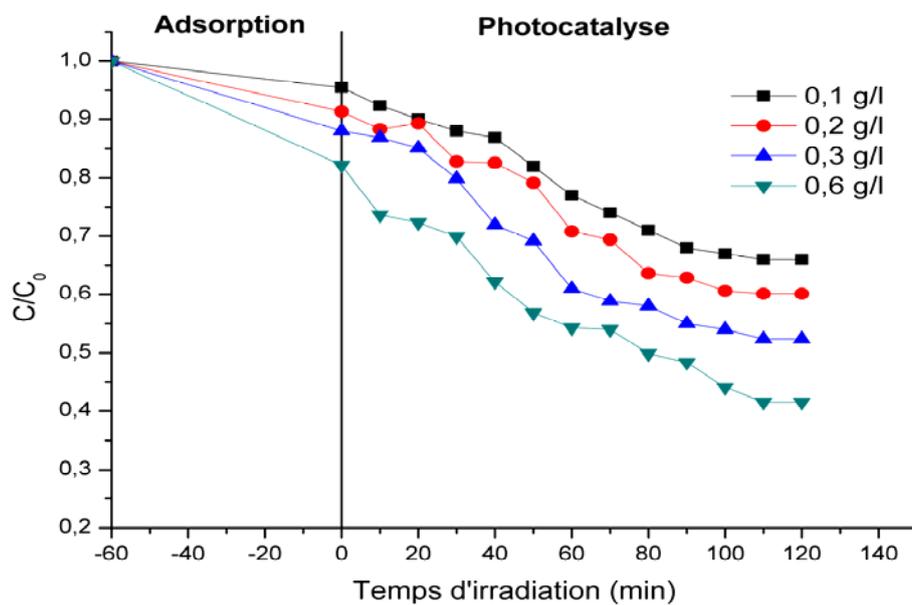


Figure V.17 : Influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du polluant métronidazole sur a) TiO_2 et b) ZnO

a)- TiO₂

b)- ZnO

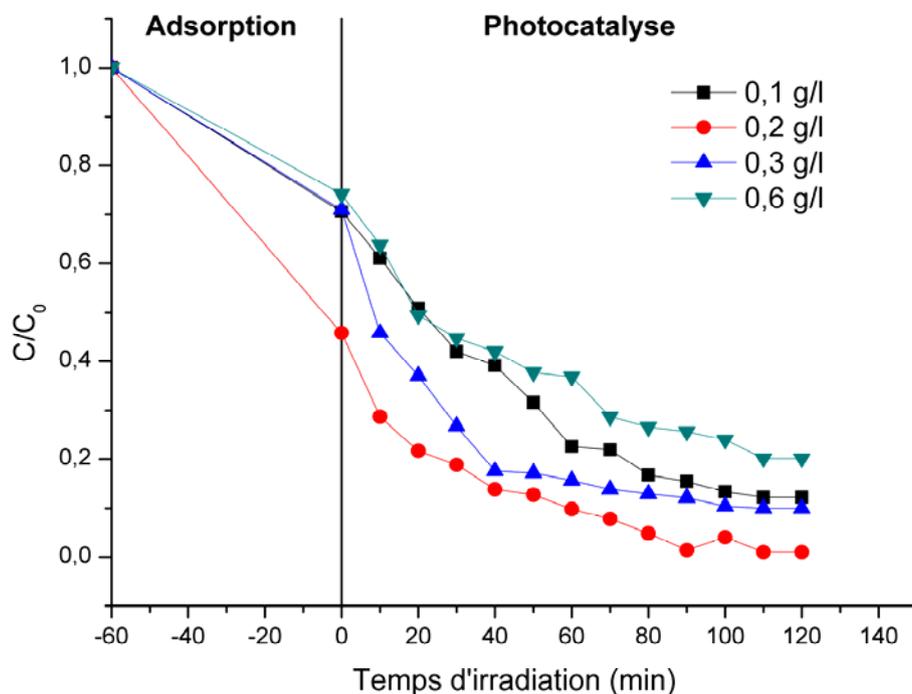


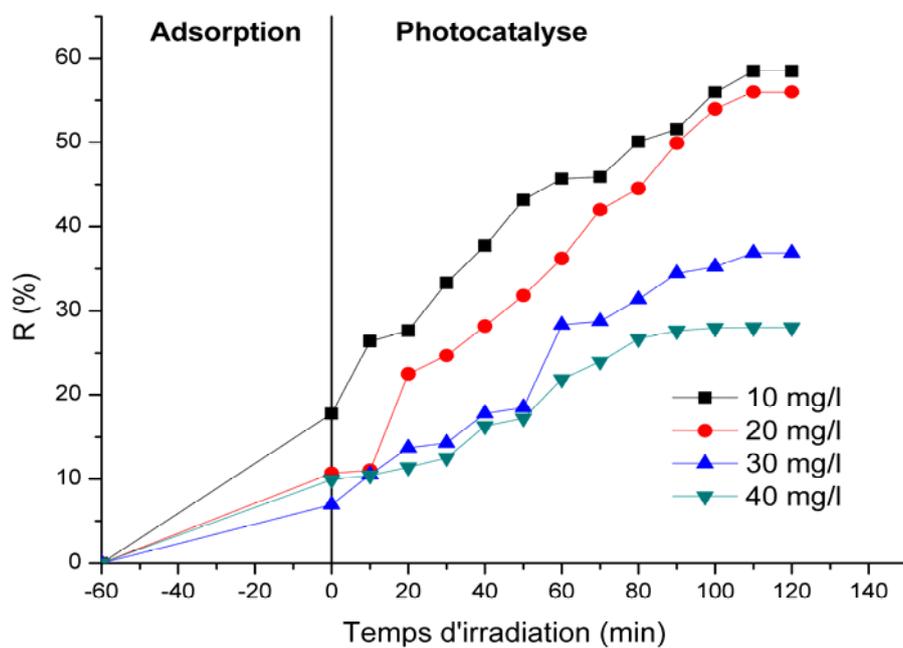
Figure V.18 : Variation de la concentration résiduelle en polluant en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de photocatalyseur a) TiO₂ et b) ZnO

V.3.2. Effet de la concentration initiale en métronidazole sur la dégradation photocatalytique

L'étude de la variation de l'efficacité de la photocatalyse du métronidazole en fonction de la concentration initiale de ce dernier a été réalisée en variant les concentrations initiales de 10 mg/l à 40 mg/l, et en fixant les autres paramètres opératoires (dose photocatalyseur, pH libre, T= ambiant).

La variation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation pour les deux photocatalyseurs ZnO et TiO₂ est illustrée dans la figure V.19. La figure V.20 montre la variation de la concentration résiduelle en métronidazole en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale en polluant.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du métronidazole dépend inversement de la concentration initiale. En effet plus la concentration initiale en métronidazole est importante, plus l'efficacité de la photodégradation diminue. Pour les fortes concentrations en métronidazole, la génération de radicaux OH• à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du métronidazole, et comme déjà mentionné l'efficacité de la photocatalyse est liée directement aux nombres de radicaux hydroxyles OH• sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. D'autre part on peut signaler l'effet d'écran UV du métronidazole lui-même. A une forte concentration en métronidazole, une quantité importante de rayons UV peut être absorbée par les molécules du métronidazole plutôt que par les particules de photocatalyseur ce qui réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique car les concentrations des espèces OH• diminuent [61, 62, 63, 64, 65].

a)- TiO₂

b)- ZnO

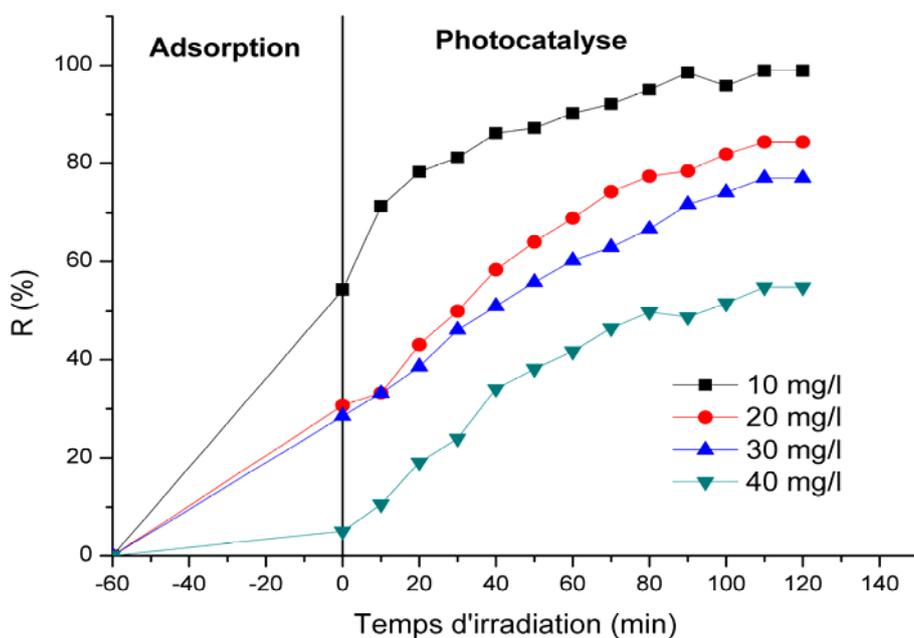
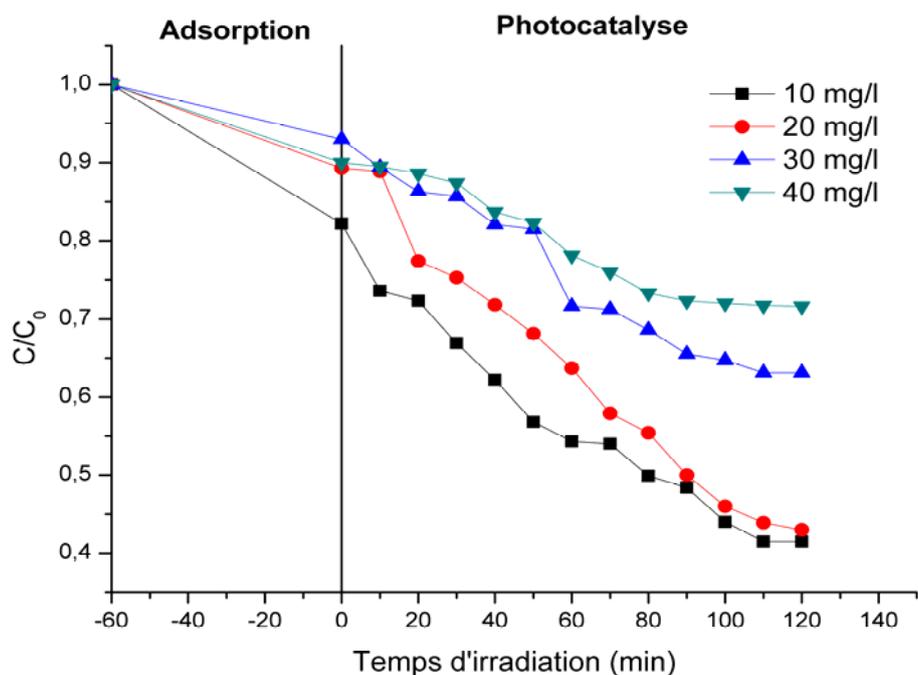


Figure V.19 : Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo dégradation du polluant sur a) TiO₂ et b) ZnO

a)- TiO₂



b)- ZnO

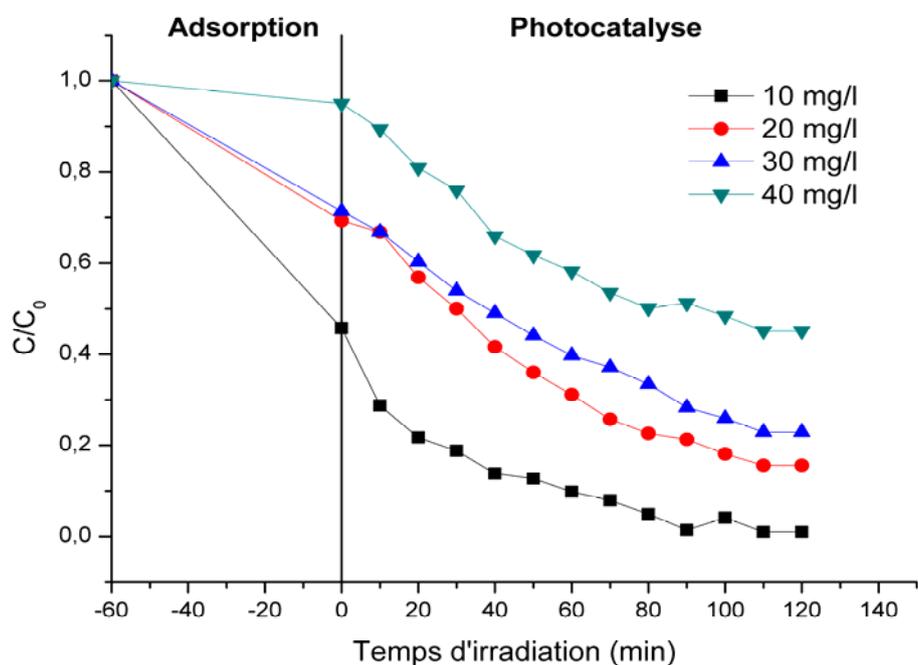


Figure V.20 : Variation de la concentration résiduelle en métronidazole en fonction du temps d'irradiation sur a) TiO₂ et b) ZnO

V.3.3 Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la solution de métronidazole

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption et de photocatalyse, le pH optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de surface de photocatalyseur et de la structure du polluant étudié.

Pour évaluer l'effet de pH sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de ce dernier, nous avons fait varier les pH du polluant de 2 à 11, en fixant les autres paramètres opératoires.

Le pH est préalablement ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1M et de la soude (NaOH) à 0,1 M

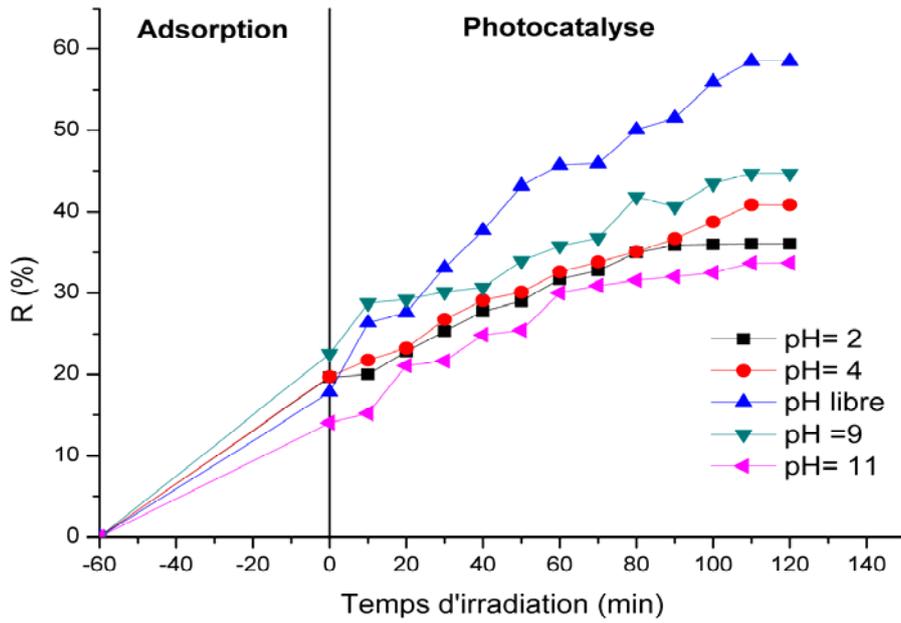
La variation de l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation pour les deux photocatalyseur ZnO et TiO₂ est illustrée dans Figure V.18. La Figure V.19 montre la variation de la concentration résiduelle en métronidazole en fonction du temps d'irradiation pour chaque pH.

d'après la figure V.23 aux pH acide (pH <4) le métronidazole est chargé positivement (MNZ-H⁺) et d'autre part au pH < p_{H_{pzc}} (P_{pzc} (ZnO) = 7,7 P_{pzc} (TiO₂)= 6,9) le matériau est chargé positivement, ce qui conduit aux forces de répulsion entre les molécules de métronidazole et la surface de matériaux. Ces répulsion se traduit par la diminution de rendement d'élimination de métronidazole.

Aux pH basique le métronidazole est chargé négativement et la surface de matériaux est aussi chargée négativement (pH > p_{H_{pzc}}), même interprétation avec le pH acide.

Au pH neutre le métronidazole n'est pas chargé et la surface du matériau est chargé négativement , pas d'existence de forces de répulsion ce qui conduit à un rendement d'élimination plus élevé.

a)- TiO₂



b)- ZnO

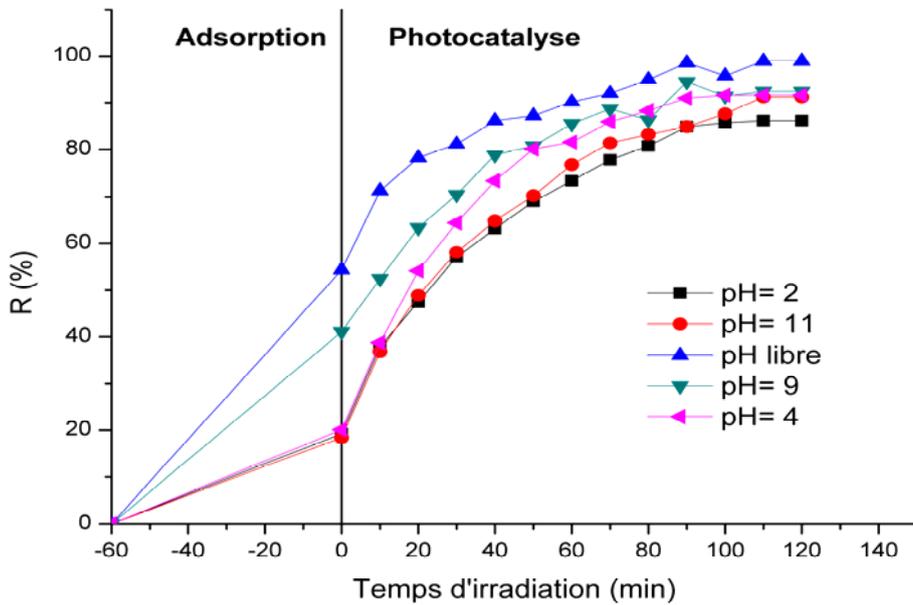
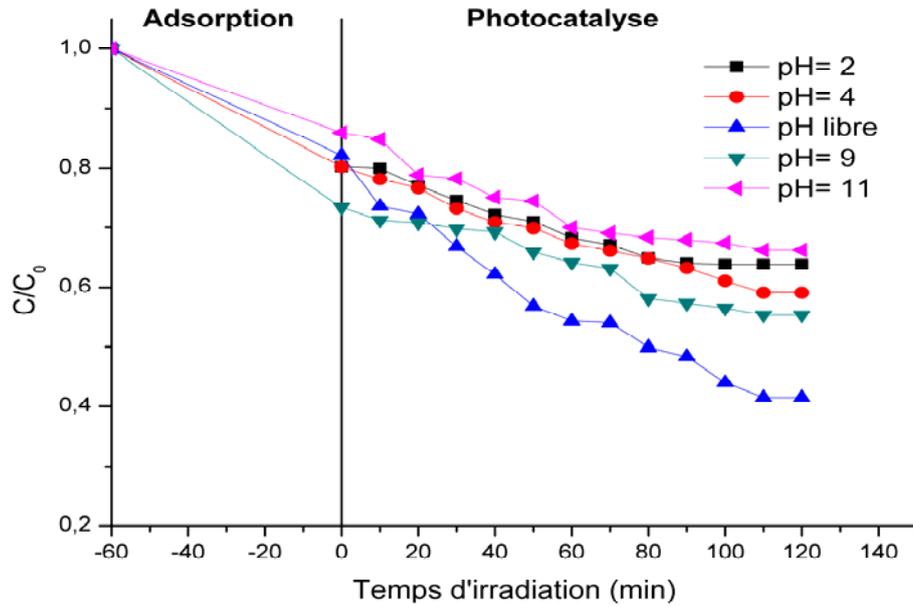


Figure V.21: Variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation pour les deux photocatalyseur a) TiO₂ et b) ZnO

a)- TiO₂



b)- ZnO

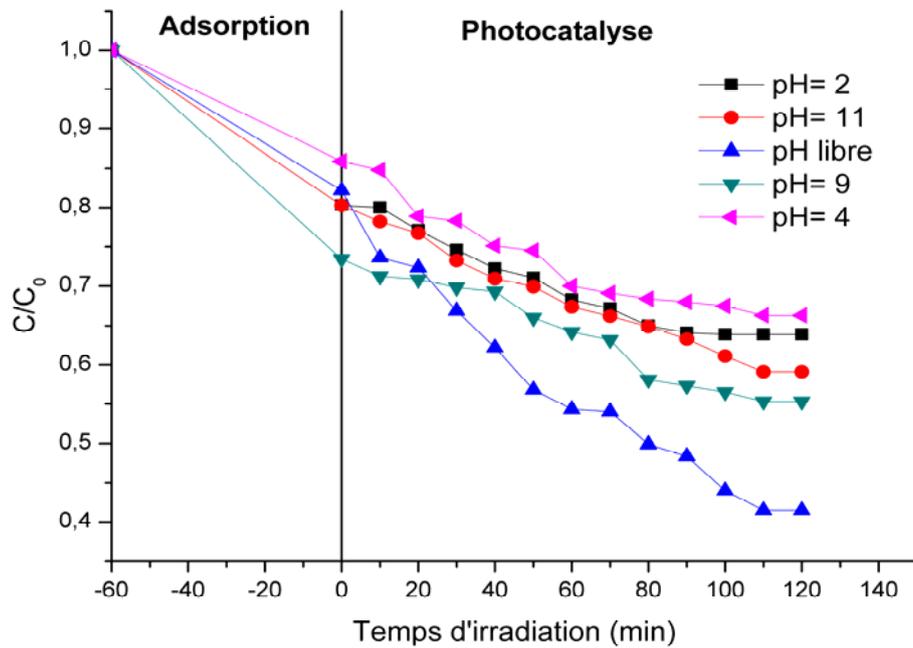


Figure V.22 : Variation de la concentration résiduelle en polluant métronidazole en fonction du temps d'irradiation pour chaque pH sur a) TiO₂ et b) ZnO

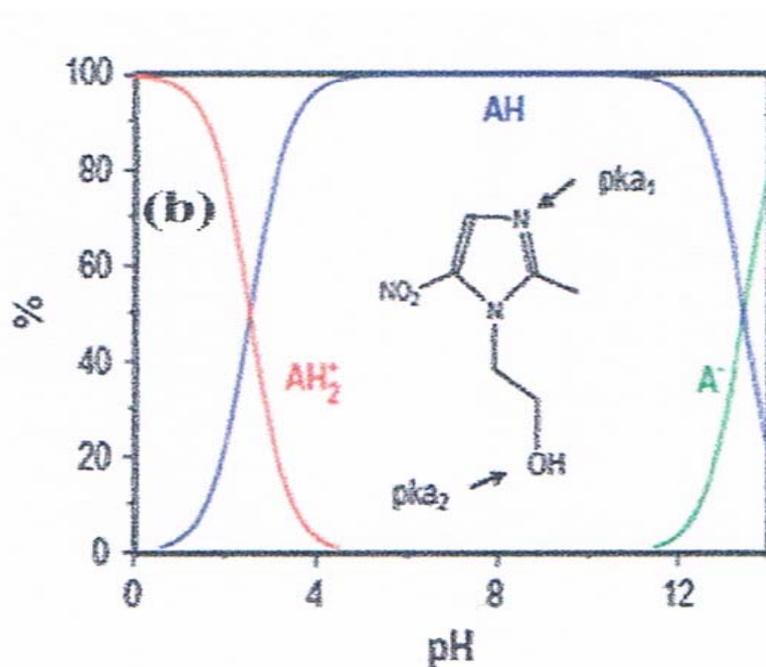


Figure V.23 : Domaine de spéciation de métronidazole [66]

V-4 Cinétique de la dégradation

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement utilisé pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Ce dernier est utilisé pour décrire le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un semi-conducteur

Les figures V.24 et V.25 illustrent le tracé de $\ln(C_i/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, K_{app} , coefficients de corrélation (R^2) ainsi que le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) pour les deux photocatalyseurs sont donnés dans les tableaux V.7 et V.8.

La cinétique de dégradation photocatalytique de métronidazole sur les deux photocatalyseurs montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,95$

a- TiO₂

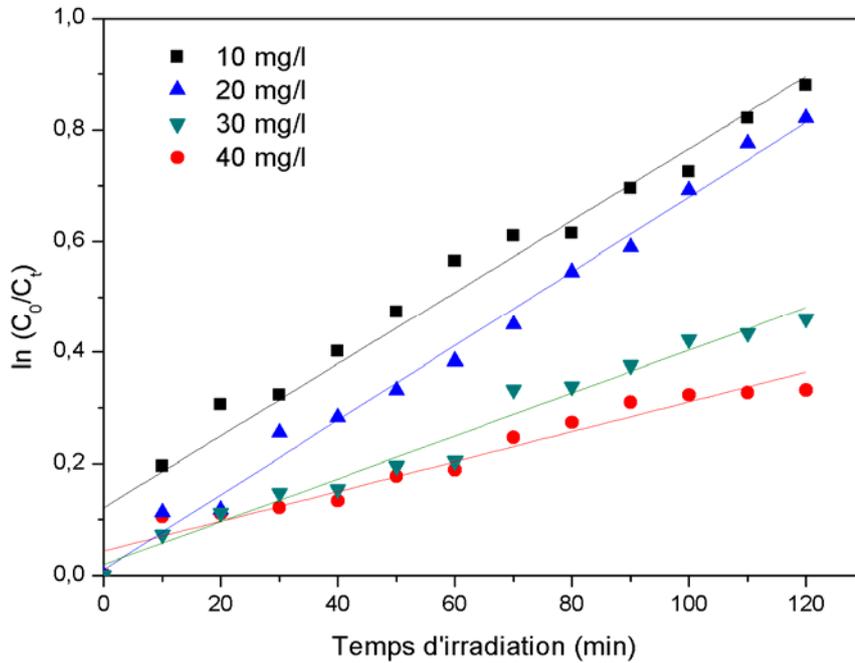


Figure V.24 : Tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du métronidazole sur TiO₂ (dose photocatalyseur= 0,6g/l, pH=6, T= 25 °C)

b- ZnO

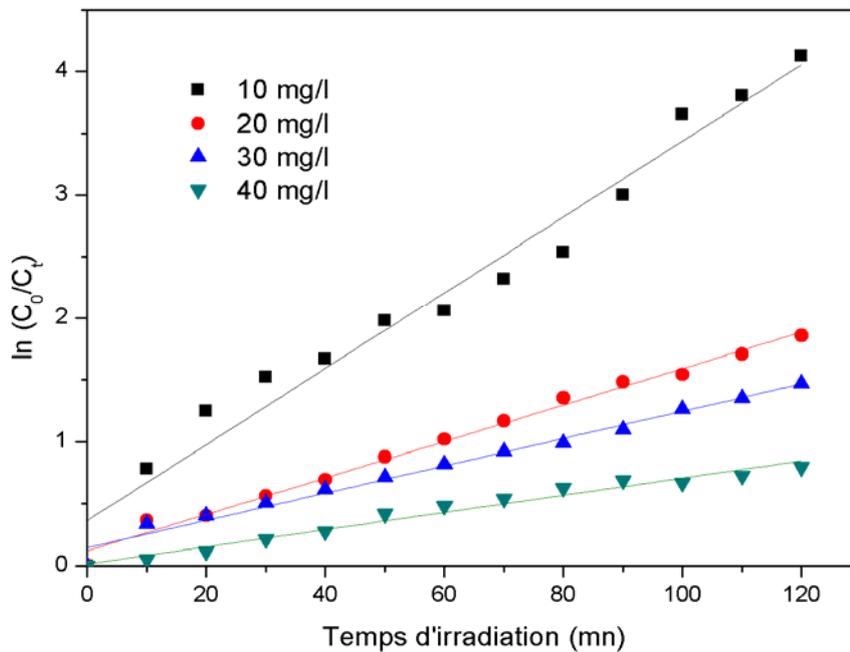


Figure V.25: Tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodgradation du m étronidazole sur ZnO (dose photocatalyseur= 0.2 g/l, pH=6, T= 25 °C)

Tableau V.7 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la photodégradation sur TiO₂

Concentration initiale (mg/l)	R ²	K _{app}
10	0.962	0.0064
20	0.950	0.0026
30	0.990	0.0067
40	0.973	0.0038

Tableau V.8: Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la photodégradation sur ZnO

Concentration initiale (mg/l)	R ²	K _{app}
10	0.969	0.0307
20	0.990	0.0147
30	0.983	0.0110
40	0.971	0.0069

Conclusion générale

La pollution des eaux et des sols causée accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques constitue une source de dégradation de l'environnement. Ces dernières années l'élimination des polluants par photocatalyse hétérogène sur un matériau sélectif a connu un grand intérêt à cause de la simplicité et la rapidité de ce procédé.

Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté dans cette étude a été d'évaluer l'activité photocatalytique des catalyseurs commerciaux (ZnO et TiO₂) sous irradiation artificielle avec comme polluant modèle un antibiotique (le métronidazole).

A la lumière des résultats obtenus on peut constater que les deux photocatalyseurs (ZnO et TiO₂) ont permis de diminuer le métronidazole. Le rendement de diminution le plus élevé est obtenu avec le ZnO ($\eta = 99\%$), par contre avec le TiO₂ le η est environ de 60% .

L'étude paramétrique permettant d'optimiser les conditions opératoires à savoir : la concentration en polluant, la dose en catalyseur et le pH de la solution aqueuse, nous a permis de conclure :

- L'augmentation de la dose de photocatalyseur conduit à l'augmentation de rendement d'élimination de métronidazole pour le TiO₂.
- Concernant l'effet du pH de la solution dans la gamme étudiée, une meilleure dégradation du polluant émergent a été observée à un pH libre. Ceci est rentable d'un point de vue économique car il n'est pas nécessaire d'utiliser des acides ou des bases lors du traitement.
- En outre, l'étude cinétique de photodégradation a montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux et qu'elle suit une réaction de pseudo-premier ordre.

A l'issue des résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons conclure que la photocatalyse s'avère être très efficace pour la dégradation du polluant émergent étudié et donc une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux.

En perspectives, et afin d'améliorer les performances du procédé de traitement photocatalytique, nous proposons :

- Il serait intéressant d'envisager des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux ou bien des rejets industriels.
- Tester ces matériaux dans la photocatalyse d'autres polluants.
- Régénération de matériau après le procédé de photocatalyse.
- Investigation de la faisabilité du traitement en mode continu.
- Investigation de la faisabilité d'utilisation des rayons solaire comme source lumineuse.

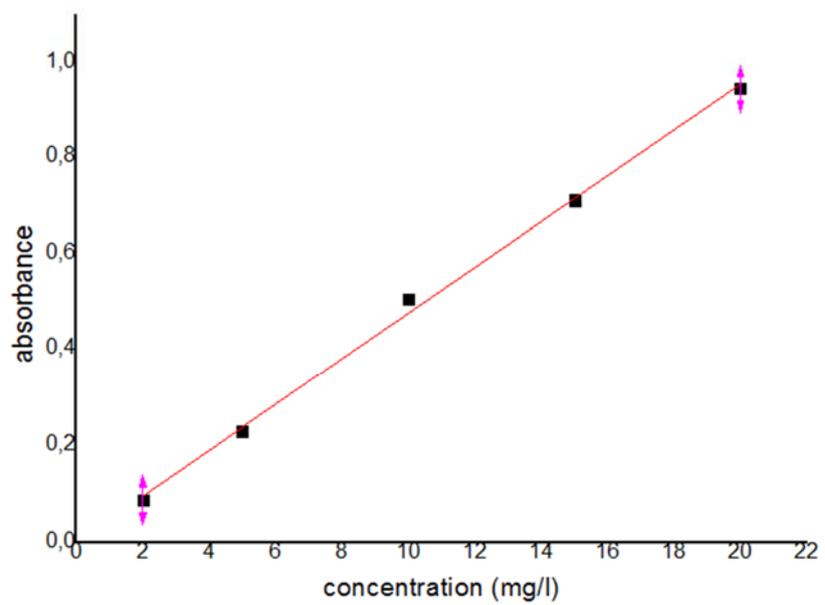


Figure 2 : courbe d'étalonnage

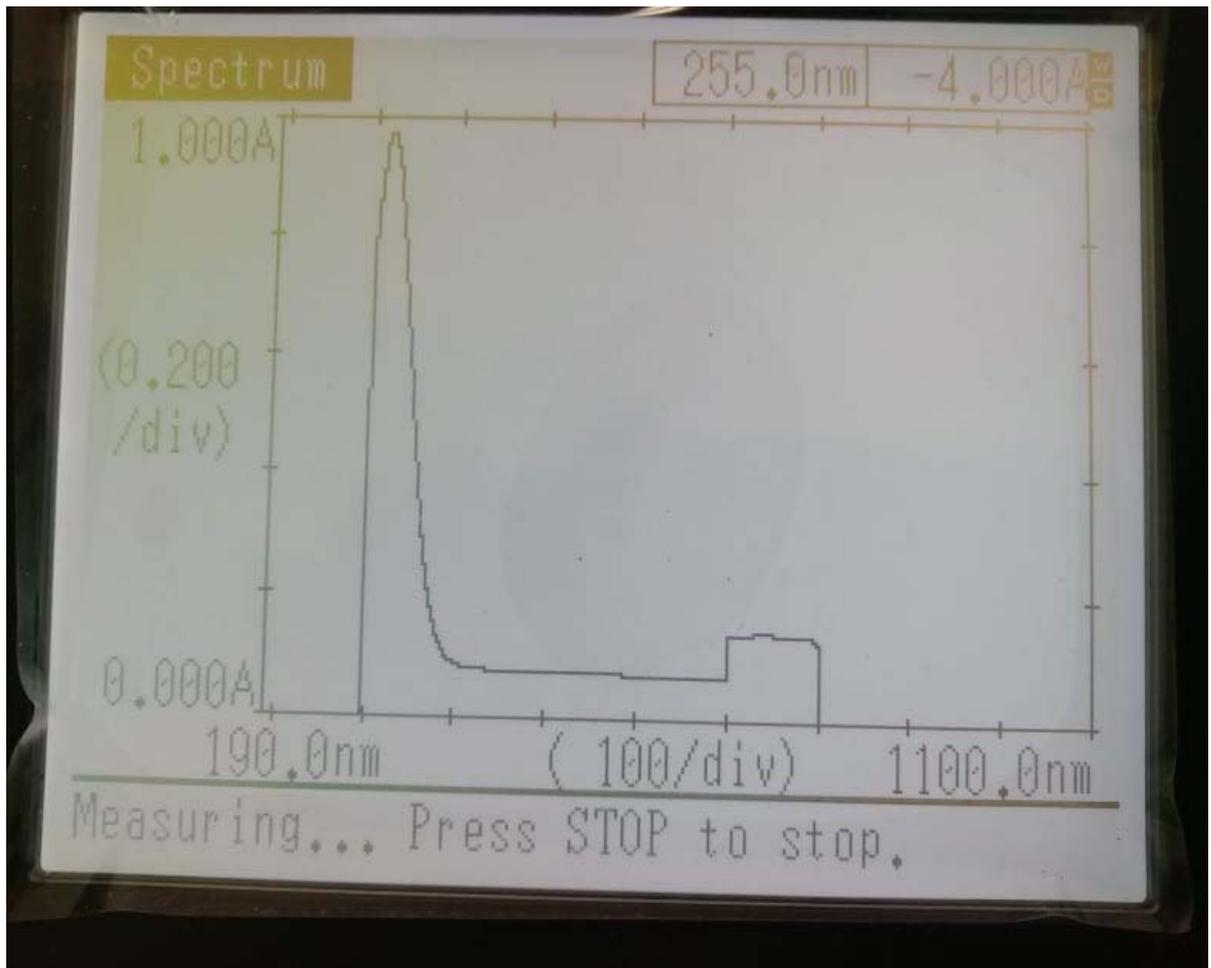


Figure 1: Spectre UV visible de métronidazole

- [1] : René Moletta, L'eau, sa pollution et son traitement, « Moletta Méthanisation » 1504 Route des Bottieres 73470 Novalaise (France), Chapitre 4 : La pollution de l'eau.
- [2]: J .P.BECHAC.BOUTIN-B.MERLIER-P.NUER, traitement des eaux usées 2^{ème} édition (nouveau tirage) PARIS 1987.
- [3]: LEROY, J.B., la pollution des eaux 4^{ème} édition, Que sais-je ?, Paris, 1999
- [4]: Gupta, S.; Pal, A.; Ghosh, P.K.; Bandyopadhyay, M. (2003) Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment. *J. Environ. Sci. Health. A*, 38 (2): 381–397.
- [5]: Al-Sawah M.A., Richard D., De Bellefon C., Chovelon J.-M., Ferronato C., Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO₂, *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010), pp. 502-507.
- [6]: PAUL POIS, Développement d'un procédé de traitement de matrices d'origines viticoles polluées par des herbicides par couplage bioaugmentation/phytoremediation. Thèse de doctorat 2010
- [7]: N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. These de doctorat. Université de Toulouse 2
- [8]: Dangoumau J (2006) Pharmacologie générale. Université Victor Segalen- Bordeaux 2 département de pharmacologie. *Edition* 2006.
- [9]: Dirany A (2010) Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. *Thèse de doctorat*. École Doctorale SIE.Université Paris-est.
- [10]: Alighardashi A (2007). Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. *Thèse doctorat*. École Nationale Supérieure des Industries Chimiques. École Doctorale RP2E. Institut National Polytechnique de Lorraine, université de Nancy.
- [11]: Ben Youssef S (2013). Médicaments anti-infectieux en médecine vétérinaire. « Généralité sur les antibiotiques ». Ecole Nationale de Médecine Vétérinaire de Sidi Thabet (Tunisie).
- [12]: Bouvier M., François D., Rémi G (2010). Médicament et environnement : la régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. *Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable*. Rapport n° : 007058-01
- [13]: Homem V., Lúcia S (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. A review. *Journal of Environmental Management*. 92 : 2304-2347.

- [14]: Haguenoer Jean-Marie (2010). Les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique. *Santé publique*. 22 (3) : 325-342.
- [15]: Keil F (2008). Stratégies à la Gestion des Résidus de Médicaments dans l'Eau Potable. *Institut de Recherche Sociale-Ecologique*. (ISOE) GmbH, Projet de recherche start.
- [16]: Ginebreda A., Isabel M., Miren L. de Alda., Rikke B., Julio López-Doval., Damià B (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Liobregat River (NE Spain). *Environment International*. 36 : 153-162.
- [17]: Nouh Aarab, Mohamed Laabd, Mohammed Bazzaoui et Abdallah Albourine. Elimination d'un médicament, le métronidazole, par adsorption sur la polyaniline (Elimination of a medication, the metronidazol, by adsorption on the polyaniline). *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (5) (2015) 1234-1242.
- [18]: Lapertot..M, "A strategy for xenobiotic.renoval using photocatalytic treatment, microbial degradation or intgrated photocatalytic-biological process" these doctorat; university of Dijon , (2006).
- [19]: Kuo S.H, "Décomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method" , these doctorat; university of china , (2004).
- [20]: Fdil.F " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales", thèse de doctorat ; university de Marne-La-vallée (2004).
- [21]: Miguel R, "Fenton and uv-vis based advanced oxidation processes in water treatment : Degradation , mineralization and biodegradability en hancement", these doctorat : university of barcelone, (2003).
- [22]: Patenel IT, Natalija k , Anna M.L, Hrvoge M.K, "comparative study of UV/TiO₂ , UV/ZnO and photo-fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution ". *J.Hazardous Materials*, (2007).
- [23]: Zawlotzki guivarch . E. "traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électro-chimique d'oxydation avancée electro-fenton.Application à la minéralisation des colorants synthétiques" thèse doctorat : université de Marne-La-vallée, (2004)
- [24]: H. Gerischer, A.J. Nozik, THE PRINCIPLES OF PHOTOELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERSION Plenum Press: New York, 1981;Vol. 69.
- [25]: Cezoir David Alexandre, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard- Lyon I, (2011).
- [26]: J.M. Herrmann, P. Pichat, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, (1989), 217-250.

- [27]: P. K-J. Robertson. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod* (1996), 4 (N° 3-4), 203 – 212.
- [28]: Elsellami L., Vocanson F., Dappozze F., Puzenat E., Pâisse O., Houas A., Guillard C., Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General*, 380 (2010) 142-148.
- [29]: J Grzechulska, AW Morawski. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 36: 45 -51.
- [30]: Ibrahim H., De Lasa H., Photo-catalytic conversion of air borne pollutants: Effect of catalyst type and catalyst loading in a novel photo-CREC-air unit, *Applied catalysis B: Environmental*, (2002) 201-213.
- [31]: Saber Ahmed, M.G. Rasul, Wayde N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*, 261 (2010) 3-18.
- [32]: Akpan U.G., Hameed B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 520 - 529.
- [33]: Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, (1995) 95, 69-96.
- [34] Ollis, Terzian, Serpone, Ollis D.F., Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, *Journal of Catalysis*, 128 (1991) 352-365.
- [35]: J.M. Herrmann. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53: 115-129.
- [36]: A. Mills, S.L. Hunte. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108: 1-35.
- [37]: Lair, A.; Ferronato, C.; Chovelon, J.M.; Herrmann, J.M. (2008) Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 193: 193–203.
- [38]: Flotron V, “la réaction de fenton comme procédé de rehabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques des eaux et les boues résiduaires ”, thèse de doctorat ; institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- [39]: Huchon Raphael, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») application à la conception d’un photoreacteur pilote*, Thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, (2006)..

- [40]: Piscopo A , « traitement de l'eau par photocatalyse »,thèse de doctorat
- [41]: Chaplins Yannick, «oxydation photocatalytique des composés organiques volatils »,thèse de doctorat ;Université de Montréal,(2000).
- [42]: Li Y ,Jimping Liu,Zhijie Jia , "Morphological control and photodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low temperature process",Materials Letters 60,1753-1757,(2006).
- [43]: Musseau G,"la photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux »,I.U.T DE Nantes institut de Matériaux Jean Rouxel,(1999).
- [44]: Vinod K. G, Dinesh Mohan , Vipin K. Saini ., "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", J. Colloid and Interface Science 298, 79–86, (2006).
- [45]: Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [46]: O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide Progress in Solid State Chemistry (2004), 32, 33–177.
- [47]: J-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today (1999), 53, 115–129.
- [48]: Konstantinou I.K, Albanis T.A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review ", Applied Catalysis B: Environmental 49, 1–14, (2004).
- [49]: Bailleux C., "Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photocatalyse", (2003).
- [50]: Ozerov I., Bulgakov A.V, Nelson D., Castell R., Sentis M. , Marine W. Nano-, "Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse ", (2000).
- [51]: Faÿ .S, "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires ", thèse de doctorat, (2003).
- [52]: Peternel I T., Natalija K, Ana M. L, Hrvoje M.K, "Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution", J. Hazardous Materials, (2007).
- [53]: Xiao Shen, Pederson M R. ,Jin-Cheng Zheng , Davenport JW. , Muckerman J T. , Allen P.B., "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006).

- [54]: Santailier J.L, Guy Chichignoud, Bernard F, Feuillet G, François L, Claude C, Gérard B, Maurice C, Alain B., "Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art. ", Journée thématique INP Grenoble – Minatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap., (2007).
- [55]: Morhain C, "Principaux résultats concernant ZnO", (extraits du rapport d'activité intermédiaire, (Copyright ©1996-2006 CRHEA) (2004)
- [56]: Dragana Strbac, Christos A. Aggelopoulos, Goran Strbac, Marinos Dimitropoulos, Mladenka Novakovi, Tamara Ivetić, Spyros N. Yannopoulos. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Process Safety and Environmental Protection* 113 (2018) 174–183.
- [57]: Isabel Garrido, Marta Pastor-Belda, Natalia Campillo, Pilar Viñas, María José Yañez, Nuria Vela, Simón Navarro, José Fenoll. Photooxidation of insecticide residues by ZnO and TiO₂ coated magnetic nanoparticles under natural sunlight *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 372 (2019) 245–253.
- [58]: Nguyen Chi Hieu, Tran Mai Lien, Tran Thi Tuong Van, Ruey-Shin Juang. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites. *Separation and Purification Technology* 232 (2020) 115962.
- [59]: N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. (2003) Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157: 111–116.
- [60]: Senthilkumaar S., Porkodi K. and Vidyalakshmi R. (2005) Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170: 225-232.
- [61]: Grzechulska J., Morawski A.W. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36: 45-51.
- [62]: So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K. (2002) Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*. 46: 905–912.
- [63]: A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu. (2002) Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 54: 19–24
- [64]: Changchun Chen, Jiangfeng Liu, Ping Liu, Benhai Yu. (2011) Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1: 9-14.

[65]: N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. (2003) Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157: 111–116.

[66]: Mohammad Noori Sepehr, Tariq J. Al-Musawi, Esmail Ghahramani, Hossein Kazemian , Mansur Zarrabi. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* (2016)

Résumé

L'industrialisation et l'utilisation dans la vie courante d'un nombre croissant de produits chimiques sont responsables de la dissémination dans l'environnement de substances variées, persistantes, bioréfractaires et toxiques, nommées «polluants émergents».

Dans cette étude, nous avons appliqué la photocatalyse hétérogène pour le traitement d'une eau contaminée par un polluant pharmaceutique à savoir le Métronidazole dans une suspension aqueuse d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de titane (TiO₂) en utilisant une lampe UV comme rayonnement artificiel. Afin d'évaluer les performances de ce procédé, l'influence de quelques paramètres tels que : la concentration en catalyseur, la concentration initiale en polluant et le pH de la solution, ont été examinées. L'étude paramétrique a montré que la dégradation du Métronidazole est améliorée avec la diminution de la concentration initiale en polluant. Il ressort également de l'étude comparative entre les deux oxyde que la photocatalyse par l'ajout du l'oxyde de zinc est plus efficace pour la dégradation du Métronidazole. En effet, un taux de dégradation de l'ordre de 100 % peut être atteint sous certaines conditions. En outre l'étude cinétique a montré que le modèle de Langmuir- Hinshelwood décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux pour le système considéré.

Abstract

Recently, the industrialization and using of an increasing number of chemicals are responsible for the dissemination in the environment of a variety substances that are persistent, toxic and biorefractory, named "emerging pollutants".

In this study, we applied heterogeneous photocatalysis for the treatment of contaminated water by an pharmaceutical pollutant namely Métronidazole in a zinc oxide aqueous suspension (ZnO) and titanium oxide (TiO₂) using a UV lamp as an artificial radiation.

In order to evaluate the process performances, the influence of some parameters such as : the catalyst concentration, pollutant initial concentration and solution pH was examined. Parametric study showed that the Métronidazole degradation was improved with decrease of the pollutant initial concentration.

From the comparative study between the both oxide, several observation can be drawn : the zinc oxide is more effective for the Métronidazole degradation, a degradation rate of about 100% can be achieved under certain conditions. And the Langmuir-Hinshelwood model adequately describe the experimental results for the considered system.

ملخص

إن التصنيع والاستخدام اليومي لعدد متزايد من المواد الكيميائية هما المسؤولان عن إطلاق مواد مختلفة وثابتة ومفعلة حيويًا وسامة تدعى "الملوثات الناشئة" في البيئة.

في هذه الدراسة ، طبقنا الحفز الضوئي غير المتجانس لمعالجة المياه الملوثة بالملوثات الصيدلانية ، وهي الميترونيدازول في التعليق المائي لأكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد التيتانيوم (TiO₂) باستخدام مصدر الضوء: مصباح الأشعة فوق البنفسجية والإشعاع الاصطناعي. من أجل تقييم أداء هذه العملية ، تم فحص تأثير بعض العوامل مثل: تركيز المحفز ، تركيز الملوث الأولي ، درجة الحموضة في المحلول. بينت الدراسة البارامترية أن تدهور الميترونيدازول قد تحسن مع انخفاض التركيز الأولي للملوثات ، كما يظهر من الدراسة المقارنة بين الأكسيدين أن التحفيز الضوئي بإضافة أكسيد الزنك هو أكثر فعالية في مهينة ميترونيدازول. في الواقع ، يمكن تحقيق معدل تدهور حوالي 100 ٪ في ظل ظروف معينة. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت الدراسة الحركية أن نموذج Langmuir- Hinshelwood يصف بشكل مرض النتائج التجريبية للنظام قيد الدراسة.