

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Synthèse d'un semi conducteur en vue d'application pour le
traitement d'un polluant récalcitrant par Photocatalyse
hétérogène.**

Présenté par : **Mme KOULOUGLI Djedjiga**

Soutenu publiquement, le 15/07/2021 devant le Jury composé de :

Mme Assira CHEIKH	MCB	UMMTO	Présidente
Mr Slimane KADOUCHE	MCA	UMMTO	Examineur
Mme FERRAG Fatiha	MCA	UMMTO	Promotrice
Mme SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Co Promotrice

Session 2020 / 2021

Remerciements

En premier lieu, je remercie le Bon Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de master chimie pharmaceutique faculté des sciences de l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à mon encadreur Madame **Fatiha FERRAG**, maître de conférences classe A à l'UMMTO, pour son investissement, ses conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique, de son inépuisable patience et de la qualité de son encadrement scientifique. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à mon Co-encadreur madame **malika SAIDI** maître de conférences classe B à l'UMMTO, Vos encouragements et vos conseils et vos soutiens moral m'ont permis d'aller au bout de cette aventure.

Nous tenons à remercier également **Mme Assira CHEIKH** maître de conférences classe B à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions également **Mr Slimane KADOUCHE**, maître de conférences classe A à l'UMMTO qui malgré ses occupations nous a fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, un grand merci à mon mari, ma famille et mes amies pour leurs soutiens.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à...




Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mon époux Nacer, Aucun hommage ne saurait transmettre à sa juste valeur. Tu n'a pas cessé de me soutenir et de m'encourager, ton amour, ta générosité exemplaire et ta présence constante ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

A mes chers et adorables enfants THILELLI et JUBA, Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite surtout dans vos études, vous méritez le meilleur.



*A mes chers frères et sœurs AREZKI, MOUHAMED, FAZIA et
HAMMAMA, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour
et l'affection que je porte pour vous.*

*À Mon AMIE TOUNSIA Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour
t'exprimer mon affection et mes pensées, tu es pour moi une soeur et une amie sur
qui je peux compter. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect
le plus profond et mon affection la plus sincère.*

*À TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ A
L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL À TOUS CEUX QUE J'AI OMIS
DE CITER,*

Djedjiga KOULOGLI

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Répartition géographique de la vente des médicaments à usage humain dans le monde en 2016 et projection pour 2021 exprimées en milliards de dollars (Quintiles IMS, 2016)

Tableau I.2 : Perspectives des principales classes thérapeutiques en termes de dépenses (exprimées en milliards de dollars) et de taux de croissance (Quintiles IMS, 2016).

Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydation avancée.

Tableau II.1 : Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région

Tableau II-2 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de ZnO

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques de la ciprofloxacine

Tableau III.4 : Réactifs chimiques

Tableau III.5 : Correspondance entre la gamme de DBO5 et les volumes

Tableau IV.1 : les groupements fonctionnels de la ciprofloxacine

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement (crédit Y. LÉVI).

Figure I.2 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles.

Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Figure II.2 : Spectre électromagnétique.

Figure II.3 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.

Figure II.4: Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite)

Figure III.1 : Illustration schématique des étapes de synthèse des nanoparticules de ZnO

Figure III.2: microscope électronique à balayage

Figure III.3 : Photographie de l'appareil UV visible

Figure III.4 : Photographie de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

IRAffinity-1S

Figure III.5 : Structure chimique de ciprofloxacine

Figure III.6 : Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire

Figure III.7 : courbe d'étalonnage de la ciprofloxacine

Figure III.8 : courbe d'étalonnage de la DCO

Figure III.9 : Dispositif expérimental OxiTop (DBO5)

Figure IV.1 : spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules de ZnO

Figure IV.2 : Spectroscopie infrarouge de ZnO

Figure IV.3 : micrographie MEB de la poudre ZnO

Figure IV.4 : spectre d'absorption UV-Visible de la ciprofloxacine

Figure IV.5 : Spectre infrarouge de la ciprofloxacine solide

Figure IV.6 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO. (Dose = 0,05 g.L⁻¹, C₀ = 10 ppm et à pH libre).

Figure IV.7 : rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO

Figure IV.8 : Effet du pH sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse (C₀ = 10 ppm et 0,05 g.L⁻¹ en ZnO).

Figure IV.9 : Rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photocatalytique à différents pH (C₀ = 10 ppm et 0,05 g.L⁻¹ en ZnO).

Figure IV.10 : Effet de la dose de ZnO sur la dégradation de la ciprofloxacine par ($C_0 = 10$ ppm et à pH libre).

Figure IV.11 : rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photocatalytique pour différentes doses de ZnO ($C_0=10$ ppm et à pH libre).

Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse (pH libre et $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ en ZnO).

Figure IV.13 : rendement photocatalytique pour différentes concentration de la ciprofloxacine (C de ZnO= 0.05 g.L^{-1} et à pH libre).

Figure IV.14 : Cinétique de dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire dans les conditions optimal ($C_0 = 10\text{ppm}$, pH = 6(libre), dose de ZnO = 0.1 g. L^{-1})

Figure IV.15 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement par traitement par photocatalyse solaire dans les conditions optimales ($C_0 = 10\text{ppm}$, pH = 6 (libre), dose de ZnO = 0.1 g.L^{-1})

Figure IV.16 : Evolution spectrale du ciprofloxacine aux cours du traitement dans les conditions optimales ($C_0=10\text{ppm}$, pH=6 (libre), dose de ZnO= 0.1g.L^{-1})

Figure IV.17 : le spectre infrarouge de la ciprofloxacine liquide avant traitement

Figure IV.18 : le spectre infrarouge de la ciprofloxacine liquide après traitement

Liste des abréviations

mg : milligramme

L : litre

h : heure

mL : millilitre

tr/min: tour par minute

C°: degré celsius

Kg : kilo gramme

g : gramme

DCO : demande chimique en oxygène

MEB : Microscopie électronique à balayage

nm : nano mètre

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cm⁻¹ : centimètre -1

UV : ultra violet

pH : potentiel d'hydrogène

ppm : partie par million

COV : composés organiques volatils

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

PZC : Point de Charge Zéro

MES : matières en suspension

OMS : l'organisation mondiale de la santé

ZnO : l'oxyde de zinc

STEP : station d'épuration des eaux usées

DCE : directive cadre Européenne

DA : dinars algérienne

Eg : énergie de gap

C_0 : concentration initial

ESH : électrode standard à hydrogène

eV : électron volt

DBO_5 : demande biologique en oxygène

Abs : absorbance

R : rendement

IMS : assistance technique et conseil en ingénierie

OCDE : organisation de coopération et de développement économique.

UMMTO : Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	2

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Introduction	3
I.2 Principales sources de pollution de l'eau	3
I.3 Pollution par des effluents pharmaceutiques	4
I.4 Consommation de médicaments dans le monde et en Algérie	5
I.4.1 La consommation mondiale	5
I.4.1.1 Les médicaments à usage humain	5
I.4.1.2 Les médicaments à usage vétérinaire	7
I.4.2 La consommation des médicaments en Algérie	7
I.5 Le cycle de vie des médicaments	7
I.6 Impact sur les êtres vivants et l'environnement	9
I.7 Réglementation	10
I.8 Procédés d'oxydation avancée (POAs)	10

Chapitre II : Photocatalyse hétérogène

II.1 Généralités	12
II.2 Principe de la photocatalyse	12
II.3 Paramètres influençant la Photocatalyse.....	13
II.3.1 Dose du catalyseur.....	13
II.3.2 Concentration initiale du polluant (C_0)	14

II.3.3	pH de la solution	14
II.3.4	la température	14
II.3.5	Accepteurs d'électrons	14
II.3.6	Ions dans la solution	15
II.3.7	Turbidité.....	15
II.3.8	Structure cristalline du catalyseur	15
II.4	Application de la photocatalyse hétérogène	15
II.4.1	Traitement de l'eau	16
II.4.2	Traitement de l'air	16
II.4.3	Traitement autonettoyant et antibuée	16
II.5	Avantages et inconvénients de la photocatalyse	16
II.6	Applications de la photocatalyse solaire	17
II.6.1	Irradiation solaire	17
II.6.2	L'ensoleillement en Algérie	18
II.7	Photocatalyseur	18
II.7.1	L'oxyde de zinc	19
II.7.1.1	Généralités sur l'oxyde de zinc.....	19
II.7.1.2	Quelques propriétés de ZnO	20
II.7.1.2.1	Propriétés structurales.....	20
II.7.1.2.2	Propriétés optoélectriques	21
II.7.1.2.3	Propriétés chimiques et catalytiques	21
II.7.2	Méthode de synthèse de ZnO	21
II.7.2.1	Méthode sol-gel.....	21
II.7.2.2	Méthode par précipitation	21
II.7.2.3	Méthode hydrothermal	22
II.7.3	Les applications des nanoparticules de ZnO	22

Chapitre III : Procédures expérimentales et méthodes analytiques

Partie A : Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc (ZnO)

I. Produits chimiques	23
II. Elaboration des nanoparticules de ZnO	23
III. Caractérisation et identification des nanoparticules de l'oxyde de zinc	23
III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	25
III.2 Spectroscopie UV-visible	25
III.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26

Partie B : Application de l'oxyde de zinc pour la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse hétérogène

I. Structure chimique et propriétés physico-chimique de la ciprofloxacine	27
II. Réactifs chimiques	28
III. Réacteur photocatalytique	29
IV. Méthodes analytiques	30
IV.1 Spectrophotométrie UV visible.....	30
IV.2 Demande chimique en oxygène (DCO)	31
IV.3 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	31
IV.4 Mesure de la Demande Biologique en Oxygène (DBO ₅)	32
IV.5 Mesure de la biodégradabilité	34

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

IV.1 Caractérisation du photocatalyseur	35
IV.1.1 Caractérisation par Spectroscopie UV –visible de l'oxyde de zinc.....	35
IV.1.2 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge de ZnO	36
IV.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	36

IV.2 Caractérisation de l'antibiotique.....	37
IV.2.1 Caractérisation par Spectroscopie UV –visible de la ciprofloxacine	37
IV.2.2 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge de la ciprofloxacine solide	37
IV.3 Photodégradation de la ciprofloxacine par ZnO.....	38
IV.4 Etude de l'effet des paramètres sur la cinétique de minéralisation de la ciprofloxacine par photocatalyse hétérogène	39
IV.4.1 Influence du pH de la solution	39
IV.4.2 Influence de catalyseur	41
IV.4.3 Influence de la concentration initiale en ciprofloxacine C_0	41
IV.5 Etude de la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire	42
IV.6 Evolution spectrale de l'antibiotique ciprofloxacine	43
IV.7 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	44
IV.8 Estimation du rapport DBO_5/DCO	45
Conclusion générale	46



Introduction

Introduction générale

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles. Cependant, leur utilisation est souvent partiellement métabolisée par l'organisme, ainsi ces substances pharmaceutiques ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les stations d'épuration des eaux usées. Ces dernières sont les principales sources de dispersion de composées pharmaceutiques dans l'environnement, Par conséquent, leur présence et leur accumulation dans les eaux naturelles constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et l'accroissement de mal fonctionnement de reproduction des espèces aquatiques.

Actuellement, l'organisation mondiale de la santé (OMS) parle de stress hydrique lorsque la disponibilité en eau, par an et par habitant, est inférieure à 1.700 m^3 . Le risque de stress hydrique ne plane pas que sur les pays chauds. Il concerne également des pays froids où le gel peut bloquer l'accès à l'eau liquide. Pour prévenir l'occurrence d'un stress hydrique, il faut mettre en œuvre des méthodes de récupération et de traitement des eaux.

L'effet des polluants pharmaceutiques sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

A cet égard, les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont les plus indiqués pour répondre à l'élimination des polluants récalcitrants. Parmi ces procédés, le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique, particulièrement dans un pays comme l'Algérie où le potentiel solaire peut atteindre une moyenne de $2200 \text{ KWh/m}^2/\text{an}$. Ce procédé basé sur l'utilisation de semi-conducteurs et de l'irradiation solaire ou artificielle pour la dégradation et la minéralisation ce type de polluant [1].

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique pour traiter un polluant pharmaceutique tel que l'antibiotique (ciprofloxacine) en utilisant un catalyseur (ZnO) qui est synthétisé par voie chimique. La

Introduction générale

ciprofloxacine est traitée par la photocatalyse solaire, c'est à dire irradié par des photons de lumière naturelle (soleil).

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres

Premier chapitre : Consacré à la synthèse bibliographique concernant la production et la consommation mondiale et Algérienne des produits pharmaceutiques. les techniques de traitements par procédé d'oxydation avancée ainsi que le devenir de ces médicaments dans l'environnement ont été traités dans ce chapitre.

Deuxième chapitre : la photocatalyse hétérogène à savoir :le principe de fonctionnement , les paramètres influents le procédé et l'application, est développée.

Troisième chapitre : répartie en deux dont la première partie est consacrée à la description du protocole expérimental suivie pour la synthèse des nanopoudre de ZnO, la seconde partie étudié l'application du ZnO pour la dépollution par la photocatalyse hétérogène.

Quatrième chapitre : L'effet des différents paramètres sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire est examiné. Les conditions optimales de traitement ont été déterminées. Le rapport de biodégradabilité ainsi que la caractérisation par infrarouge ont été présentés dans ce chapitre.

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale.



Chapitre I : Pollution de l'eau

I.1 Introduction

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante.

Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur. Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ.

L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles [2].

I.2 Principales sources de pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les principales sources de pollution des eaux sont de nature chimique ou biologique.

La pollution chimique est engendrée par des rejets de produits chimiques. Cette première est liée aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles (pharmaceutiques, textiles, détergent, pétrochimiques,.....etc), organiques volatils (COV) et agricoles (pesticides, engrais, herbicidesetc) [3] et [4].

La pollution microbiologique (bactéries, moisissures, levures, parasites, virus) peut être pathogène pour l'homme. Cette pollution a souvent pour source des eaux usées non traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau. Des épidémies peuvent émerger et limiter les usages d'eaux [5].

Il est nécessaire de rappeler que la pollution chimique est causée essentiellement par les résidus de produits pharmaceutiques. Sachant que les médicaments sont essentiels pour la prise en charge de la santé des populations humaines et animales à travers le monde et plus de

3 000 principes actifs sont disponibles. Ces principes actifs, de nature très variée, issus pour beaucoup de la synthèse chimique, sont produits à plus de 100 000 tonnes par an. Cette production, en rapport avec leurs usages, conduit logiquement, comme pour toutes les autres molécules d'usages massifs et courants, à leur présence dans l'environnement avec des concentrations du même ordre de grandeur que celles d'autres micropolluants comme les produits phytosanitaires. Les principes actifs de médicaments sont conçus pour induire un effet biologique favorable à la santé de l'organisme animal ou humain. Ils sont mis sur le marché en raison de leurs effets biologiques intrinsèques et les résidus dispersés dans l'environnement portent potentiellement ces mêmes effets. Après avoir exercé leurs effets thérapeutiques envers l'homme ou l'animal, les principes actifs sont éliminés par les organismes en étant plus ou moins transformés par métabolisation.

I.3 Pollution par des effluents pharmaceutiques

L'industrie pharmaceutique et les hôpitaux sont les deux sources principales de pollution de l'eau par les médicaments. Ce type de pollution est marqué par la composition des effluents hospitaliers dépend du nombre de patients ainsi que des types de maladies traitées. Quant à la nature des effluents provenant de l'industrie pharmaceutique, elle varie en volume et en composition en fonction du mode de production et des types de médicaments fabriqués. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent être, également, considérés comme une source de contamination des systèmes aquatiques [6].

Malgré le passage de ces effluents dans les stations d'épuration pour le traitement. Les résidus de médicaments ne sont pas dégradés et se retrouvent dans les eaux épurées puis dans les milieux récepteurs [7].

Les résidus de médicaments sont ainsi reconnus et intégrés dans la très vaste famille des micropolluants organiques des milieux aquatiques, comme le sont depuis longtemps les pesticides, les plastifiants, les retardateurs de flamme, les hydrocarbures et autres polluants.

La dispersion des résidus de médicaments est une préoccupation environnementale et sanitaire mondiale. Dans un contexte de pression démographique urbaine, de vieillissement de la population, avec augmentation de la prise en charge de la morbidité associée, cette pression anthropique sur l'environnement est en accroissement. De plus, dans un contexte de changement climatique, de la modification de la disponibilité de la ressource en eau, de la

modification de l'usage de l'eau avec notamment la réutilisation croissante des eaux usées, cette pression anthropique va évoluer, la transformation et la disponibilité des résidus de médicaments dans l'environnement vont changer nécessitant la mise en place d'actions adaptées de gestion reposant sur des progrès scientifiques, technologiques et sociologiques.

I.4 Consommation de médicaments dans le monde et en Algérie

I.4.1 La consommation mondiale

I.4.1.1 Les médicaments à usage humain

Récemment, la Chine a pris la deuxième place derrière les États-Unis. Les projections pour 2021 indiquent que le trio de tête des pays consommateurs de médicaments à usage humain serait identique : les États-Unis, la Chine et le Japon. L'Allemagne serait le premier pays européen (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Répartition géographique de la vente des médicaments à usage humain dans le monde en 2016 et projection pour 2021 exprimées en milliards de dollars
(Quintiles IMS, 2016)

Année Pays	ANNEE 2016 EN MILLIARDS US	ANNEE 2021 EN MILLIARDS US(PROGECTIONS)
MONDE	1104.6	1455-1485
AMERIQUE DU NORD	481.0	671-706
USA	461.7	645-675
CANADA	19.3	27-31
EUROPE	151.8	170-200
ALLEMAGNE	43.1	49-59
FRANCE	32.1	33-37
RAYAUME UNI	27.0	34-38
ITALIE	28.8	34-38
ESPAGNE	20.7	23-27
CHINE	116.7	140-170
JAPON	90.1	90-94
BRESIL	26.9	32-36
RUSSIE	11.6	14-18
INDE	17.4	26-30

Chapitre I : Pollution de l'eau

En 2016, les médicaments les plus vendus, en chiffre d'affaires, concernent le traitement du cancer, des maladies cardio-vasculaires, de la douleur et du diabète. Les 10 premières familles d'indications représentent 50 % des dépenses mondiales totales et illustrent les pathologies les plus fréquentes des pays industrialisés (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Perspectives des principales classes thérapeutiques en termes de dépenses (exprimées en milliards de dollars) et de taux de croissance (Quintiles IMS, 2016) [8].

Famille de pathologies	Dépenses 2016	Taux de croissance annuel moyen 2011-2016	Dépenses 2021	Taux de croissance annuel moyen 2016-2021
Oncologie	75.3	10.9%	120-135	9-12%
Diabète	66.2	16.4%	95-110	8-11%
Auto-immunité	45.1	18.2%	75-90	11-14%
Douleur	67.9	7.1%	75-90	2-5%
Cardiovasculaire	70.5	-2.5%	70-80	0-3%
Respiratoire	54.4	3.4%	60-70	2-5%
Antibiotiques et vaccins	54.4	2.5%	60-70	2-5%
Santé mentale	36.8	-5.0%	35-40	(-1)-2%
VIH	24.6	11.5%	35-40	6-9%
Antiviraux hors VIH	33.2	38.1%	35-40	0-3%
Autres	230.2	5.5%	360-415	4-7%

Les antibiotiques représentent une classe de médicaments d'intérêt particulièrement surveillée au niveau mondial. Selon l'OCDE, la consommation humaine d'antibiotiques au niveau mondial était relativement stable pour la période 2005-2014 avec une consommation moyenne de 20,5 DDJ/1000 habitants. En 2014, les antibiotiques représentaient environ 3 %, en chiffres d'affaires, des médicaments humains [9].

I.4.1.2 Les médicaments à usage vétérinaire

L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire fait, également, l'objet de peu de publications quantitatives, essentiellement limitées à la famille des anti-infectieux.

À l'échelle mondiale, fournissent de précieuses indications sur les tonnages d'antibiotiques utilisés pour l'élevage d'animaux à des fins alimentaires (pratique interdite en

Europe en 2006) : en 2010, les auteurs ont estimé que 63 151 tonnes d'antibiotiques avaient été utilisées, avec une projection à 105 596 tonnes pour l'année 2030 ; 66 % de cette augmentation étant la résultante de l'augmentation du cheptel à traiter pour répondre à l'augmentation des besoins alimentaires mondiaux. La Chine contribuait, en 2010, à 23 % de cette consommation totale, suivie par les États-Unis (13 %), le Brésil (9 %), l'Inde (3 %) [10].

I.4.2 La consommation des médicaments en Algérie

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante. Pour cela, la consommation de médicaments doit être une préoccupation majeure des organisations chargées de son financement et un élément clé de la politique du médicament, qui est une composante fondamentale d'une politique nationale de santé [11].

L'évolution de la production nationale du médicament entre 2008 et 2016, est passée de 25% à 47%. Le marché pharmaceutique algérien est le troisième marché en Afrique . En 2015, la consommation des produits pharmaceutiques fabriqués localement a été de 160 milliards de DA. Les chiffres qui concernent l'industrie pharmaceutique sont à la hausse en volume et en valeur et les parts de marché de la production nationale ont été multipliées par cinq, ces cinq dernières années. Aujourd'hui, l'industrie pharmaceutique comporte plus de 80 unités industrielles, 150 unités en cours de réalisation et une croissance annuelle qui varie de 17% à 19% [12].

La consommation des produits pharmaceutiques par classe thérapeutique montre que les classes thérapeutiques sur lesquelles a porté la demande algérienne de médicaments en 2013 sont l'Infectiologie 19% puis Métabolisme -Nutrition -Diabète (18%), suivis Cardiologie et Angéologie (14%) et de l'endocrinologie et hormones (9%). Les tendances de la consommation algérienne rejoignent celles des pays industrialisés du fait notamment du vieillissement de la population et de l'accroissement des maladies de « civilisation » [13].

I.5 Le cycle de vie des médicaments

La compréhension du cycle de vie des médicaments est importante afin d'identifier les possibles points de contact avec l'environnement mais également les options de gestion

Chapitre I : Pollution de l'eau

disponibles pour limiter ces contacts. La figure (I.1) résume les principaux points d'entrée des principes actifs de médicaments et de leurs métabolites dans l'environnement.

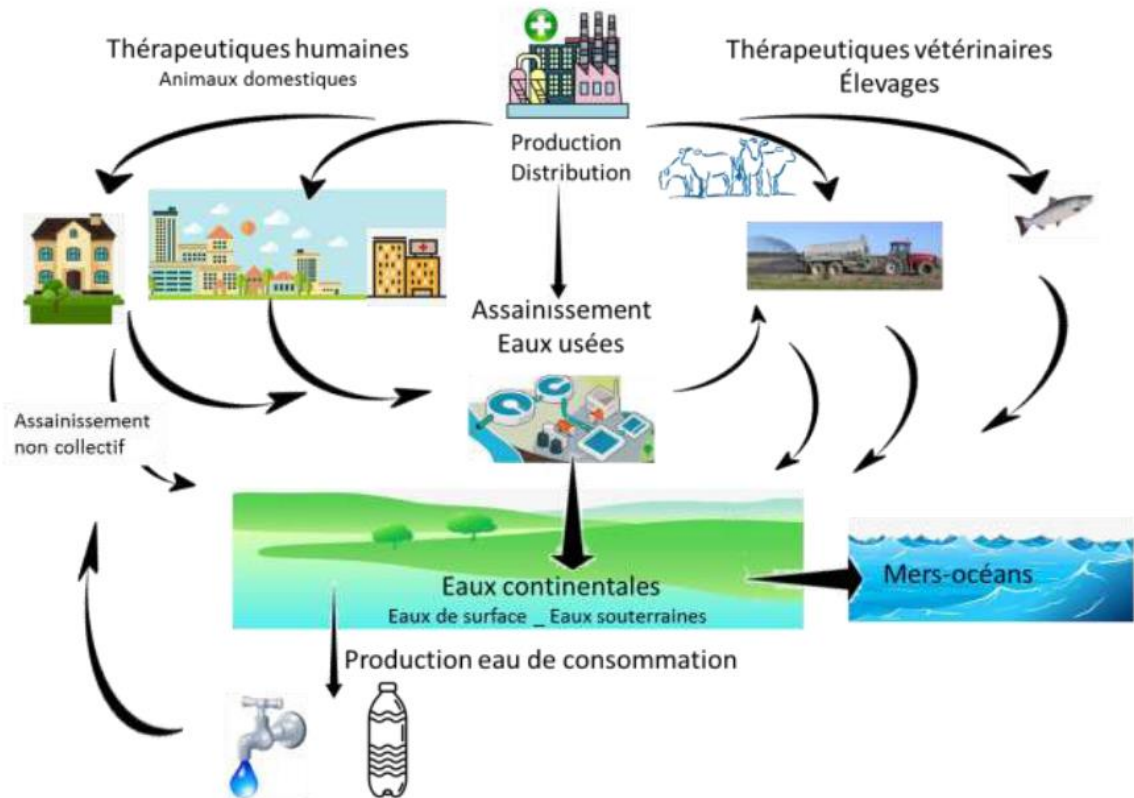


Figure I.1 : Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement (crédit Y. LÉVI) [14].

Il existe de multiples lieux de production et d'usage des médicaments conduisant à des rejets dans l'environnement. En complément des rejets pouvant intervenir en sortie des unités de production, les résidus de médicaments peuvent se retrouver directement dans les eaux ou les sols au cours de l'usage thérapeutique (usage vétérinaire essentiellement) ; beaucoup de résidus de médicaments rejoignent les eaux et les sols après traitement (eaux usées et médicaments à usage humain ; stockage et traitement des boues et lisiers).

Il existe des principes actifs dégradables et biodégradables, d'autres persistants et certains bio-accumulables au même titre que d'autres contaminants de l'environnement. Différents processus interviennent à des degrés variables dans l'environnement (dégradation biotique et abiotique) dont la déconjugaison « régénérant » la molécule initiale [15] [16].

I.6 Impact sur les êtres vivants et l'environnement

La détection de traces de médicaments dans les eaux de surface et l'eau potable a fait réagir les écologistes et les professionnels de la santé publique. De nombreuses études ont alors été réalisées afin d'évaluer la toxicité des résidus médicamenteux séjournant dans le milieu aquatique.

Du fait de leur activité biologique, les médicaments ont souvent les mêmes cibles moléculaires chez l'homme et sur les espèces sauvages avec les mêmes effets indésirables. Une fois dans l'environnement, ces substances affectent par les mêmes voies les animaux ayant des tissus et organes similaires. Des études d'écotoxicité sont menées chez les vertébrés inférieurs et les invertébrés, cependant, la plupart des tests ne prennent en compte que les effets aigus *in vivo* après une courte exposition et plus rarement après une exposition chronique [17].

Il apparaît ainsi, qu'en exposition chronique, certaines molécules sont actives à des concentrations entre le microgramme et la dizaine de microgrammes par litre comme, par exemple, la carbamazépine sur des crustacés, des antibiotiques sur des cyanobactéries ou la fluoxétine sur des poissons. Les hormones sont actives à des concentrations bien plus faibles, proches du nanogramme par litre [18]. Les données confirmant les impacts écotoxiques des résidus de médicaments sont maintenant très nombreuses et largement publiées.

En plus des effets cités précédemment, l'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimé en fonction des tests sur les animaux et les cellules.

Une étude menée par(**Vigueras-Villaseñor R.M.**) [19] a montré que l'exposition aux substances à action endocrine induisant une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer le même effet chez les humains.

Dans une autre recherche, [20] ont montré que les perturbateurs endocriniens tels que la 17β oestradiol et le dydrogestérone sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein et de la prostate, des désordres métaboliques incluant la résistance à l'insuline, du trouble des systèmes hépatiques et reproducteurs etc.

I.7 Réglementation

Du fait de la toxicité et du risque sanitaire et environnemental posés par les résidus de médicaments ; l'Union Européenne a récemment mis en place des stratégies et des normes.

D'un point de vue réglementaire, la Directive Cadre Européenne sur l'eau (DCE) fixe un certain nombre d'objectifs environnementaux afin d'atteindre le bon état chimique et écologique des masses d'eau. Elle impose notamment une bonne qualité des eaux souterraines qui ne doivent pas venir altérer la qualité des eaux de surface dont elles soutiennent les débits et les écosystèmes associés.

Au-delà du contexte réglementaire, différentes actions de gestion ont été proposées afin de limiter la contribution des résidus de médicaments à la contamination de l'environnement. Parmi les actions mises en œuvre, si certaines d'entre elles sont largement appliquées, d'autres paraissent plus difficiles à réaliser à large échelle (amélioration des STEP). Les différentes propositions révèlent la complexité de la problématique. Les actions, qu'elles soient dédiées à la gestion des déchets et des rejets, contribuent cependant à la limitation des rejets de résidus de médicaments dans l'environnement.

Ce phénomène représente de nos jours un sujet d'inquiétude fortement ressentie par la collectivité. Ce qui a amené à chercher des moyens de lutte contre de tels problèmes. Dans ce cadre apparaissent les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) comme des solutions efficaces pour dépolluer les eaux contaminées par de telles molécules [21].

I.8 Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les Procédés d'Oxydation Avancés sont définis comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques. Ces procédés sont basés sur la formation de radicaux instables et très réactifs ($\cdot\text{OH}$, $\text{HOO}\cdot$ et $\cdot\text{O}_2$). Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [22].

Le pouvoir oxydant puissant de ces radicaux, leur permet d'oxyder les molécules récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et en composés minéraux tels que : CO_2 et H_2O et des sels inorganiques. Les POAs sont particulièrement efficaces pour le traitement des effluents de faibles concentrations et donc applicables en fin des chaînes des traitements [23].

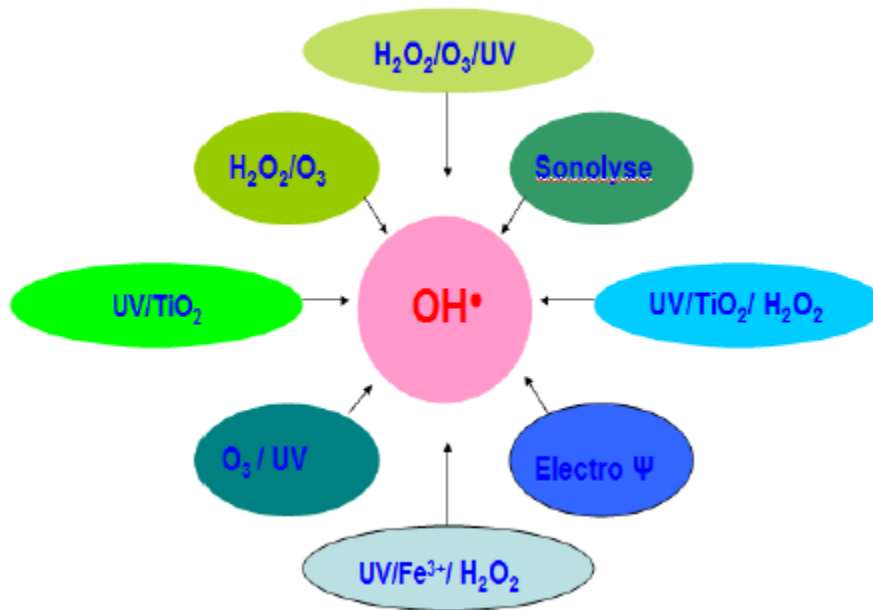


Figure I.2 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles.

Une classification de ces procédés est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydation avancée [24].

Procédé	Principe
Photolyse	Lumière seule
Fenton	H_2O_2/Fe^{2+}
Electro Fenton	Fe^{2+}/H_2O_2
Electro chimique	Fe^{2+}/H_2O_2
Peroxonation	H_2O_2/O_3
Photolyse avec H_2O_2	$H_2O_2/U.V.$
Ozonolyse	$O_3/U.V.$
Photocatalyse homogène : photo-Fenton	$Fe^{2+}/H_2O_2/U.V.$
Photocatalyse hétérogène	Catalyseur/lumière
Oxydation anodique, électro-Fenton	Procédés d'oxydation électrochimique
Sonolyse	Procédés d'oxydation sonochimique



Chapitre II : Photocatalyse hétérogène

II.1 Généralités

La photocatalyse solaire se présente comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ce procédé a montré son efficacité avec un coût relativement bas, car elle utilise une énergie renouvelable abondante, surtout dans les pays du sud, qui est l'énergie solaire et des semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de Titane et l'oxyde de zinc [25].

La photocatalyse solaire est basée sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs, où plusieurs phénomènes sont mis en jeu tels que l'absorption des photons et les réactions d'oxydo-réductions à la surface du catalyseur [26]. Ce procédé présente l'avantage de permettre la dégradation des polluants organiques à une température ambiante et à une pression atmosphérique sans ajout des réactifs chimiques.

II.2 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique de dépollution qui se classe parmi les procédés d'oxydations avancées (POAs), cela s'agit d'une réaction chimique d'oxydoréduction initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption de photons. L'énergie de ces photons doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g) pour promouvoir le déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (lacune positive ou trou : h^+) dans la bande de valence (figure II.1). L'électron photogénéré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (e^-). La bande interdite (E_g) correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC).

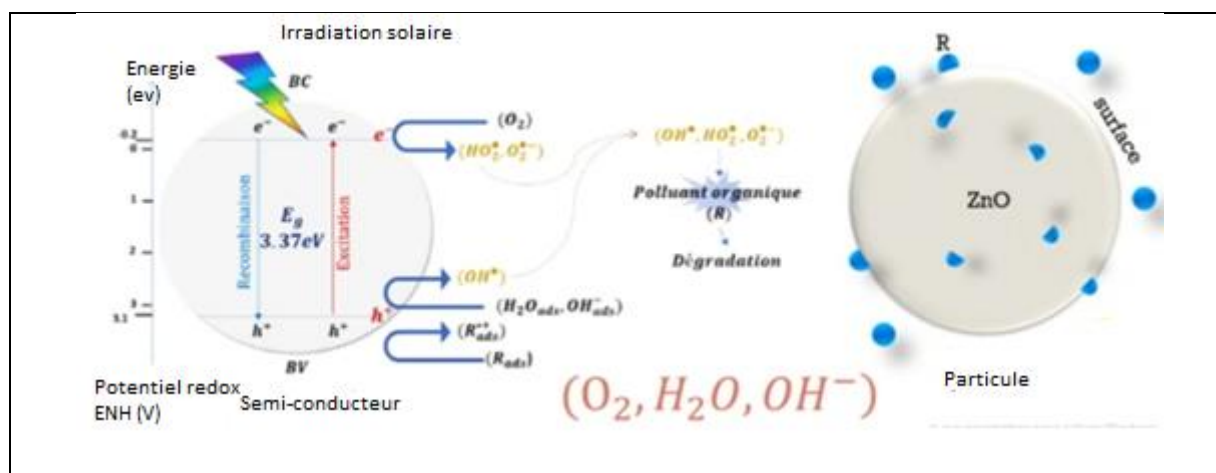
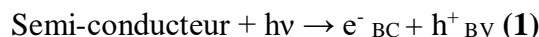


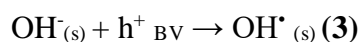
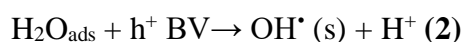
Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène [27].

Chapitre II : Photocatalyse hétérogène

La présence d'une paire électron-trou au sein du photocatalyseur fait que celui-ci possède des propriétés oxydo-réductrices :

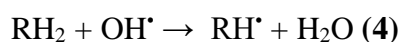


La paire e-/h+ formée par excitation lumineuse du photocatalyseur peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur. Les lacunes positives h+ peuvent être piégées par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur (H₂O, OH⁻, hydroquinone...). Si cette espèce est une molécule d'eau ou un groupe OH⁻, elle s'oxyde pour former le radical hydroxyle OH[•] :

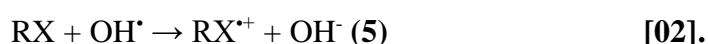


Le pouvoir oxydant des radicaux OH[•] est utilisé en photocatalyse, ils sont très réactifs et majoritairement impliqués dans la dégradation des composés organiques. Ces derniers peuvent être attaqués par le radical hydroxyle de différentes manières

- Il peut oxyder directement une molécule organique par attraction d'hydrogène :



- Il peut s'approprier des électrons :



II.3 Paramètres influençant la Photocatalyse

Plusieurs paramètres affectent la réaction de photocatalyse. Cela est dû aux conditions opératoires, à la nature du polluant à éliminer et au catalyseur lui-même. Les principaux paramètres sont les suivants :

II.3.1 Dose du catalyseur

La vitesse initiale de la réaction photocatalytique est proportionnelle à la dose du catalyseur, mais au-delà d'une certaine valeur, elle devient constante et quelquefois diminue. Cette valeur limite correspond à la quantité maximale du catalyseur pour laquelle toutes les

particules, exposées en surface, sont éliminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage entre particules intervient ; ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La dose optimale devrait être choisie de sorte à [28] :

- i) éviter l'excès de catalyseur ;
- ii) assurer une absorption totale des photons.

II.3.2 Concentration initiale du polluant (C_0)

Le rendement de la réaction photocatalytique généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (C_0). Une forte concentration C_0 entraîne un nombre croissant de molécules du polluant adsorbé à la surface diminuant ainsi la pénétration des photons; ce qui décroît le rendement de la photo-dégradation [29].

II.3.3 pH de la solution

Le pH est un paramètre important qui influence le rendement de la réaction photocatalytique. Selon la valeur du pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement et rarement neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle le Point de Charge Zéro (pH_{PZC}) [30].

II.3.4 la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80° , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [31].

II.3.5 Accepteurs d'électrons

Dans un processus de photocatalyse, la recombinaison des paires (e^-/h^+) peut se produire, ce qui va influencer négativement le rendement photocatalytique. Cette recombinaison peut être évitée par l'ajout des accepteurs d'électrons. Parmi ces derniers, l'oxygène moléculaire O_2 , H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ et $KBrO_3$. Il a été montré que la présence de ces accepteurs d'électrons dans la solution à traiter améliore la photodégradation par le piégeage des électrons et la formation des radicaux libres responsables de la réaction photocatalytique [32].

II.3.6 Ions dans la solution

La présence des ions métalliques influence positivement la réaction photocatalytique par des réactions d'oxydo-réduction entre ces ions et les radicaux formés. Cette relation a été démontrée lors des travaux conduits pour l'étude de la photodégradation sur TiO_2 , du méthyl orange qui est un colorant anionique [33].

II.3.7 Turbidité

Le degré de turbidité exprime l'état d'une eau pouvant être claire ou trouble. Cet état est causé par la présence des matières en suspension (MES). La turbidité dépend de plusieurs paramètres comme la taille, la quantité, la forme, et l'indice de réfraction de ces particules. Lors de la photocatalyse, la présence des MES réduit l'intensité du rayonnement incident sur les photocatalyseurs en inhibant la transmission de la lumière [34].

II.3.8 Structure cristalline du catalyseur

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend de la nature du catalyseur utilisé et de sa morphologie c.à.d. le mode de synthèse qui peut conduire à des cristallites différentes. Il a été montré, par ailleurs, que les vitesses de recombinaison des paires (e^-/h^+) peuvent être différentes en fonction des structures cristallographiques pour le même matériau ; l'exemple le plus typique est celui du TiO_2 anatase et rutile. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions photocatalytiques [35].

II.4 Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a été appliquée dans le traitement des eaux pour dégrader divers polluants comme les produits pharmaceutiques, les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants. Ces polluants sont capables d'être complètement oxydés en CO_2 et H_2O .

En dehors de traitement des eaux, la photocatalyse hétérogène est utilisée dans la purification de l'air, dans les revêtements auto nettoyants de surface (verre, bétons, ciments, etc.), production d'hydrogène, énergie solaire et photodissociation de l'eau [36].

II.4.1 Traitement de l'eau

La contamination de l'eau vient généralement des eaux usées ou bien de l'industrie. La photocatalyse hétérogène est considérée comme une alternative ou une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées en utilisant des sources lumineuses comme le soleil, qui présente une solution économique et adéquate pour dégrader des polluants organiques [37].

II.4.2 Traitement de l'air

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Le traitement de l'air permet de dégrader plusieurs molécules toxiques présentent telles que : NO, NO₂, CO et d'une façon générale les composés organiques volatils (COV) comme les solvants organiques [38].

II.4.3 Traitement autonettoyant et antibuée

La surface du film de TiO₂ peut éliminer sous illumination UV des contaminants organiques adsorbés à la surface du vitrage par effet mécanique. De plus, il est possible de traiter d'autres surfaces telles que : céramiques, plastiques, béton, ciment, carrelage et textiles [39].

II.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme toute technique de traitement, la photocatalyse a des avantages tels que : Installation simple, pas d'additifs chimiques, Production in-situ de radicaux, Possibilité d'exécution à température ambiante, Catalyseurs synthétisés à partir de réactifs disponibles, sans nuisance écologique, Possibilité de minéralisation d'une grande variété de polluants organiques, Effet bactéricide fort, Pas de production de boues, Aucun post-traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques seront minéralisés, Procédé favorisé par le rayonnement solaire ayant pour résultat un faible coût énergétique et en faveur de la protection de l'environnement, Régénération du catalyseur assurant la durabilité du procédé.

Et comme inconvénients Eventuelle formation de sous-produits, Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension pouvant augmenter le coût de traitement [40].

Parmi les avantages de traitement par photocatalyse hétérogène ce procédé est favorisé par le rayonnement solaire. L'Algérie dispose d'un gisement solaire les plus élevés au monde dû à son positionnement géographique privilégié de l'ordre de 1200 kWh.m⁻² dans

le Nord du Grand Sahara, avec des moyennes annuelles d'ensoleillement variant entre 2600 heures/an dans le Nord à 3500 heures/an dans le Sud [41].

II.6 Applications de la photocatalyse solaire

II.6.1 Irradiation solaire

Les radiations extraterrestres ont une intensité de 1367 W.m^{-2} et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, mais réduite entre 280 nm et 4000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages) [42].

Le spectre solaire (figure II.2) est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou «couleurs». En effet, elle est composée de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation de Planck (I.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

avec :

h : constante de Planck ;

ν : fréquence (Hz)

C : vitesse de la lumière (m.s^{-1})

λ : longueur d'onde (cm^{-1})

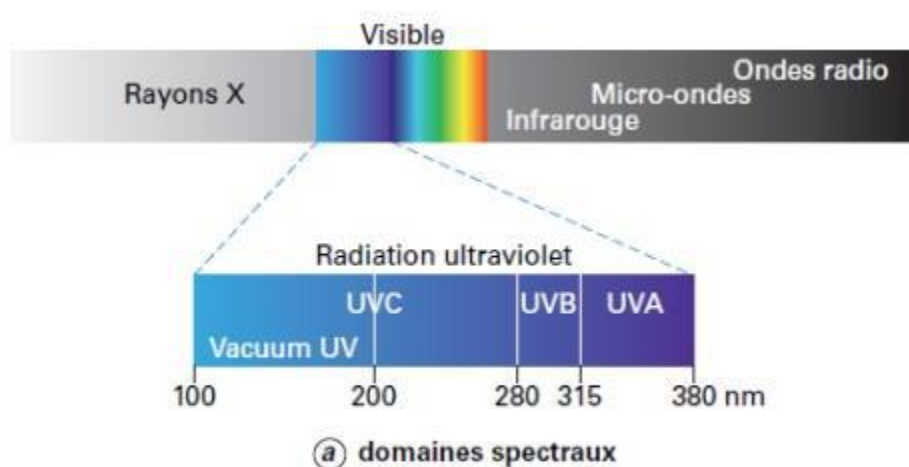


Figure II.2: Spectre électromagnétique [43].

II.6.2 L'enseillement en Algérie

La durée moyenne d'enseillement dans le Sahara algérien est de 3500 heures, ce potentiel peut constituer un facteur important de développement durable dans cette région, s'il est exploité de manière économique. Le (tableau II.1) donne le taux d'enseillement pour chaque région de l'Algérie.

Tableau II.1 : Enseillement reçu annuellement en Algérie par région [44].

Régions	Régies côtières	Hauts plateaux	Sahara
Superficie	4%	10%	86%
Durée moyenne d'enseillement (heures/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh.m ⁻²)	1700	1900	2650

II.7 Photocatalyseur

La photocatalyse à base de semi-conducteurs est une technologie prometteuse qui permet l'utilisation de la lumière pour la dégradation des polluants organiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un photocatalyseur prometteur en raison de sa faible toxicité, de son efficacité photocatalytique élevée, de ses conditions de synthèse légères et de son faible coût.

Les éléments les plus utilisés comme des semi conducteurs en photocatalyse hétérogène sont : TiO₂, ZnO, SnO₂, ZnS, WO₃ et CdS [24] [29]. A cause de leur résistance, les oxydes métalliques possèdent une structure métallique à bande interdite larges très utilisés lors du traitement photocatalytique (tableau II.2).

Tableau II-2 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [32].

Semi conducteur	Bande de valence $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Bande de conduction $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497

ESH* : L'électrode standard à Hydrogène [45]

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non-toxicité et la stabilité dans l'obscurité au contact du milieu réactionnel et sous l'irradiation. Ces considérations sont importantes dans un procédé de traitement des eaux. Les photocatalyseurs sont généralement utilisés sous forme de poudres en suspension. Ils peuvent aussi être attachés ou incorporés à des supports immobiles.

II.7.1 L'oxyde de zinc

II.7.1.1 Généralités

L'oxyde de zinc ZnO, est un matériau non toxique et abondant sur terre à l'état naturel (*Figure II.3.a et b*). Les réserves mondiales actuelles en matière première (minerais de zinc) pour produire l'oxyde de zinc sont estimées à 50 Mt et une production mondiale d'environ 14 Mt/an. Ces réserves servent également à produire, à partir de divers procédés, d'autres composés à base de zinc tels que le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, le phosphore de zinc ou le stéarate de zinc. Cependant, l'oxyde de zinc peut être synthétisé de manière industrielle (*Figure II.3.c*).



Figure II.3 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel.

II.7.1.2 Quelques propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications.

II.7.1.2.1 Propriétés structurales

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) (Figure II.4)

A température et pression ambiante, le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c .

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$

Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement.

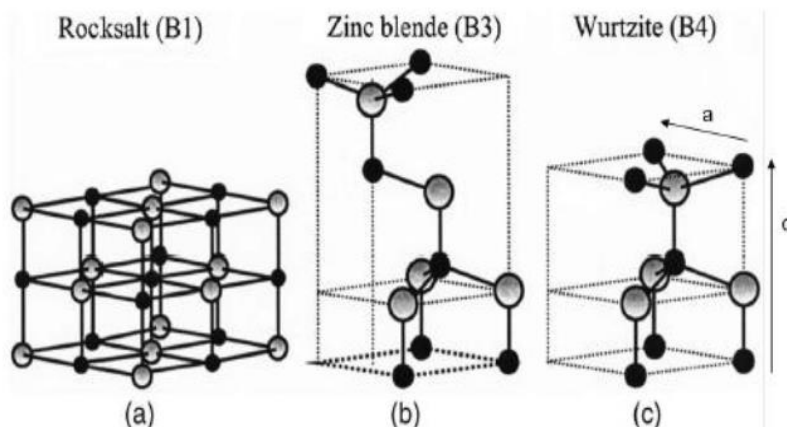


Figure II.4: Structure cristallographique du ZnO

II.7.1.2.2 Propriétés optoélectriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct de l'ordre de 3.2 eV à la température ambiante. Cette valeur d'énergie de gap optique correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet d'environ γ 70 nm. La structure électronique de bande d'énergie du ZnO comporte une bande de valence composée essentiellement d'états β p de l'oxygène et d'une bande de conduction constituée d'états 4s de zinc [46].

II.7.1.2.3 Propriétés chimiques et catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H_2S , CO_2 , O_3 , H_2 et CH_4) ou d'humidité.

Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) [47].

II.7.2 Méthode de synthèse de ZnO :

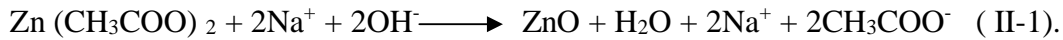
II.7.2.1 Méthode sol-gel

La formation d'oxyde métallique par voie sol-gel nécessite plusieurs étapes dont l'hydrolyse du précurseur (acétate de zinc), la formation du gel polymérisé par polycondensation, le séchage du gel, ainsi que sa déshydratation à basse température. (J.N. Hasnidawani) [48] a utilisé cette méthode pour former des nanoparticules de ZnO avec une dimension d'environ 30 nm de diamètre.

II.7.2.2 Méthode par précipitation

La méthode de précipitation consiste à former un précipité de nanoparticules à partir d'un précurseur (acétate de zinc) en milieu alcalin (soude). Le milieu alcalin favorise la réaction. Ainsi, depuis 1987, ont synthétisé le ZnO par cette méthode en

mettant en présence l'acétate de zinc et une solution alcaline forte (soude). La réaction est donnée par l'équation (II-1).

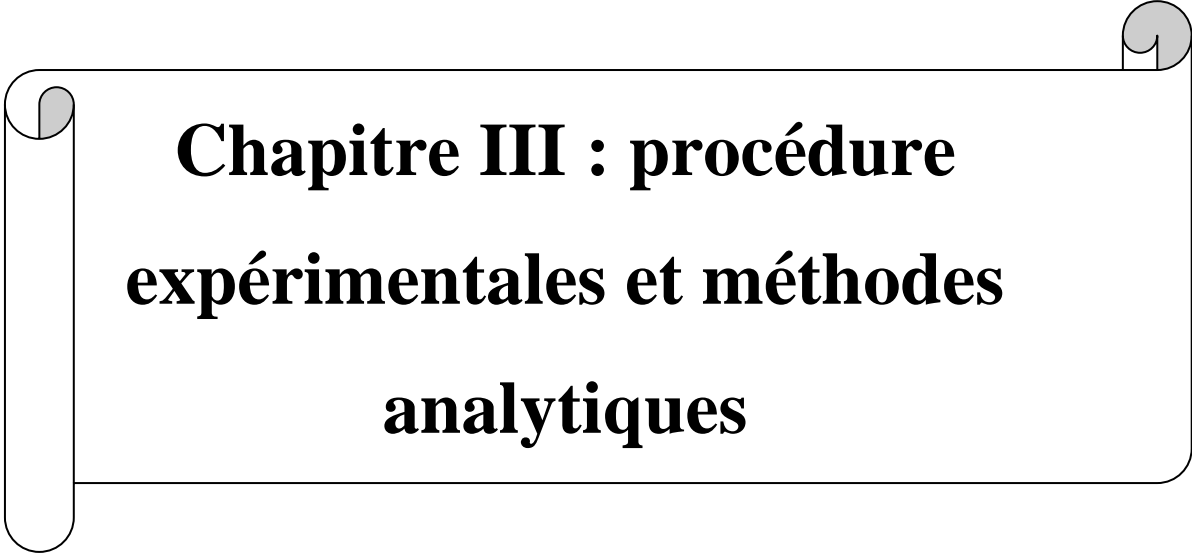


II.7.2.3 Méthode hydrothermal

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos (un autoclave). Dans ce dernier, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées, ainsi les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales.

II.7.3 Les applications des nanoparticules de ZnO

L'oxyde de zinc est appliqué dans différents domaines tel que la Céramique, Produits alimentaires (additif), Fabrication du béton (additif), Protection contre les rayons ultraviolets, La protection de dispositifs électroniques [32], Crèmes solaires, Caoutchouc et des cigarettes, Réacteurs photo catalytiques [33], Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

**Chapitre III : procédure
expérimentales et méthodes
analytiques**

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes analytiques

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes assignés de porter notre contribution au traitement des eaux contaminées par un polluant pharmaceutique, un antibiotique, la ciprofloxacine, par un procédé d'oxydation avancée en l'occurrence la photocatalyse hétérogène. Il s'agit d'examiner, les potentialités de ce procédé ayant pour principale caractéristique, un taux de dégradation important.

Dans ce chapitre, nous présenterons, la photo catalyseur utilisé, l'oxyde de zinc, et le polluant modèle choisi, la ciprofloxacine, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Les procédures expérimentales et les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude ont été, également, illustrés.

Partie A : Synthèse et caractérisation de l'oxyde de zinc (ZnO)

Le photocatalyseur synthétisé dans cette étude est l'oxyde de zinc (ZnO). Il s'agit d'un semi-conducteur très utilisé en photocatalyse pour dépolluer les eaux chargées en polluants organiques.

I. Produits chimiques

Les caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse de ZnO sont consignées au tableau (III .1).

Tableau III.1 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Pureté %	Fournisseurs
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	Fluka
Acétate de zinc dihydraté	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	100	Analor Normapur
Méthanol	CH ₃ OH	99.7	Riedel-de-Haen

II. Elaboration des nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) étudiées dans ce travail ont été synthétisées par le procédé chimique en solution.

Dans deux béchers contenant respectivement 10 et 15 mL d'eau distillée, on a introduit successivement, 8g d'hydroxyde de Sodium (NaOH) et 2g d'acétate de Zinc dihydraté

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes analytiques

($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les deux solutions sont ensuite placées sur une plaque d'agitation jusqu'à la dissolution totale des poudres.

la solution de soude (NaOH) est versée goutte à goutte, à l'aide d'une burette, dans la solution de ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) maintenue sur la plaque d'agitation à 500tr/min.

En gardant le mélange sous agitation pendant 5 minutes encore, un volume de 100 mL de méthanol (CH_3OH) est alors introduit.

A la fin de la réaction on constate que le mélange, initialement transparent devient blanc. Le précipité après centrifugation est lavé 5 fois, et placé dans un cristalliseur puis séché dans une étuve réglée à 100°C pendant 24h. La poudre obtenue est ensuite calcinée à $300^\circ\text{C}/3\text{H}$ puis broyée manuellement dans un mortier en agate (figure III.1).

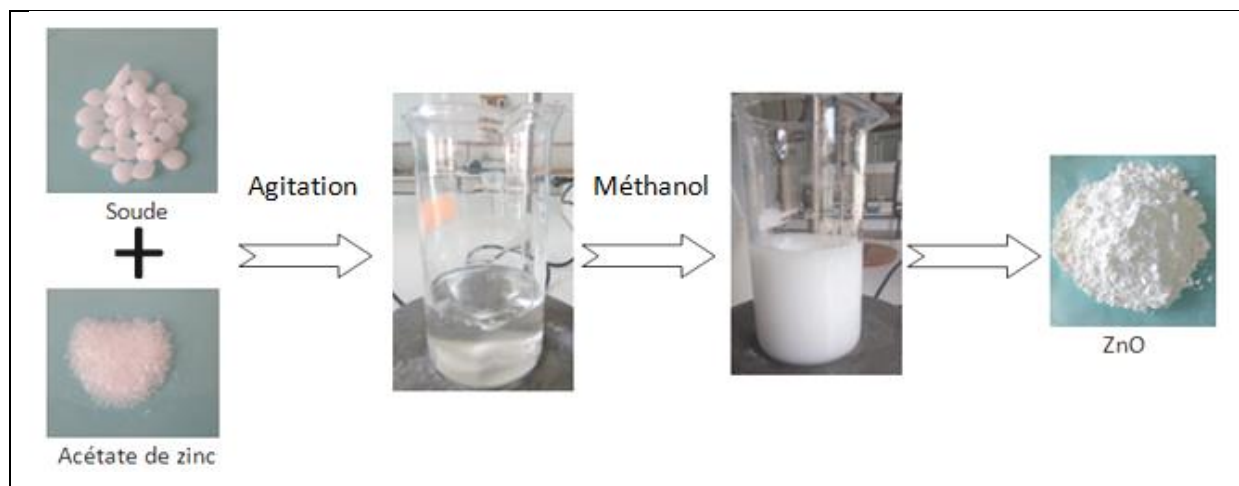


Figure III.1 : Illustration schématique des étapes de synthèse des nanoparticules de ZnO

Les principales propriétés physicochimiques de l'oxyde de Zinc sont regroupées dans le tableau(III.2) ci-dessous :

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de ZnO

Identification	Nom UICPA : Oxyde de zinc Synonymes : Blanc de zinc, monoxyde de zinc, blanc permanent Apparence : Poudre blanche à jaune inodore, cristaux hexagonaux
Propriétés chimiques	Formule : ZnO Masse molaire : 81,38 g/mol
Propriétés physique	T Température de fusion : 1975°C , Solubilité : très faible dans l'eau pure Masse volumique : $5,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

III. Caractérisation et identification des nanoparticules de l'oxyde de zinc

Plusieurs techniques analytiques ont été réalisées afin de caractériser et d'identifier le semi-conducteur élaboré à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie UV-visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

III.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de balayer une partie de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique d'un diamètre de quelques nanomètres. Contrairement à la microscopie optique, cette méthode permet de visualiser des caractéristiques morphologiques avec un agrandissement élevé et une profondeur de champ accrue. Le microscope utilisé au laboratoire est PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).



Figure III.2: microscope électronique à balayage

III.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400–750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde.



Figure III.3 : Photographie de l'appareil UV visible

III.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectroscopies Infrarouge et Raman sont des spectroscopies de vibrations basées sur l'analyse des modes de vibration des molécules: les modes d'élongation et de déformation. Les modes d'élongation symétrique ou antisymétrique font intervenir des variations de longueur de liaison alors que les modes de déformation modifient, à longueurs égales, l'angle entre ces liaisons. Les fréquences de vibration dépendent des atomes mis en jeu et du type de liaison considérée. Les modes de vibration et leur fréquence associée permettent ainsi l'identification des différentes liaisons chimiques.

Le rayonnement Infrarouge se situe dans la gamme $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules.

L'enregistrement des spectres infrarouges a été effectué sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1Set.



Figure III.4 : Photographie de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) IRAffinity-1S

Partie B : Application de l'oxyde de zinc pour la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse hétérogène

I. Structure chimique et propriétés physico-chimique de la ciprofloxacine

Le choix de l'antibiotique considéré est la ciprofloxacine, composé non biodégradable, toxique, résistant dans l'environnement et très fréquent dans les différentes matrices environnementales. La structure chimique et les propriétés physico-chimiques de la ciprofloxacine sont données par la figure (III.5) et le tableau (III.3).

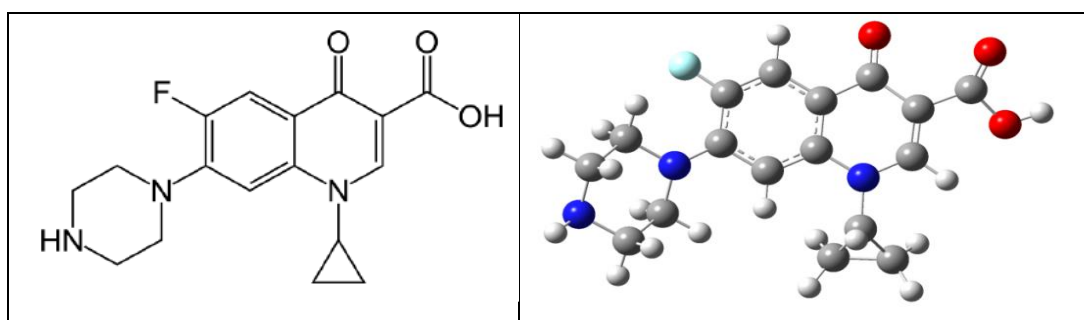


Figure III.5 : Structure chimique de ciprofloxacine

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes analytiques

Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques de la ciprofloxacine

Composition chimique	Nom : Acide 1-cyclopropyl-6- fluoro-4-oxo-7-pipérazin-1-yl-quinoline-3-carboxylique Apparence : solide pulvérulent jaune pâle.
Propriétés chimiques	Formule : C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ Masse molaire : 331,3415 g/mol pKa : 6,09
Propriétés physiques	Solubilité 1,1 mg/L eau 3 × 10 ⁴ mg/L eau à 20 °C
Considérations thérapeutiques	Classe thérapeutique : Antibiotique fluoroquinolone Voie d'administration : Orale intraveineuse topique

La ciprofloxacine est un antibiotique fluoroquinolone à large spectre établi qui présente une activité contre les bactéries pathogènes à Gram positif et à Gram négatif. La ciprofloxacine est utilisée dans diverses maladies cliniques telles que l'entérite infectieuse et les maladies inflammatoires de l'intestin, l'induction d'oxyde nitrique. Un glissement vers la forme cationique à pH 6,5.

La mesure des spectres de la ciprofloxacine UV visible 1601 Un spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu a été utilisé et le solvant était de l'eau qui a été utilisée pour mesurer l'absorbance pour le dosage.

Une solution de ciprofloxacine d'environ 200 ppm a été préparée avec précision dans l'eau. Cette solution a été balayée dans les régions UV de 200 à 400 nm. La longueur d'onde maximale (λ_{max}) a été observée à 278 nm et cette longueur d'onde a été adoptée pour la mesure de l'absorbance [49].

II. Réactifs chimiques

Le tableau (III.4) regroupe les produits chimiques utilisés dans cette étude pour :

- Ajuster le pH
- Déterminer de la DCO
- Déterminer de la DBO₅

Tableau III.4 : Réactifs chimiques

Produits	Formule chimique	Pureté %	Fournisseurs
Acide chloridrique	HCL	38	SIGMA-ALDAICH
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	99	BIOCHIM
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96	
Dichromate de potassium	(K ₂ Cr ₂ O ₇)	99	BIOCHIM
Sulfate de mercure	HgSO ₄ .	98	BIOCHIM
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	Fluka

III. Réacteur photocatalytique

La dégradation photocatalytique du ciprofloxacine a été réalisée en mode Batch, dans un bécher de capacité 1000 mL. Une solution de ciprofloxacine avec une dose de ZnO à pH libre en présence d'irradiation solaire est traitée sous agitation magnétique. Ces rayonnements sont constitués d'une faible partie des rayonnements ultraviolets (~5%), d'une grande partie du visible (~43%) et infrarouge (~52%). Des prélèvements ont été réalisés à différents temps

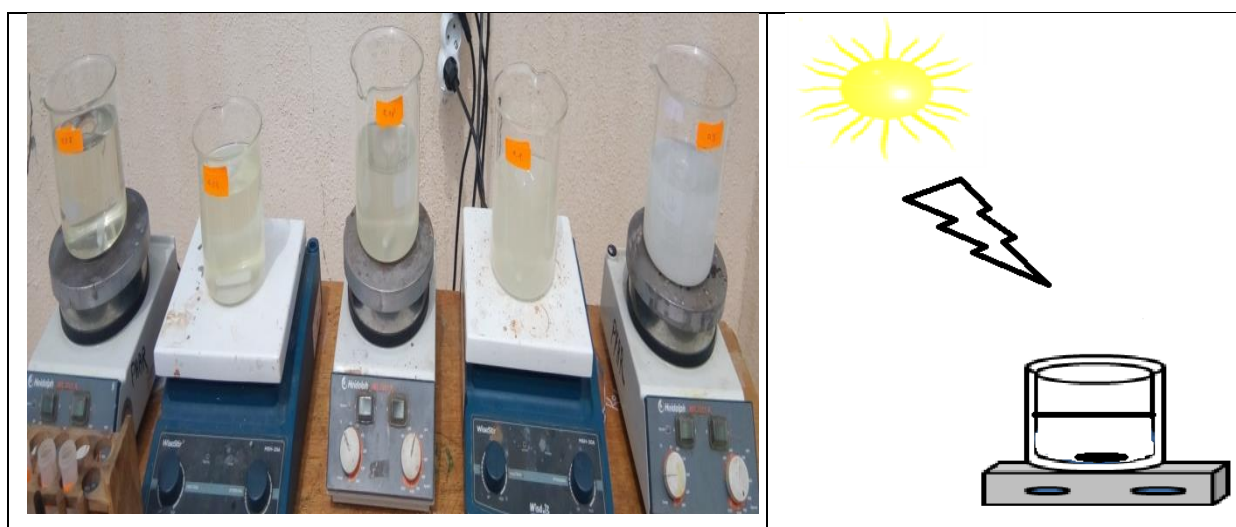


Figure III.6 : Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire

Afin de suivre la dégradation du polluant ciprofloxacine par le spectrophotomètre UV visible. La concentration résiduelle est déterminée par l'équation suivante :

$$C_t = \frac{Abs(t)}{a} \text{ avec (a) est la pente de la courbe d'étalonnage.}$$

- **Courbe d'étalonnage de la ciprofloxacine**

On a préparé des concentrations de 3, 6, 9, 10, 12, 15, 20 mole/L et on a mesuré l'absorbance de chaque solution et on a obtenu la courbe d'étalonnage suivante :

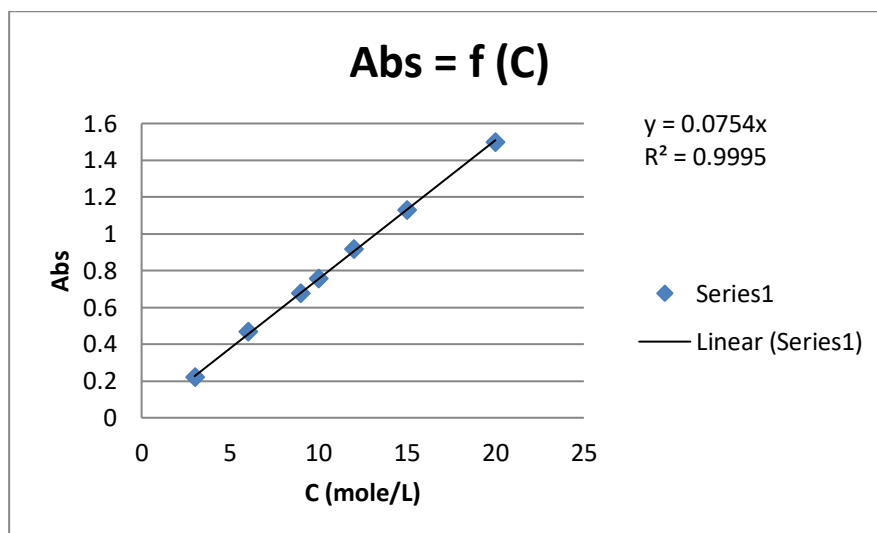


Figure III.7 : courbe d'étalonnage de la ciprofloxacine

Donc la pente de la courbe d'étalonnage $a = 0.075$.

- **Rendement de la photodégradation :**

$$R\% = \frac{Abs_t - Abs_0}{Abs_t} \times 100$$

IV. Méthodes analytiques

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration résiduelle, la demande chimique en oxygène, la demande biologique en oxygène sur 5 jours de l'antibiotique ciprofloxacine lors du traitement par le procédé photocatalytique.

IV.1 Spectrophotométrie UV visible

Le suivi des concentrations des solutions est réalisé par mesure des absorbances à la longueur d'onde maximale λ_{\max} de la molécule étudiée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible UV mini-1240 SHIMADZU avec des cuves en quartz à la longueur d'onde maximale de la

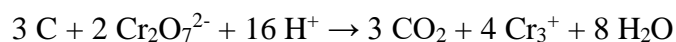
Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes analytiques

ciprofloxacin $\lambda_{\max} = 275$ nm, obtenue à partir du balayage spectral (Figure III.1). Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance de solutions étalons à différentes concentrations (C) à la longueur d'onde maximale. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique $L = 1$ cm, le coefficient d'absorption molaire ϵ qui intervient dans la loi de Beer Lambert : Absorbance = $\epsilon.L.C$. La concentration en ciprofloxacin est déduite à partir de la courbe d'étalonnage (Figure III.7).

IV.2 Demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques par les oxydants chimiques forts. Cette méthode est souvent utilisée dans les laboratoires municipaux et industriels pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires.

Afin de vérifier si le polluant organique subit une minéralisation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. Cette quantité est exprimée en mg d'O₂ par litre d'échantillon. La DCO se mesure en oxydant la matière organique au moyen de bichromate de potassium en excès ; l'équation bilan de la réaction est illustrée ci-dessous :



IV.3 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

On prélève à l'aide d'une pipette 2.5 mL de l'échantillon et l'introduire dans un tube en verre. On ajoute lentement 1.5 ml de solution de digestion puis 3.5 mL du réactif acide. Par la suite, mettre le tube en verre dans le bloc chauffant à une température de 150C° pendant 2 heures pour l'oxydation. Après refroidissement, la lecture est réalisée sur un spectrophotomètre à 600 nm.

Le calcul de la DCO s'effectue comme suit :

$$DCO = \frac{Abs}{4.10^{-4}} \text{ avec } 4.10^{-4} \text{ c'est la pente de la courbe d'étalonnage de la DCO}$$

Le rendement de la DCO est introduit comme suit :

$$R\% = \frac{DCO_0 - DCO_F}{DCO_0} \times 100$$

DCO_0 : Demande Chimique en Oxygène initiale de mélange de médicament périmé, exprimé en mg O₂/L.

DCO_F : Demande Chimique en Oxygène final de mélange de médicament périmé traité, exprimée en mg O₂/L.

- La courbe d'étalonnage de la DCO

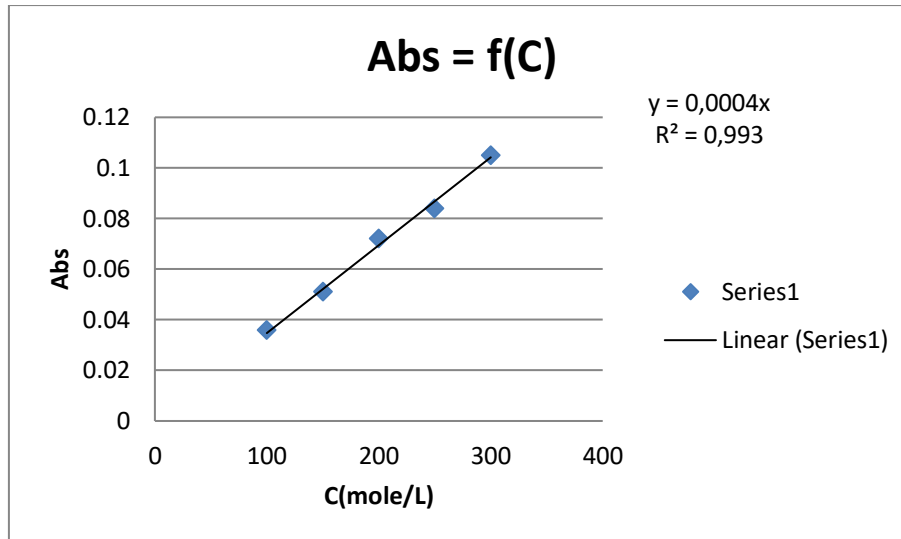


Figure III.8 : courbe d'étalonnage de la DCO

IV.4 Mesure de la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène est une expression de la quantité d'oxygène nécessaire dégradé biologiquement la matière organique présente dans un échantillon d'eau usée. La mesure de la DBO₅ est utilisée comme base pour la détection de matière organique biodégradable dans l'eau. Elle est déterminée par le système de détection Oxitop basée sur le principe respiro métrique. Il donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les microorganismes dans un récipient fermé, dans des conditions d'agitation et à température constante (T= 20°C).

Les mesures de la demande biochimique en oxygène (DBO₅), ont été effectuées en utilisant le système Oxitop (VELP SCINTIFICA, ITALY). Les nutriments de base suivants sont été utilisées pour toutes les expériences à savoir : MgSO₄.7H₂O, 22,50g/L; CaCl₂, 27,50g/L; FeCl₃, 0,15g/L; NH₄Cl, 2,00g/L; Na₂HPO₄, 6,80g/L; KH₂PO₄, 2,80g/L.

Les boues activées lavées ont été ajoutées avec une concentration initiale de 0,05 g/L La valeur de la DBO₅ a été initialement estimée en se basant sur la valeur expérimentale de la

$$\text{DCO, DBO}_5 = \frac{\text{DCO}}{1.46}.$$

Chapitre III: Procédures expérimentales et méthodes analytiques

La gamme de mesure prévue a été alors déduite du tableau (III.5), ce qui a permis la détermination des volumes des échantillons qui doivent être ajoutés aux flacons de l'Oxitop.

Tableau III.5 : Correspondance entre la gamme de DBO₅ et les volumes

Gamme de DBO ₅ (ppm)	V _T (mL)	facteurs	V _{Nut} (μL)	V _{St} (mL)	V _{BA} (mL)
0-40	432	1	800	4	50
0-80	365	2	650	3	40
0-200	225	5	450	2	30
0-400	164	10	250	1.25	20
0-800	97	20	1750	0.85	11
0-2000	43.5	50	75	0.35	5

V_T: Volume total

V_{Nut}: Volume de solution des nutriments (V (MgSO₄, 7H₂O) ; V (CaCl₂) ; V (FeCl₃) et V(NH₄Cl))

V_{ST} : Volume de solution tampon (V (Na₂HPO₄ ; KH₂PO₄))

V_{BA}: Volume de solution de boues activées.

Un protocole semblable a été appliqué pour l'échantillon témoin, une solution composée facilement biodégradables, à savoir le glucose (300 mg/L). Avant de lancer l'analyse, la solution tampon et la boue activée ont été ajoutés afin d'obtenir un pH neutre (7.0 ± 0.2). Un protocole semblable a été également considéré pour la solution de référence, pour laquelle l'échantillon a été remplacé par de l'eau distillée afin d'avoir une valeur de DBO₅ négligeable [50-51].

En effet, l'oxygène consommé par les bactéries, le CO₂ produit est piégé par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) contenue dans le réservoir de la bouteille (Figure III.9). Il se produit une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Les mesures ont été effectuées sur une durée de 5 jours.



Figure III.9 : Dispositif expérimental OxiTop (DBO₅)

IV.5 Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si notre solution en ciprofloxacine ainsi que les sous produits formés après le prétraitement photocatalytique (Soleil/ZnO) sont non ou biodégradables, le rapport de biodégradabilité a été déterminé à partir de l'équation suivante :

$$K = \frac{DBO_5}{DCO}$$

- Si $k < 0,2$ le polluant est non biodégradable.
- Si $0,2 < k < 0,4$ le polluant est partiellement biodégradable.
- Si $k > 0,4$ le polluant est biodégradable.



Résultats expérimentaux et discussion

Afin d'examiner l'efficacité des procédés photocatalytiques utilisant une source d'irradiation naturelle (solaire). La dégradation photocatalytique s'est portée sur un polluant organique à savoir la ciprofloxacine comme produit pharmaceutique.

Après avoir décrit au chapitre précédent les moyens expérimentaux mis en œuvre, les résultats de la caractérisation du photocatalyseur ainsi que ceux de la dégradation du polluant choisi par le biais du procédé appliqué seront présentés dans ce chapitre, en optimisant les différents paramètres mis en jeu (la dose de catalyseur utilisé, concentration en polluant et pH de la solution).

IV.1 Caractérisation du photocatalyseur

Les principales caractéristiques physicochimiques du photocatalyseur utilisé dans cette étude sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible du solide, par infrarouge et par microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1.1 Caractérisation par Spectroscopie UV –visible de l'oxyde de zinc

La figure (IV. 1) montre le spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules de ZnO.

Le spectre révèle un pic d'absorption à 364 nm, qui peut être attribué à la largeur de la bande interdite de ZnO, dans le cas de la transition d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction ($2p \rightarrow 3d$)[[52,53].

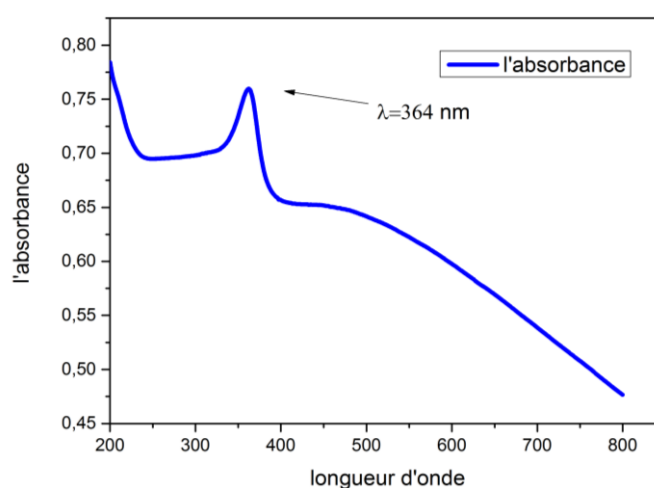


Figure IV.1 : spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules de ZnO

IV.1.2 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge de ZnO

La figure (IV.2) montre le spectre infrarouge enregistré pour la poudre de ZnO. Il apparaît que le spectre de ZnO présente une bande à $\lambda = 420 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée aux vibrations d'étirement des liaisons Zn-O.

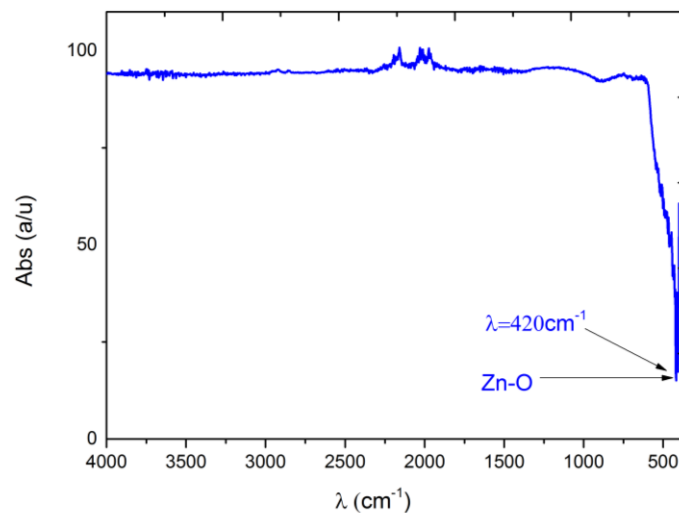


Figure IV.2 : Spectroscopie infrarouge de ZnO

IV.1.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure(IV.3) Présente la micrographie MEB de la poudre ZnO

Le cliché MEB montre que la poudre est composée de particules de forme sphérique et de petites tailles de l'ordre nanométrique.

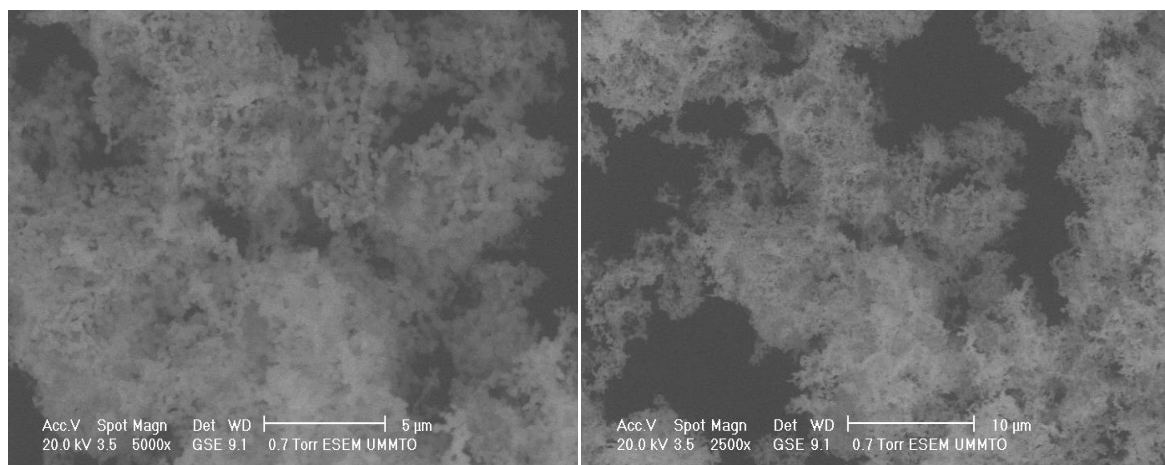


Figure IV.3 : micrographie MEB de la poudre ZnO

IV.2 Caractérisation de l'antibiotique

IV.2.1 Caractérisation par Spectroscopie UV –visible de la ciprofloxacine

La figure (IV.4) montre le spectre d'absorption UV-Visible de l'antibiotique, la ciprofloxacine. On constate que la solution présente deux pic UV, $\lambda=323\text{ nm}$ et $\lambda=275\text{ nm}$.

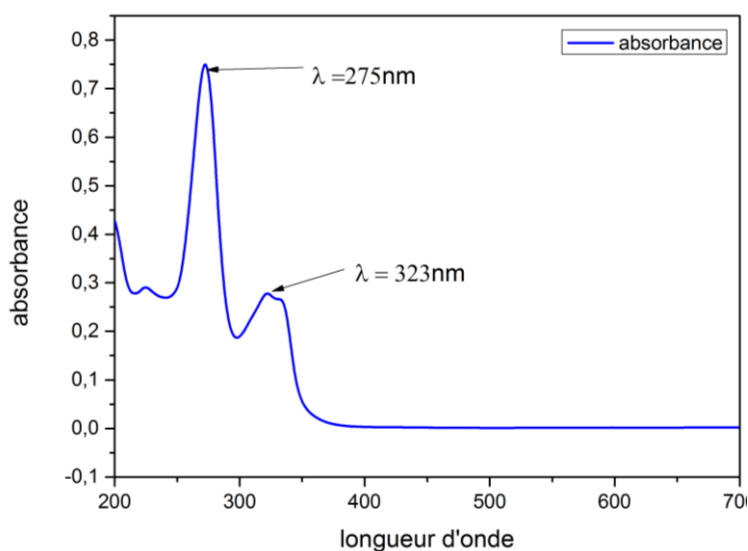


Figure IV.4 : spectre d'absorption UV-Visible de la ciprofloxacine

IV.2.2 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge de la ciprofloxacine solide.

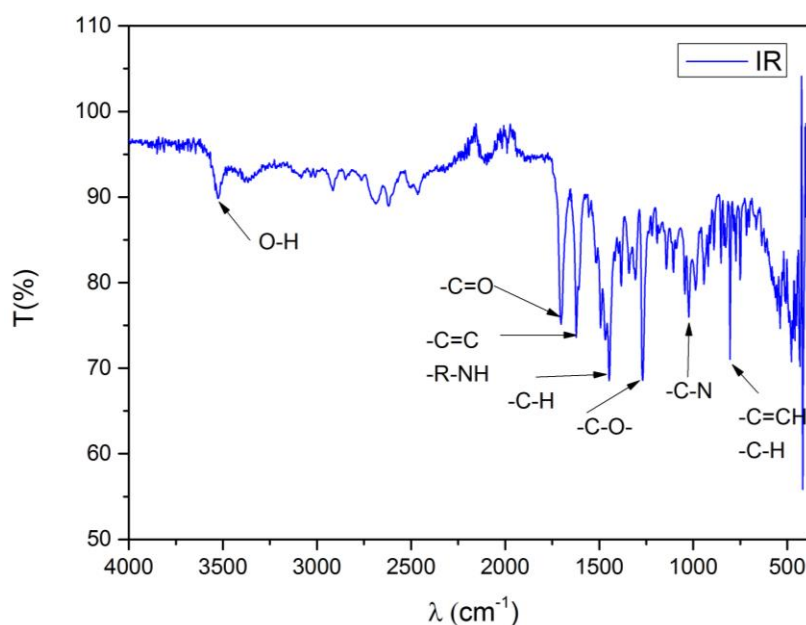


Figure IV.5 : Spectre infrarouge de la ciprofloxacine solide

Tableau IV.1 : les groupements fonctionnels de la ciprofloxacine

Maxima d'absorption (cm ⁻¹)	Groupements fonctionnels
1700	-C=O (cétone saturé, ester insaturé)
1620	-C=C (alcène vib de valence)
1448	-CH ₃ (alcane vib de déformation)
1269	-C-O (acide, esters Fort, ether)
1024	-C-N (amine)
804	-C=CH (alcène vib de déformation) -C-H
3500	-N-H (amine vib de déformation)

Vib : vibration

On a suivi la cinétique de dégradation C_t / C_0 en fonction du temps, Les résultats obtenus sont décrites comme suit :

IV.3 Photodégradation de la ciprofloxacine par ZnO

- **Tests préliminaires**

Des tests préliminaires ont été réalisés afin d'évaluer l'apport réel de chaque procédé intervenant durant l'élimination de la ciprofloxacine, à savoir : la photolyse sous irradiation solaire, l'adsorption sur le semi conducteur ZnO dans le noir et la photocatalyse solaire en présence de ZnO.

Les résultats, présentés dans la figure (IV.6), montrent clairement que l'élimination de la ciprofloxacine en solution aqueuse par photolyse sous irradiation solaire et par adsorption sur le semi conducteur en absence de l'irradiation solaire est de 10.2% et 3%, durant 240 minutes de traitement, respectivement. Ces résultats sont négligeables devant le traitement de la ciprofloxacine par photocatalyse en présence de ZnO. Une élimination de 74% est obtenue après 240 minutes de traitement, par conséquent, l'efficacité du procédé photocatalytique solaire en présence du ZnO est confirmée.

Ce résultat nous permet de considérer, dans la suite de cette étude, le traitement de la ciprofloxacine par le procédé de photocatalyse solaire en présence de ZnO.

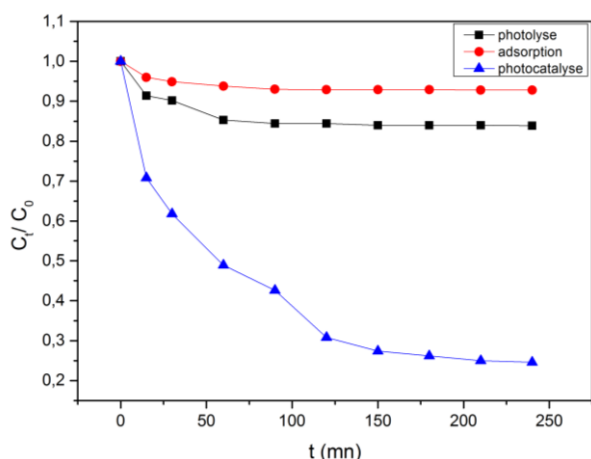


Figure IV.6 : Comparaison de la photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO. (Dose = 0.05 g /L, $C_0 = 10$ ppm et à pH libre).

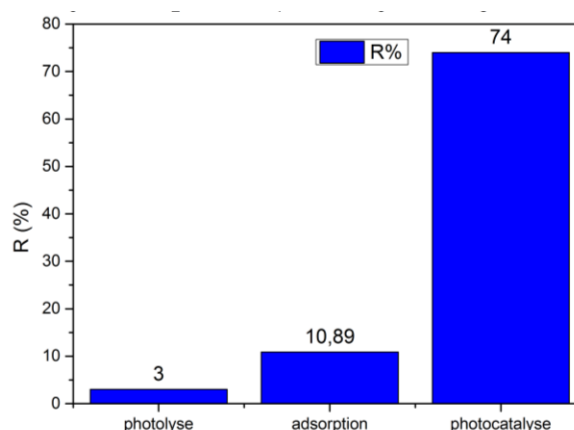


Figure IV.7 : rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photolyse, adsorption et photocatalyse sur ZnO

Ces résultats sont conformes avec ceux obtenus par (N. Chekir et al.) [54]. Pour l'élimination de la tartrazine en utilisant TiO_2 sous rayonnement solaire. Après 300 minutes de traitement, les taux d'élimination par adsorption et par photolyse sont restés inférieurs à 5%, par contre, la photocatalyse a enregistré un taux de dégradation de 97%.

IV.4 Etude de l'effet des paramètres sur la cinétique de minéralisation de la ciprofloxacine par photocatalyse hétérogène

L'étude de l'effet des paramètres présentés ci-dessous a permis de déterminer les conditions optimales concernant le pH de la solution, la dose du ZnO, et la concentration initiale en ciprofloxacine.

IV.4.1 Influence du pH de la solution

Dans le processus de la photocatalyse, le pH de la solution influence l'efficacité du traitement. Pour cela, nous avons préparé des solutions à différent pH à savoir : 2 ; 4 ; libre(6) ; 8 et 10 pour la photodégradation de la ciprofloxacine en présence de 0.05g/L de ZnO et sous

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

rayonnement solaire pendant 240 mn. à t=0 la température égale à 25 degré et 33 degré après 240 mn de traitement.

Les résultats de l'évolution temporelle de (C_t/C_0) pour les différents pH sont regroupés dans la figure(IV.8).

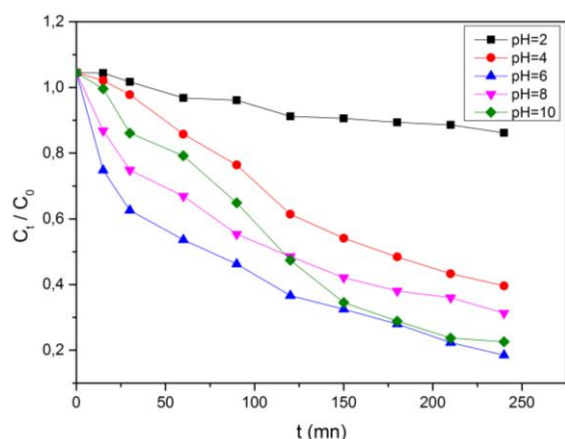


Figure IV.8 : Effet du pH sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse ($C_0 = 10$ ppm et 0,05 g/L en ZnO).

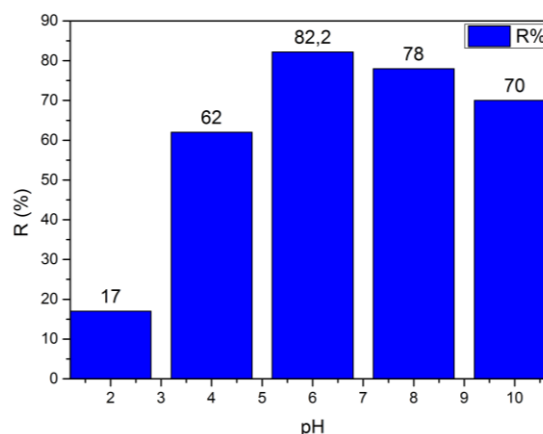
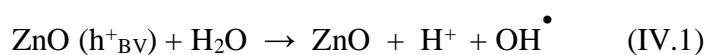


Figure IV.9 : Rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photocatalytique à différents pH ($C_0 = 10$ ppm et 0,05 g/L en ZnO).

Ces résultats montrent l'influence de la variation du pH sur l'efficacité de la photodégradation. On voit clairement que la ciprofloxacine est faiblement dégradée à pH= 2 (acide). Par contre différents taux d'élimination ont été obtenus pour les valeurs de pH considérés,

La meilleure performance photocatalytique est obtenue à pH libre (6), avec un taux de dégradation de 82 %, après 240 minutes de traitement, ce qui est rentable économiquement en évitant l'ajustement de pH de solution d'antibiotique lors du traitement. L'augmentation de taux de dégradation par le pH libre est due probablement à l'augmentation de la vitesse des réactions photocatalytiques conduisant à une génération d'une quantité très importante des radicaux hydroxyles dans le milieu (réaction VI.1). Nos résultats sont en accord avec ceux de (Jallouli et al.) [55], qui ont étudié la photodégradation du paracétamol.



Le pH libre est choisi comme pH optimal pour la suite de l'étude.

IV.4.2 Influence de catalyseur

Les résultats illustrés sur la figure (IV.10), montrent que l'efficacité du traitement est influencée par l'augmentation de la dose de ZnO. Les doses du catalyseur étudiées sont les suivantes : 0,03 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,1 et 0,2 g/L. L'augmentation de la dose améliore le taux d'élimination de la ciprofloxacine jusqu'à 0,1 g/L avec un rendement de 91,5%, après 240 minutes de traitement. Cependant, pour les doses supérieures à 0,1 g/L l'efficacité du traitement malgré l'augmentation de la dose du catalyseur semble être constante. Ceci peut s'expliquer par l'effet d'écran résultant de l'opacité de la solution suite à la forte concentration de ZnO qui inhibe la pénétration du rayonnement dans la solution à traiter qui est essentiel à la réaction photocatalytique, par conséquent la dose optimale de ZnO retenue est de 0.1 g/L [56].

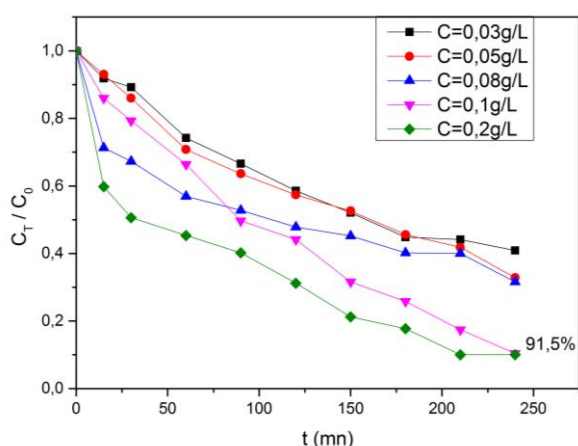


Figure IV.10 : Effet de la dose de ZnO sur la dégradation de la ciprofloxacine par ($C_0 = 10$ ppm et à pH libre).

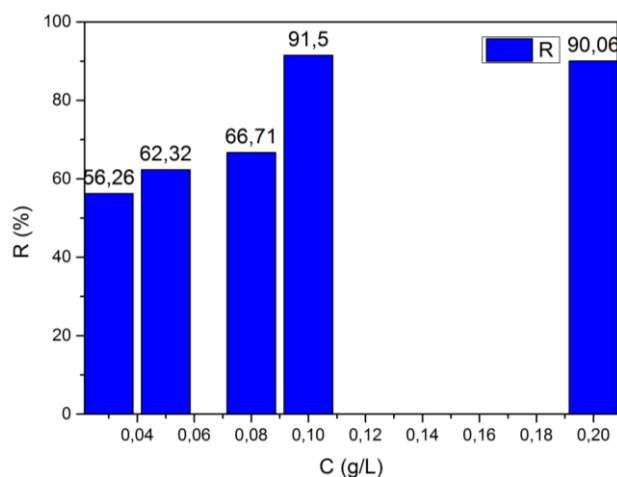


Figure IV.11 : rendement d'élimination de la ciprofloxacine par photocatalytique pour différentes doses de ZnO ($C_0=10$ ppm et à pH libre).

IV.4.3 Influence de la concentration initiale en ciprofloxacine C_0

La figure (IV.12), montre que la cinétique de la réaction photocatalytique est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant (C_0). En effet, l'augmentation de C_0 réduit l'efficacité photocatalytique, et le rendement de l'élimination diminue à chaque fois que la concentration augmente. Pour $C_0=5$ ppm et $C_0=30$ ppm les rendements d'élimination est de 95,57% et de 39,66%, après 240mn de traitement, respectivement. Ceci est due probablement à la diminution de la concentration des radicaux libres induite par la forte

occupation de la surface du catalyseur par les molécules des polluants et par conséquent, l'apparition de l'effet écran qui réduit la pénétration du rayonnement nécessaire à la photo-activation du catalyseur. Cela explique le fait que le processus photocatalytique est généralement plus approprié pour les faibles concentrations [57].

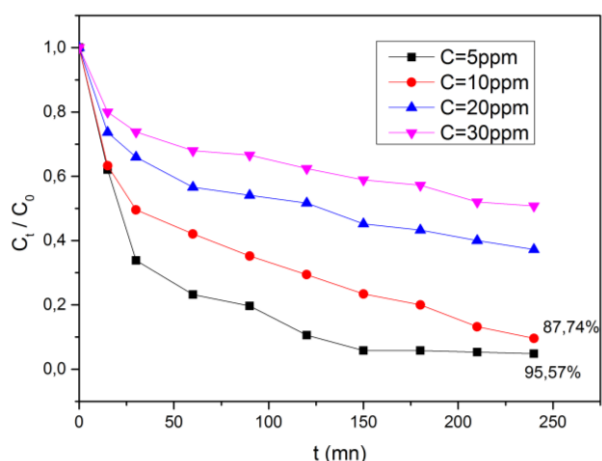


Figure IV.12 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse (pH libre et 0,05 g/L en ZnO).

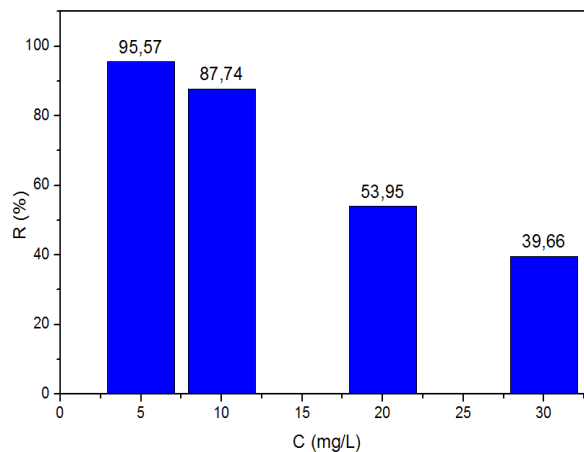


Figure IV.13 : rendement photocatalytique pour différentes concentration de la ciprofloxacine (C de ZnO=0.05 g/L et à pH libre).

Pour une concentration en ciprofloxacine de 5 ppm et 10 ppm, le rendement d'élimination photocatalytique est de 95.57% et 87.74 %, après 240 minutes de traitement, respectivement. La concentration 10ppm est considérée pour la suite de notre étude.

IV.5 Etude de la cinétique de dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire

La dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire est évaluée dans les conditions optimales définies précédemment à savoir : concentration en ciprofloxacine 10 ppm, la dose de ZnO 0,1 g/L et pH 6 (libre). La cinétique de dégradation de la ciprofloxacine suit une loi exponentielle de diminution de la concentration au cours de traitement.

La figure (IV.14) présente la photodégradation de la ciprofloxacine sous rayonnement solaire en présence de catalyseur ZnO avec les conditions optimale (C₀=10ppm, pH libre (6) et la dose de ZnO =0.1g/L). la température à t=0 est de 22 degré et à t=240mn est de 32 degré.

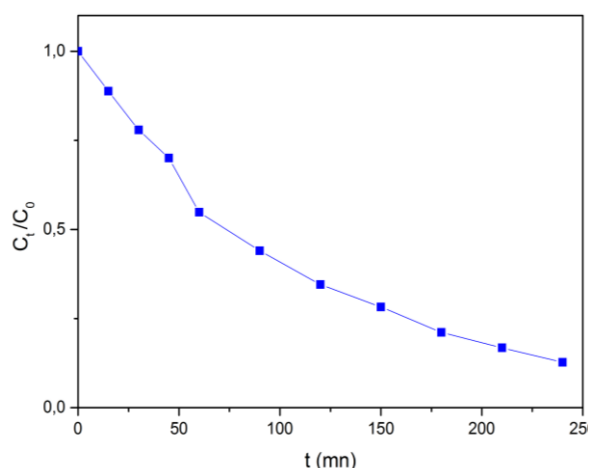


Figure IV.14 : dégradation de la ciprofloxacine par photocatalyse solaire dans les conditions optimal ($C_0 = 10\text{ppm}$, $\text{pH} = 6$ (libre), dose de $\text{ZnO} = 0.1 \text{ g/L}$)

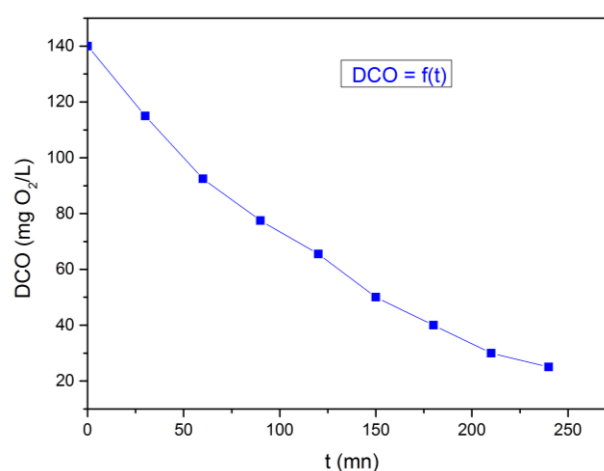


Figure IV.15 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement par traitement par photocatalyse solaire dans les conditions optimales ($C_0 = 10\text{ppm}$, $\text{pH} = 6$ (libre), dose de $\text{ZnO} = 0.1 \text{ g/L}$)

Un rendement d'élimination en ciprofloxacine de 87.44% est observé après 240 minutes de traitement par photocatalyse solaire en présence de ZnO qui correspond à un abattement en DCO de 78.57% (Figure IV.15). A l'issue de ces résultats on peut dire que la photocatalyse hétérogène sous radiation solaire est efficace pour la dégradation des polluants pharmaceutiques.

IV.6 Evolution spectrale de l'antibiotique ciprofloxacine

Figure (IV.16) montre l'évolution spectrale de la solution de l'antibiotique ciprofloxacine, lors du traitement par photocatalyse solaire. Les spectres d'absorption de ciprofloxacine en fonction de longueur d'onde-à sont donnés pour les différents temps de traitement à savoir 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 min. La dégradation de la ciprofloxacine est observée, par la disparition du pic d'absorption de l'antibiotique au cours du temps de traitement avec un rendement de 87,44 % La pertinence du traitement par photocatalyse solaire en présence de ZnO est confirmée.

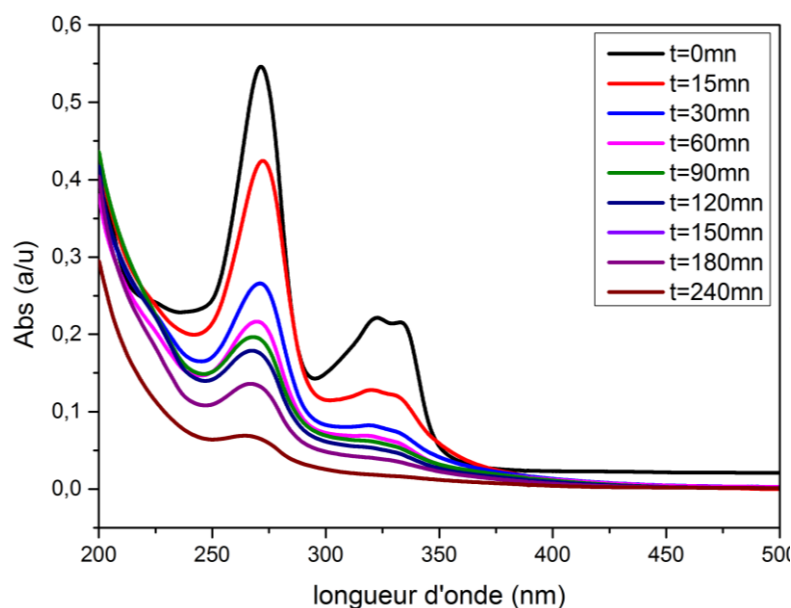


Figure IV.16 : Evolution spectrale du ciprofloxacine aux cours du traitement dans les conditions optimales ($C_0=10\text{ppm}$, $\text{pH}=6$ (libre), dose de $\text{ZnO}=0.1\text{g/L}$)

IV.7 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Dans les conditions optimales, l'analyse par spectroscopie infrarouge de la solution de ciprofloxacine a été effectuée avant et après traitement par photocatalyse solaire afin d'identifier les différents groupements présents Figure (IV.17) et (IV.18).

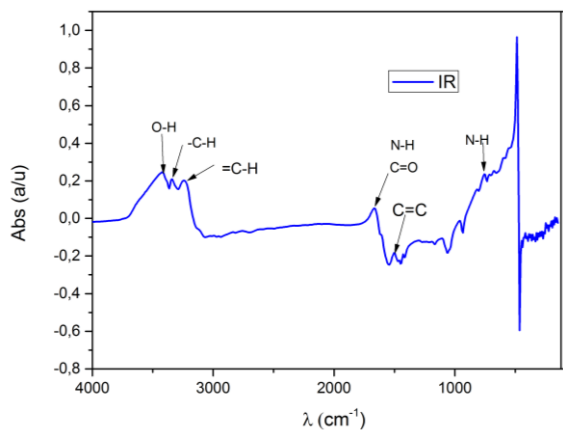


Figure IV.17 : le spectre infrarouge de la ciprofloxacine liquide avant traitement

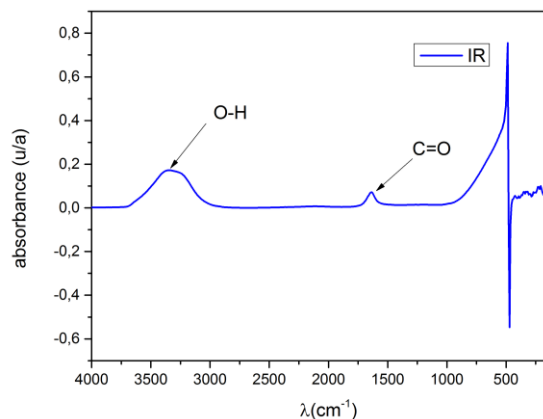


Figure IV.18 : le spectre infrarouge de la ciprofloxacine liquide après traitement

La figure (IV.17) montre que la solution de ciprofloxacine avant traitement présente plusieurs groupements fonctionnels tel que $-\text{C-H}$, $=\text{C-H}$, O-H , C=C , C=O , N-H . Après traitement seulement deux groupements O-H et C=O sont obtenus 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} ,

respectivement. Ceci peut probablement s'expliquer que notre polluant ciprofloxacine s'est totalement minéralisé lors du traitement par photocatalyse solaire en H_2O et CO_2 qui sont les produits finaux de la dégradation.

IV.8 Estimation du rapport DBO_5/DCO

L'estimation du rapport DBO_5/DCO au cours de la dégradation de la solution de la ciprofloxacine par photocatalytique est très important pour évaluer l'intérêt du traitement. Il est nécessaire de rappeler que ce rapport est utilisé par divers auteurs pour mesurer la biodégradabilité des effluents aqueux. Pour des rapports supérieurs à 0.4, la solution est considérée comme facilement biodégradable.

Les essais de biodégradabilité ont été réalisés sur la solution de ciprofloxacine avant et après traitement par procédé photocatalytique. Les résultats obtenus montrent que la valeur de la DBO_5 , augmente de 8.6 mgO_2/L pour la ciprofloxacine non traitée à 64 mgO_2/L après 240 minutes de traitement, menant ainsi à l'augmentation du rapport DBO_5/DCO de 0.005 pour la ciprofloxacine non traitée donc non biodégradable à 2.13 après 240 minutes de traitement donc biodégradable.



Conclusion

Conclusion générale

Les procédés de dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants. Ce sont également des procédés propres à énergie renouvelable et s'inscrivent dans une perspective de développement durable.

Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté dans cette étude a été d'évaluer l'activité photocatalytique d'un catalyseur synthétisé (ZnO) sous irradiation naturelle avec comme polluant modèle un antibiotique (ciprofloxacine)

Les poudres ZnO synthétisées ont été caractérisées et analysées par divers techniques de caractérisation : structurales, microstructurale et optique, telles que la microscopie électronique à balayage, la spectrophotométrie UV-Visible et l'infrarouge (FTIR).

L'observation par MEB a montré que la poudre est composée de particules de forme sphérique et de petites tailles de l'ordre nanométrique, la caractérisation par la spectroscopie FTIR a montré la présence d'une bande d'absorption vers 420 cm^{-1} , caractéristique de ZnO et Le spectre UV visible a révélé un pic d'absorption à 364 nm qui peut être attribuée à l'absorption intrinsèque de ZnO par la bande interdite

Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation de ce polluant. L'étude paramétrique permettant d'optimiser les conditions opératoires à savoir : la concentration en polluant, la dose en catalyseur, le pH de la solution aqueuse, nous a permis de conclure :

Le taux de dégradation en polluant augmente avec l'augmentation de la concentration en oxyde de zinc. Néanmoins, l'augmentation de la concentration ne peut pas se faire indéfiniment car au delà d'une certaine concentration jugée optimale les particules de ZnO provoquent un effet écran vis-à-vis de la lumière et réduisent ainsi la formation de radicaux hydroxyles responsables de la réaction d'oxydation du polluant.

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.

Les analyses de la demande chimique en oxygène (DCO) réalisées sur le ciprofloxacine ont montré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux

Conclusion générale

de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale mais également sur ses sous produits d'oxydation.

Les mesures de la DBO₅ réalisées sur le polluant ont montré que la solution n'est pas biodégradable, ce qui fait que notre traitement est efficace pour la dégradation de cet antibiotique

A l'issue des résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons conclure que la photocatalyse solaire s'avère être très efficace pour la dégradation du polluant pharmaceutique étudié et donc une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux polluées tout en réduisant le coût énergétique du traitement.

Il est intéressant d'appliquer les résultats obtenus à grande échelle. Cela, à travers la conception d'un photoréacteur pilote à lit fixe pour le traitement des effluents pharmaceutique. Afin d'assurer le traitement en continu, ce réacteur devra être automatisé et hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation, le solaire pour la journée et l'artificielle pour la nuit. Cette approche permettrait de traiter efficacement les rejets réels biorécalcitrants notamment ceux de l'industrie pharmaceutique. Dans ce contexte, l'exploitation du rayonnement solaire est très attrayante particulièrement dans un pays comme l'Algérie où le potentiel solaire est très important.

Références bibliographiques

- [1] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, et C. Saint, « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review », *Water Research*, vol. 44, n° 10, p. 2997-3027, mai 2010.
- [2] HELALI Sihem .2012 . Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants Chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs Irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB).DOC : Chimie/Environnement : L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1.
- [3] Ménana HADDOU.2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.DOC : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire : l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
- [4] Gaëlle Carre.2014. Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes : application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants.DOC : Université de Strasbourg. France
- [5] Aurelie Rosset.2017. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. DOC : Sciences de l'ingénieur : UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA.
- [6] X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, Photocatalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO₂ under visible-light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 2009, 657–662.
- [7] F. Velichkova, « Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2014.
- [8] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, et M. Ksibi, « Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S3640-S3645, mai 2017.
- [9] Quintiles IMS Institute (2016). Outlook for Global Medicines through 2021 – Balancing Cost and Value. 58 pages. Rapport de Décembre 2016. [Consulté le 12 mai 2018].

Références bibliographiques

http://static.correofarmaceutico.com/docs/2016/12/12/qihi_outlook_for_global_medicines_rough_2021.pdf

[10] OCDE (2016). Antimicrobial Resistance. Policy insights [En ligne]. Rapport 2016. Paris : OCDE; 2014. [Consulté le 3 juin 2018]. 12p. www.oecd.org/health/health-systems/AMR-Policy-Insights-November2016.pdf.

[11] Van Boeckel TP, Brower C, Gilbert M, Grenfell BT, Levin SA, Robinson TP et al. (2015). Global trends in antimicrobial use in food animals. *Proc Natl Acad Sci U S A*;112:5649-54.

[12] Farida ZIANI et Brahim BRAHAMIA, 2016, La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise, Les cahiers du MECAS.

[13] Ouardia DJELOUAT, Chérif LAHLOU, (2018), Le marché du médicament en Algérie, *International Journal of Biseness & Economic Strategy (IJBES)*, Vol.7, pp 22-104

[14] RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie, 2019, « Médicaments -Environnement », adopté par le Conseil d'Administration.

[15] Jones OAH, Voulvoulis N, Lester JN (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit Rev Environ Sci Technol*; 35: 401–27.

[16] Brown AK, Wong CS (2018). Distribution and fate of pharmaceuticals and their metabolite conjugates in a municipal waste water treatment plant. *Water Res*;144: 774-83.

[17] Santos L. H. M. L. M., Araújo A. N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 15 mars 2010. Vol. 175, n°1-3, p. 45-95.

[18] Desbiolles F, Malleret L, Tiliacos C, Wong-Wah-Chung P, Laffont-Schwob I (2018). Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? *SciTotal Environ*;639: 1334-48.

Références bibliographiques

- [19] **Vigueras-Villaseñor R.M.**, Moreno-Mendoza N.A., Reyes-Torres G., Molina-Ortiz D., León M.C., Rojas-Castañeda J.C., The effect of Estrogen on Testicular gonocyte maturation. *Reproductive Toxicology* 22 (2006) 513-520.
- [20] **Russo J.**, Hasan Lareef M., Tahin Q., Hu Y., Slater C., Ao X., Russo I.H., 17β -Estradiol is carcinogenic in human breast epithelial cells, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 80(2002) 149-162.
- [21] Rahma HINDILI^{1*}, O. BEN SAID², A. ALATRACHE¹, T. TAJOURI¹ et P. AISSA². 2013. EFFET DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE SUR L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE LA SPIRAMYCINE ET SUR LA BIOMASSE BACTERIENNE DE *Staphylococcus xylosus* BULL.Inst.Nath.Scienc.Tech.Mer de Salammbou, vol.40,2013.
- [22] R. Andreozzi, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catalysis Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999.
- [23] J.M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catalysis Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, oct. 1999.
- [24] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, vol. 22, n° 4, p. 535, 2009.
- [25] Mehdi ISMAIL . 2011 . Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible . DOC : Génie des Procédés et des Produits : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE (France).
- [26] M. ATOUT Hicham.2018. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques. DOC. Génie des Procédés . UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
- [27] Mehdi ISMAIL . 2011 . Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible . DOC : Génie des Procédés et des Produits : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE (France).
- [28] J.M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications », *Topics in Catalysis*, vol. 34, n° 1-4, p. 49-65, mai 2005.

Références bibliographiques

- [29] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, et V. Singh, « Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor », *Dyes and Pigments*, vol. 68, n° 1, p. 53-60, janv. 2006.
- [30] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂ - UV process », *Dyes and Pigments*, vol. 68, n° 2-3, p. 133-142, 2006.
- [31] HELALI Sihem .2012 . Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants Chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs Irradiés par des photons de lumière
- [32] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂ - UV process », *Dyes and Pigments*, vol. 68, n° 2-3, p. 133-142, 2006.
- [33] A. Sclafani, L. Palmisano, et E. Davi, « Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 56, p. 113-123, 1991.
- [34] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, et C. Saint, « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review », *Water Research*, vol. 44, n° 10, p. 2997-3027, mai 2010.
- [35]. « Influence of V. Gilja, L. Kratošil Krehula, Z. Katančić, S. Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, et J. Travas-Sejdic, Titanium Dioxide Preparation Method on Photocatalytic Degradation of Organic Dyes », *Croatica Chemica Acta*, vol. 91, n° 3, 2018
- [36] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Electrochimica Acta*. 84 (2012) 103–111.
- [37] S. Malato, P. Fernandez-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Cata. Today*, 147 (2009) 1–59.
- [38] S. B. Kim, S. C. Hong, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 305–315.
- [39] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, *Thin Solid Films*. 351 (1999) 260–263.

Références bibliographiques

- [40]BOUTRA Belgassim. 2019. Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux. DOC : Génie de l'Environnement : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedién
- [41](LAMY M. L., 2004). Lamy M. L., Efficacité des politiques environnementales d'incitation à l'adoption de nouvelles techniques le cas des énergies renouvelables" Thèse de doctorat Grenoble (2004).
- [42] Fröhlich C., Solar Radiation and its variation in time. *Solar Physics*, 74 (1981) 209- 215
- [43]K. Gairaa et Y. Bakelli, « Solar Energy Potential Assessment in the Algerian South Area: Case of Ghardaïa Region », *Journal of Renewable Energy*, vol. 2013, p. 1-11, 2013.
- [44]Bentouba S., Slimani A., Boucherit M.S., Hamouda M., L'énergie renouvelable en Algérie et l'impact sur l'environnement. 10ème Séminaire International sur la Physique Energétique, *Journal of Scientific Research* vol. 1 (2010) p 50-54.
- [45] M. ATOUT Hicham.2018. Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques. DOC. Génie des Procédés . UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
- [46] Özgür., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doan S., Avrutin V., Cho S.J., Morko H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005), 1–103.
- [47] Mortezaali A., Moradi R., The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors, *Sensors Actuators, A Phys.*, 206, (2014), 30–34.
- [48] J.N. Hasnidawani 1,a*, H.N. Azlina 1,b, H. Norita1,c, N.N. Bonnia2,d, S. Ratim2,e and E.S. Ali2,f.Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel *Procedia Chemistry* 19 (2016) 211 – 216.
- [49]S. Malato, M. I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez, I. Oller, I. Polo, et R. Sánchez-Moreno, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, p. 15-23, févr. 2016.

Références bibliographiques

- [50] Darracq G., Couvert A., Couriol C., Amrane A., Thomas D., Dumont E., Andres Y. Le Cloirec P. 2010, Silicone oil: an effective adsorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 309-313.
- [51] Ferrag-Siagh F., Fourcade F., Soutrel I., Ait-Amar H., Djelal H., Amrane A. 2013 Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton treatment and a biological process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 1380-1386.
- [52] S. Fujita, K. Kaneko, "Epitaxial growth of corundum-structured wide band gap III-oxidesemiconductor thin films", *J. Crystal Growth*, 401(2014) 588–592.
- [53] S.J. Chen, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, "High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn", *J. Crystal Growth*, 240 (2002) 467– 472.
- [54] N. Chekir et al., «A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no13, p. 8948-8954, mars 2017
- [55] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, et M. Ksibi, « Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S3640-S3645, mai 2017.
- [56] Xekoukoulotakis N. P., Drosou C., Brebou C., Chatzisyneon E., Hapeshi E., Fattakassinos D., Mantzavinos D., Kinetics of U.V.-A/TiO₂ Photocatalytic Degradation and Mineralization of the Antibiotic Sulfamethoxazole in Aqueous matrices, *Catalysis Today* 161 (2011) 163–168.
- [57] Klauson D., Babkina J., Stepanova K., Krichevskaya M., Preis S. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catalysis Today*. 15 avril 2010. Vol. 151, n°1–2, p. 39-45.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée (POA), par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre, vu l'inefficacité des techniques traditionnelles de traitement de polluants (physico-chimiques et/ou biologiques). Parmi ces POAs, la photocatalyse hétérogène s'avère une technique prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par ce type de polluants. L'objectif de cette étude est la synthèse de la poudre d'oxyde de zinc par voie chimique, qui est une méthode simple, non coûteuse. La poudre obtenue a été caractérisée par différentes techniques d'analyse (spectroscopie UV visible, IRTF et microscopie électronique à balayage (MEB)). La photocatalyse hétérogène a été appliquée pour le traitement des eaux contaminées par les antibiotiques dans une solution aqueuse en présence de l'oxyde de zinc en utilisant le rayonnement solaire comme source de lumière. Afin d'évaluer les performances de ce procédé, l'influence des différents paramètres tels que : la concentration en catalyseur, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution, a été examinée. Dans les conditions optimales, une élimination de 87,44% de l'antibiotique est obtenue après 240 min de traitement par photocatalyse solaire. La performance de ce procédé est confirmée par le test de biodégradabilité, et a montré une augmentation du rapport DBO₅/DCO de 0.005 pour la ciprofloxacine non traitée à 2,13 après 240min de traitement.

Mots clés : photocatalyse hétérogène, semi-conducteur, antibiotique, dégradation, oxydation avancée.

Abstract

Advanced oxidation processes (AOP) is considered as non-polluting process, constitute a high-performance, and clean solution towards the ineffectiveness of physico-chemical or biological conventional techniques for treating pollutants. Among these POAs, heterogeneous photocatalysis is a promising technique for the treatment of contaminated water by this kind of pollutant. The aim of this study is the synthesis of zinc oxide powder by simple chemical and inexpensive method. The powder obtained is characterized by different analysis techniques Viz. UV-Visible spectroscopy, FTIR and scanning electron microscopy (SEM). Heterogeneous photocatalysis is applied for the treatment of contaminated water with antibiotics in an aqueous solution in the presence of zinc oxide using solar radiation as a light source. In order to evaluate the performance of this process, the influence of various parameters such as: the catalyst concentration, the initial concentration of pollutant, the pH of the solution are tested. Elimination of the antibiotic by solar photocatalysis estimated at 87.44% under optimal conditions after 240min. Thus, the performance of AOP process is confirmed by the biodegradability test, which showed the increase of the BOD₅/COD ratio of 0.005 for untreated ciprofloxacin at 2.13 after the same time of treatment.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, semiconductor, antibiotic, degradation, advanced oxidation.