

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE MOULOU D MAMMARI DE TIZI OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



# MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

**MASTER**

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Présenté par : Melle OUCHENE Fazia

**Thème**

**Etude de la dégradation d'un polluant pharmaceutique (Amoxiciline)**

**Par des procédés d'oxydation avancée**

Soutenu le 30 /09 /2014, devant le jury composé de :

<b>Mme .KICHOU .N</b>	<b>MCB-UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>Mr. BELAISSA .Y</b>	<b>MAB-UMMTO</b>	<b>Promoteur</b>
<b>M elle .TOUZOURT .S</b>	<b>MAA-UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr. REHAL .F</b>	<b>MAB -UMMTO</b>	<b>Examinateur</b>

# Remerciements

En tout premier lieu ;je remercie ALLAH tout –puissant qui ma donner la force et le courage de mener à terme ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire Master de chimie pharmaceutique de la faculté des sciences à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier, mon promoteur Mr **BELAISSA.Y** pour son aide, ses conseils et les connaissances qu'il n'a cessé de me prodiguer le long de mon travail.

Je tiens aussi à remercier, Mr **ADKHIS**, Mr **MIKATEL** et Mr **MAMOU** pour m'avoir permis d'utiliser l'appareil de mesure : Spectrophotomètre à Balayage.

Enfin je remercie tous les membres de laboratoire de Master, notamment M<sup>elle</sup> **DEHBIA**, l'ingénieur de laboratoire et ses collègues **Samiha** et **Ismail**, aussi tous les camarades du laboratoire pour leurs aide.

# Dédicaces

Je dédie tous ce que je peux faire du bien dans ma vie et en particulier ce travail ,aux prunelles de mes yeux ma mère et mon père .

Je le dédie à mes frères et sœurs et surtout mon frère hocine que j'aime plus que toutes autre personne .

## Résumé

Suite à leur utilisation, les médicaments sont souvent partiellement métabolisés; ainsi ces substances pharmaceutiques ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées. Leur présence et accumulation dans les eaux naturelles constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et l'accroissement de mal fonctionnement de la reproduction des espèces aquatiques telles que les poissons. Parmi les polluants pharmaceutiques, les antibiotiques méritent une attention particulière parce qu'ils sont utilisés en grande quantité d'une part et constituent des molécules biologiquement actives pouvant interagir avec des cibles biologiques spécifiques conduisant à l'apparition du phénomène de résistance des micro-organismes potentiellement pathogènes tels que les bactéries (vis-à-vis de ces médicaments employés pour les combattre). Une action préventive est donc indispensable pour réduire leur présence dans les milieux aquatiques naturels.

Dans ce travail nous avons appliqué le procédé photo-catalyse, une méthode simple et très performante, à la dégradation de polluant pharmaceutique sélectionné, l'antibiotique couramment utilisé : l'amoxicilline (AMX). Le traitement de cet antibiotique été réalisé en milieux aqueux.

Dans laquelle les réactifs utilisés en tant que catalyseurs sont ( $Mn_2O_3$ , ZnO et CuO). L'influence des différents paramètres sur le taux de dégradation de l'antibiotique a été étudiée.

Afin d'établir la dégradation avec les radicaux hydroxyles, les intermédiaires aromatiques, les acides carboxyliques formés ainsi que les ions inorganiques libérés dans la solution, l'efficacité du procédé photo-catalytique à été évaluée par la variation de PH et la concentration des catalyseurs et la mesure de l'absorbance. Le taux de dégradation à été aussi déterminée par la méthode de HPLC, une méthode basée sur la mesure de diamètre pour voir la capacité des bactérie sur l'effet de l'antibiotique.

L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité photo-catalytique pour la dépollution des effluents aqueux chargés d'antibiotiques.

## LISTE DES FIGURES

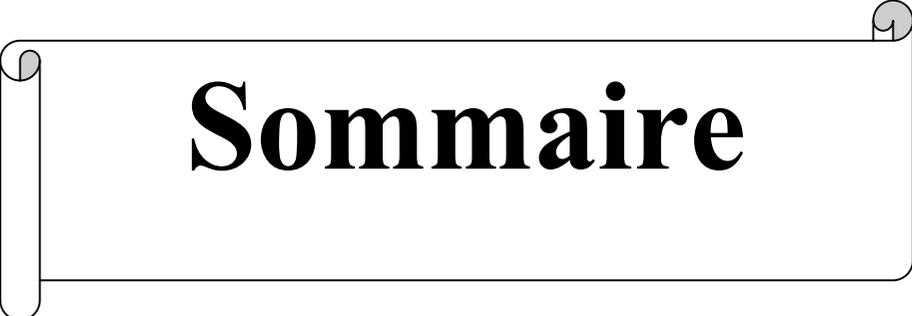
<b>Figure I-1.</b> Structure chimique de l'amoxiciline .....	4
<b>Figure I-2.</b> Le mecanisme de degradation de l'amoxiciline .....	6
<b>Figure I-3.</b> Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles .....	14
<b>Figure I-4.</b> Schéma présentant le principe de la photo –catalyse .....	16
<b>Figure I-5.</b> Schéma représentative du gap .....	17
<b>Figure (III.1) :</b> photolyse, ZnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO /Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ainsi que le témoin représentent La variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.....	29
<b>Figure (III.2)</b> Influence de la concentration en ZnO/Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur la cinétique de dégradation du mélange.....	31
<b>Figure (III.3)</b> Influence de la concentration de catalyseur ZnO/CuO sur la dégradation de l'amoxiciline .....	32
<b>Figure (III.4).</b> Influence du PH sur la dégradation de l'amoxiciline .....	33
<b>Figure (III.5) :</b> Influence de PH de ZnO/CuO sur la dégradation de l'AM.....	34
<b>Figure (III.6):</b> Influence de la concertation initiale de l'amoxiciline .....	35
<b>Figure (III.7)</b> Détermination de point de charge nulle .....	36
<b>Figure (III.8).</b> Chrommatogramme de comparaison entre l'heterosystème et l'hétérojonction.....	37
<b>Figure (III-9) :</b> L'antibiogramme des composés (souche E.coli) .....	39
<b>Figure (III-10) :</b> L'antibiogramme des composés (souche ST) .....	39
<b>Figure (III-11) :</b> L'antibiogramme des composés (souche AC) .....	40
<b>Figure (III .12) :</b> Image MEB du ZnO .....	44
<b>Figure (III .13) :</b> Image MEB du CuO .....	44
<b>Figure (III-14) :</b> Image MEB de l'hétéro-jonction de ZnO/CuO.....	45
<b>Figure (III-15) :</b> Image MEB de l'hétéro systèmes de ZnO/CuO.....	45

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau I-1.</b> Quelques classes thérapeutiques de médicaments.....	3
<b>Tableau I-2.</b> Propriétés physico-chimiques de l'antibiotique étudié.....	5
<b>Tableau I-3.</b> Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....	12
<b>Tableau 1.4 :</b> Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.....	13
<b>Tableau II.1 :</b> produits chimiques utilisés dans cette étude.....	23
<b>Tableau II.2 :</b> semi-conducteurs utilisés dans cette étude.....	23
<b>Tableau II.3:</b> Le matériel utilisé pour le test microbiologique .....	24
<b>Tableau II.3 :</b> Tableau d'expériences .....	24
<b>Tableau (III.1) :</b> les mesures des zones d'inhibitions de souche E.coli.....	41
<b>Tableau (III.2) :</b> les mesures des zones d'inhibitions de souche (ST).....	42
<b>Tableau (III.3) :</b> les mesures des zones d'inhibitions de souche (AC).....	43

## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS***

<b>BPC</b>	Biphényles Polychlorés
<b>DDT</b>	Dichlorophényltrichloroéthane
<b>HBC</b>	Hexachlorobenzène
<b>STEP</b>	Stations d'épurations
<b>POA</b>	Procédés d'Oxydation Avancée
<b>Kow</b>	Coefficients de partage Octanol-Eau
<b>AMX</b>	Amoxicilline
<b>FBC</b>	Facteur de Bioconcentration
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>DBO</b>	Demande Biochimique en Oxygène
<b>SCP</b>	Sulfachloropyridazine
<b>SMX</b>	Sulfaméthoxazole
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>CLHP</b>	Chromatographie Liquide à Haute Performance
<b>ST</b>	Staphylocoque aureus
<b>E .coli</b>	Echrichia .coli
<b>AC</b>	Acinito-bactér
<b>PZC</b>	Point de charge nulle
<b>ABS</b>	Absorbance
<b>LONG</b>	Longueur d'onde
<b>DBE</b>	Dibasic Ester
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique



# Sommaire

# Sommaire

## Introduction générale

## PARTIE I : Synthèse bibliographique

I-1. INTRODUCTION .....	1
I-2. HISTORIQUE .....	2
I-3. CLASSIFICATION DES MÉDICAMENTS .....	2
I-3-1. Définition de l'amoxiciline .....	4
I-3-2. propriétés physico-chimiques de l'antibiotique étudié .....	5
I-3-3. Schéma de dégradation de l'amoxiciline .....	6
I-4. LESEFFETS DES ANTIBIOTIQUES (AMOXICILINE) POUR L'ENVIRONNEMENT .....	7
I-4-1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres .....	7
i-4-2. les risques pour l'homme .....	9
❖ Nocivité directe .....	9
❖ Nocivité indirecte .....	9
I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MÉDICAMENTEUX .....	10
I-5-1. Les procédés classiques .....	10
❖ Procédés biologiques .....	10
❖ Procédés physiques et physico-chimiques .....	11
❖ L'incinération .....	11
I.5.2. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA) .....	12
I.5.2.1. Mécanismes de dégradation .....	14
I5.2.2. genetration des radicaux par differents POA .....	15
I.5.2.3. La photo –catalyse .....	15
❖ Principe .....	15
I.6. LES SEMI- CONDUCTEURS .....	16
I.6.1. Définition .....	16

I.6.2. Structure électronique des semi- conducteurs .....	16
❖ Principe de la structure en bandes, gap .....	17
❖ L'impact sur les propriétés des matériaux .....	17
I.6.3. Les propriétés (ZnO, CuO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) des semi-conducteurs .....	18
I.6.4. les méthodes d'élaboration des semi-conducteurs .....	19
❖ Méthode de sol-gel .....	19
❖ Méthode de grillade .....	19
I.7. TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEE .....	20
I.7.1. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) .....	20
I.7.2 : Spectrophotomètre UV- visible .....	20
I.7.3 Microscope électronique à balayage .....	21
I.8. CONCLUSION .....	22

## **PARTIE II: Protocole expérimentale**

<b>Expérience I</b> : Choix de semi-conducteurs .....	24
<b>Expérience II</b> : Influence de la concentration des semi-conducteur sur le polluant .....	24
<b>Expérience III</b> : Influence de la concentration de semi-conducteurs (ZnO/CuO) sur le polluant .....	25
<b>Expérience IV</b> : Influence de la concentration des semi-conducteur ZnO/CuO sur le polluant ..	25
<b>Expérience V</b> : Influence de PH de semi-conducteurs (ZnO/CuO) sur le polluant .....	26
<b>Expérience VI</b> : Influence de la concentration initiale de l'amoxiciline .....	26
<b>Expérience VII</b> : Détermination de point de charge nulle .....	26
<b>Expérience VIII</b> : Influence de l'hétérosystème et l'hétérojonction sur la dégradation de l'amoxiciline par HPLC .....	27
<b>Expérience VIII</b> : Mesure de diamètre d'inhibition de la souche .....	27
<b>Expérience X</b> : Image sur la taille et le diamètre de chaque échantillon .....	28

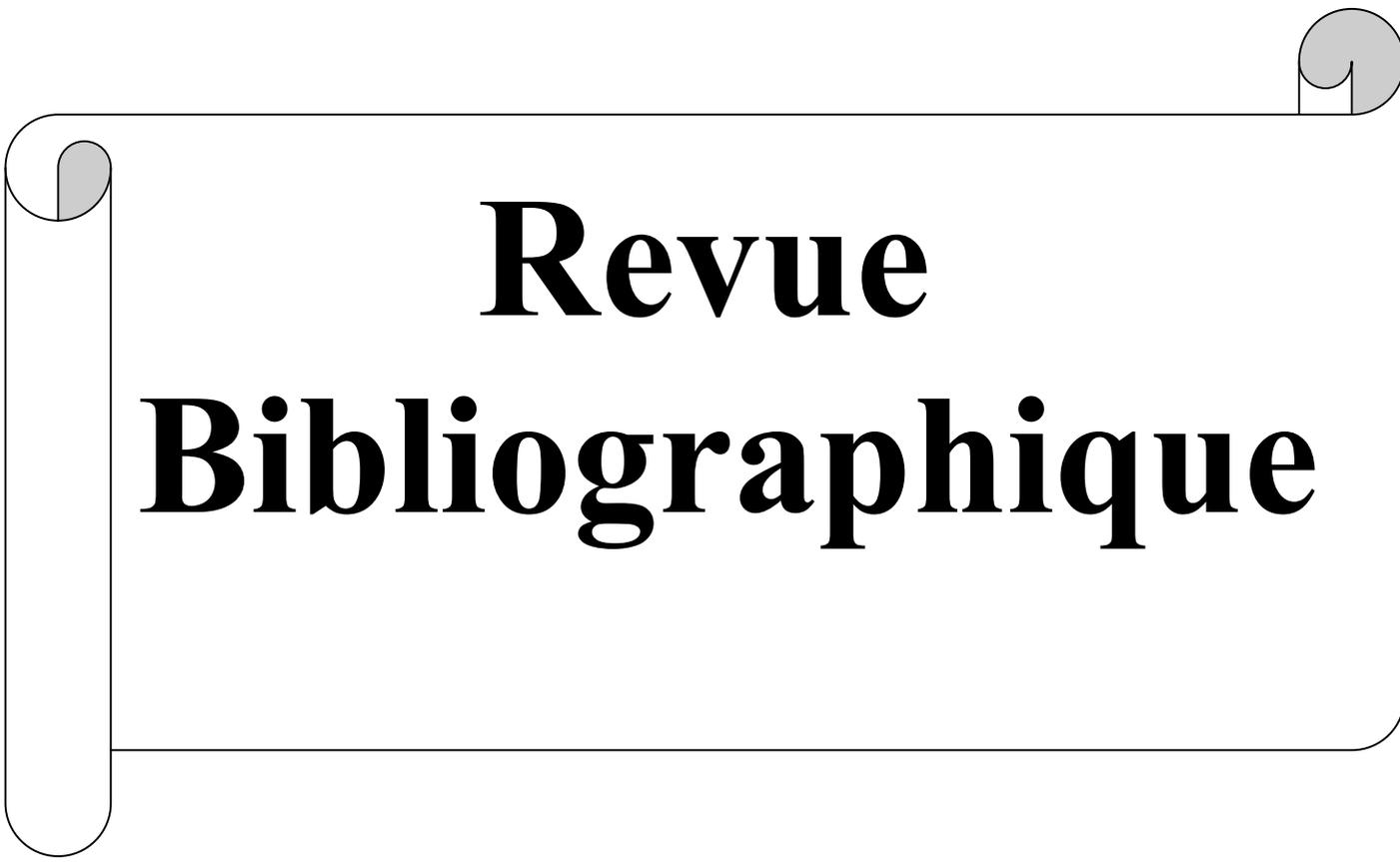
## **PARTIE III: Résultats et discussion**

III.1.ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION DE L'AMOXICILINE PAR LA PHOTOCATALYSE.....	29
III.2.EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS VIS-A-VIS DE L'AMOXICILINE .....	29
III.2.1 Influence des catalyseurs (ZnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
III .2.2) Influence de la concentration des semi-conducteur sur le polluant .....	30
❖ Cas de ZnO/Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
❖ Cas de (ZnO/CuO) .....	32
III .2.3) Influence de PH des semi-conducteur sur le polluant .....	33
❖ Cas de (ZnO/CuO) à PH acide .....	33
❖ Cas de (ZnO/CuO) à basique.....	33
III.2.4) Influence de la concentration initiale de l'amoxiciline .....	35
III.3.EFFETDU PH SUR L'ADSORPTION PAR L'OXYDE DE ZINC (ZnO .....	36
❖ Détermination de point de charge nulle	
III.4.DEGRADATION DE L'AMOXICILINE PAR COMPARAISON ENTRE L'HETEROSYSTEME ET L'HETEROJONCTION .....	37
III.5.TEST DE BACTERIOLOGIE.....	39
III.5.1.Résultats des Tests bactériologiques .....	39
III.6.CARACTERISATION MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	44



# **Introduction Générale**

# **PARTIE I**

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and horizontal lines at the top and bottom. The corners are rounded, and there are small circular motifs at the top-right and bottom-left corners.

## **Revue Bibliographique**

## I-1. INTRODUCTION :

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols.

Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du  $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$  dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de  $\mu\text{g L}^{-1}$  dans les effluents industriels et les eaux résiduaires.

Les sources d'émission sont classées en deux catégories:

- Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage;
- Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels des animaux, etc.

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques de ces substances, il faut connaître des relations dose-effet et l'estimation des expositions, s'agissant aussi bien des populations que des écosystèmes.

On dispose actuellement des données sur l'impact significatif de ces substances sur la flore et la faune notamment en matière d'antibiorésistance, mais ces impacts écologiques sont encore insuffisamment évalués ainsi que les risques sanitaires sur l'homme et les animaux.

Des études sur les risques pour l'homme et pour l'écosystème liés aux résidus médicamenteux présents dans l'environnement sont recommandées pour comprendre leurs comportements et leurs devenir dans l'environnement.

**I-2. HISTORIQUE :**

L'ère moderne du médicament débute en 1937 (Laboratoire GlaxoSmithKline, [www.gsk.fr](http://www.gsk.fr)), avec la découverte de l'action antibactérienne des sulfamides. En 1929, Fleming découvre la pénicilline [11]. Vient ensuite une phase d'accélération des découvertes. Dans les années 60, les chercheurs mettent au point une nouvelle méthode d'évaluation des médicaments existants, qui va permettre d'élaborer de nouveaux médicaments à partir de ces modèles de médicaments existants.

**I-3. CLASSIFICATION DES ANTIBIOTIQUES:**

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les antibiotiques ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes [12]:

**Tableau I-1.** Quelques familles des antibiotiques

CLASSE	Exemple
<b>Antibiotiques</b>	<p><b>AMINOGLYCOSIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Apramycine</li> <li>-Kanamycine</li> </ul> <p><b>β-LACTAMINES,</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Penicilline</li> <li>-Amoxicilline</li> <li>-Ampicilline</li> </ul> <p><b>CEPHALOSPORINES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Cefaclor</li> <li>-Cefalexine</li> </ul> <p><b>SULFONAMIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Sulfaméthoxazole</li> <li>-Sulfachloropyridazine</li> </ul> <p><b>FLUOROQUINOLONES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Ciprofloxacine</li> <li>-Erythromycine</li> </ul> <p><b>MACROLIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Erythromycine</li> <li>-Tyrosine</li> </ul> <p><b>LINCOSANIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Clindamycine</li> <li>-Lincomycine</li> </ul> <p><b>PHENICOLES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Chloramphénicol</li> </ul> <p><b>TETRACYCLINES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Chlorotétracycline</li> <li>Tétracycline</li> </ul> <p><b>TRIMETHOPRIM</b></p> <p><b>POLYPEPTIDES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Bacitracine</li> <li>-Néomycine</li> </ul>

Parmi ces classes on trouve la famille des pénicillines et notamment **l'amoxiciline**

### I-3-1. Définition de l'amoxiciline :

**L'amoxiciline**, commercialisée en tant que médicament générique ou sous les noms de *Clamoxyl*, *Amodex* et *Bactox*, est un antibiotique  $\beta$ -lactamine bactéricide de la famille des aminopénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles.

L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par voie orale, un large spectre d'action antimicrobien et un coût faible.

Tel qu'il a été illustré la **figure I.1** ci-dessous, elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique **COOH** sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle **OH** du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle  $\beta$ -lactame.

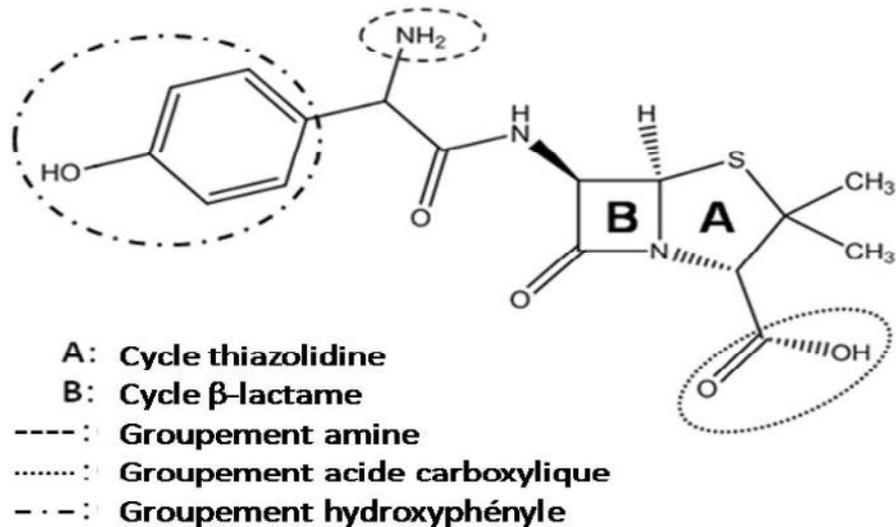


Figure I-1. Formule développée de l'amoxiciline

**I-3-2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'AMOXICILINE:**

La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs, leur utilisation en milieu hospitalier, leurs utilisations vétérinaires, y compris la pisciculture.

Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physicochimiques.

La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pKa), le point d'ébullition, les coefficients de partage octanol-eau (K), la longueur d'onde maximal d'absorption  $\lambda_{\max}$ .

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'amoxiciline sont présentées au Tableau I-2.

**Tableau I-2.** Propriétés physico-chimiques de l'antibiotique étudié

<b>Nom</b>	<b>Amoxiciline</b>
<b>Classe thérapeutique</b>	Antibiotique
<b>Famille</b>	$\beta$ -Lactame
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	365.4
<b>Solubilité dans l'eau (g L<sup>-1</sup>)</b>	3430 mg L <sup>-1</sup>
<b>pKa</b>	2,8
<b>Log K</b>	0.87
<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	233

## I-3-3.MECANISME DE DEGRADATION DE L'AMOXICILINE

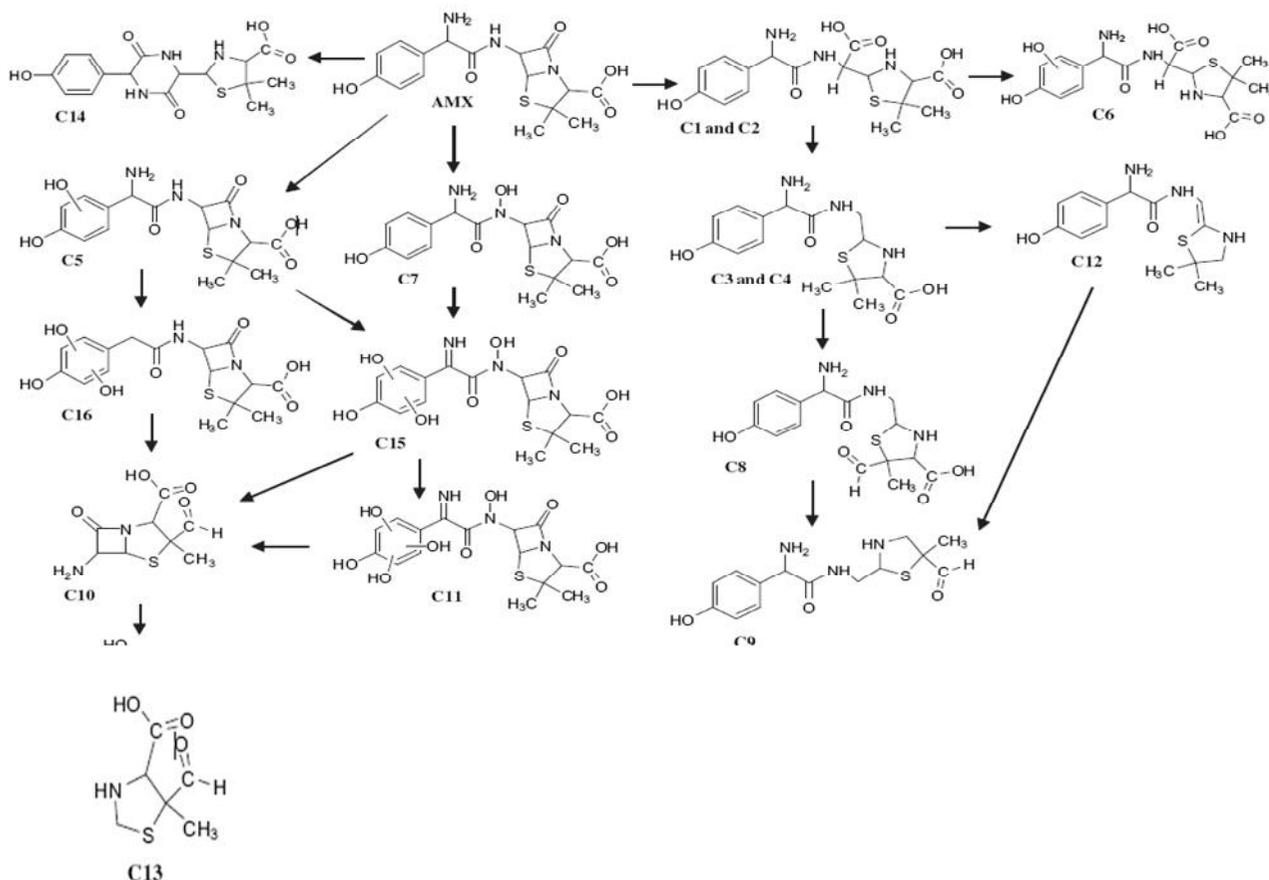


Figure I.2 : Mécanisme de dégradation de l'amoxicilline[13]

C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> ont été reportés comme étant des produits hydrolysés.

Une autre réaction de décarboxylation séduit les intermédiaires C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> qui sont aussi détectés comme des produits hydrolysés. L'oxydation du groupement méthyle dans le thiazolidine témoigne l'identification des intermédiaires C<sub>8</sub> et C<sub>9</sub>.

C<sub>8</sub> montre une augmentation du DBE et de l'atome d'oxygène. La présence de fragments à  $m/z$  293 (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S), et  $m/z$  159 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OS) et  $m/z$  130 (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NOS), qui ressort de la décarboxylation ultérieure de la molécule confirme la proposition.

C<sub>9</sub> est proposé comme étant originaire de décarboxylation de C<sub>8</sub>. Cependant la fragmentation observée peut abondante confirme cette structure. [14]

#### I-4. LES EFFETS DES ANTIBIOTIQUES SUR L'ENVIRONNEMENT:

Les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations variables allant de l'ordre du ng/L au µg/L. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par L'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges. Les êtres vivants se retrouvent ainsi exposés à une multitude des composés qui peuvent avoir des effets néfastes sur eux. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'Homme, les écosystèmes aquatiques et terrestres.

##### I-4-1. IMPACT SUR LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES ET TERRESTRES :

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement.

Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire. La plupart des antibiotiques ont un Facteur de Bioconcentration (FBC) autour de «3» comme dans le cas de l'amoxiciline, d'autres ont une capacité de bioconcentration plus élevée comme le gliclazide (8.55) [15].

Le « facteur de **bioconcentration** » (FBC) désigne le rapport entre concentration du composé chimique (métal lourd par exemple) dans l'organisme vivant et celle dans le milieu (eau/air/sol). Ce facteur permet d'établir la bioaccumulation.

D'après Levi [16], l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement [16].

Un autre problème qui doit faire l'objet d'une évaluation est la relation avec la présence de bactéries antibiorésistantes. L'antibiorésistance s'explique par l'existence, chez les bactéries, de gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. Parmi les sources de transfert à l'homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs. Dans des eaux usées d'élevage, Koenraad [17] ont observé la présence de 30% de *Campylobacter* résistants. De même, dans la Moselle, des *Salmonella* isolées sont résistantes à divers antibiotiques [18]. Selvaratnam et Kunberger, [19] ont aussi observé une augmentation de la fréquence de bactéries résistantes aux médicaments dans des eaux adjacentes à des fermes dont les sols ont fait l'objet d'épandages de boues de stations d'épuration. Le phénomène concerne aussi les eaux de mer, les eaux souterraines [15], les eaux potables [16] et même les eaux embouteillées [17].

Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme [18, 19,20].

Par exemple, il y a des évidences moléculaires et épidémiologiques qui indiquent que des agents pathogènes pour le poisson comme les *Aeromonas* peuvent transmettre et partager des déterminants de résistance aux antibiotiques avec des *Escherichia coli* isolés chez l'homme [18, 19]. Les exemples de ces transferts de résistance entre les agents pathogènes pour les poissons et ceux de l'homme sont d'ailleurs assez nombreux [21].

Les tests de toxicité aiguë de quelques antibiotiques ont montré une plus grande sensibilité sur des microalgues que sur des crustacés [22]. Ils permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles: l'ofloxacine par exemple est particulièrement toxique pour les bactéries, la sulfonamide l'est pour les invertébrés, la chlorotétracycline l'est plus pour les algues [23].

Les antibiotiques possèdent des effets immunosuppresseurs [24] et hépatotoxiques chez le poisson [25]. Des effets synergiques ont été observés sur des microorganismes de boues activées de STEP [26]. Il ne faut pas aussi négliger l'effet génotoxique de certains antibiotiques [27].

La présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols. Ils agiraient de deux manières:

- En perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques.
- En créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire créés dans le tube digestif des animaux traités [28].

#### **I-4-2. LES RISQUES POUR L'HOMME :**

##### **❖ Nocivité directe :**

Ce sont les personnes qui travaillent dans les élevages qui courent les plus gros risques d'antibiorésistance [29]. Les fréquences de ces antibiorésistances ont été constatées plus élevée parmi les éleveurs que parmi les populations vivant en zone urbaine. Dans une étude de Levy et al[30], une semaine supplémentaire par la tétracycline destinée à des poulets avait suffi pour faire apparaître la résistance de tous les *Escherichia coli* isolés des fèces mais ils ont aussi observé que 31% des fermiers présentaient des souches d'*E. Coli* résistantes à la tétracycline 5 à 6 mois après l'introduction de cette pratique.

Un autre risque pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés avec le risque d'altérer la flore intestinale normale, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistantes [31, 32]. Cette ingestion, qui concerne aussi les viandes, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques et qui sont donc au contact cutané, intestinal et pulmonaire [33].

L'ingestion d'antibiotiques par l'eau du robinet est également possible puisqu'une étude italienne a montré que des antibiotiques présentent à des taux de 0.6 à 1.7 ng L<sup>-1</sup> [34].

##### **❖ Nocivité indirecte :**

Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques [35]. Mais le risque le plus important, voir le danger principal de l'utilisation des antibiotiques dans

l'alimentation des animaux provient de la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance à l'homme [35]. Au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à *Salmonella typhimurium* DT104 [35], cette souche bactérienne provenant d'une viande de porc contaminée. Des observations similaires ont été faites pour les *Campylobacters*, même aux Etats-Unis, une augmentation des infections acquises à *Campylobacter* résistants aux antibiotiques s'est également observée [36].

La mise en évidence du fait que les bactéries résistantes aux antibiotiques et que les déterminants de cette résistance passent de l'environnement aquatique à l'environnement terrestre a déjà eu pour résultante une restriction drastique de l'usage des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays. Ces restrictions ont inclus une augmentation des contrôles de prescriptions d'antibiotiques et une presque totale disparition de leur usage à titre prophylactique [37, 38]. Des nombreux antibiotiques efficaces dans les affections humaines, ont été totalement restreints en aquaculture du fait qu'elles ont la capacité d'engendrer des résistances croisées [39,40].

Il est souhaitable que des contrôles de la qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les substances médicamenteuses, essentiellement les antibiotiques, ne devrait pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

## **I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MÉDICAMENTEUX :**

### **I-5-1. LES PROCÉDÉS CLASSIQUES :**

#### **❖ Procédés biologiques :**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des déchets pharmaceutiques [41, 42]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au

traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 [43]. Le rapport DCO/DBO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro [1].

❖ **Procédés physiques et physico-chimiques :**

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires [43], les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif [44], l'osmose inverse [45] et les procédés de coagulation [46] et de floculation [47]. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

❖ **L'incinération :**

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson et al [48] ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la Co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C.

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau I-3 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques [49].

**Tableau I-3.** Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

<b>Procédé</b>	<b>Biologique</b>	<b>Physico-chimique</b>	<b>Incinération</b>
<i>Avantages</i>	Approprié pour les polluants insolubles	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO	- Efficacité de traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
<i>Inconvénients</i>	- Grandes quantités de boues biologiques générées - Besoins énergétiques importants - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important	- Formation de boues pré et post traitements nécessaires. - Ajouts de produits chimiques nécessaire. - Produits d'oxydation inconnus.	Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération

### **I .5.2. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA) :**

Les techniques d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température.

L'ensemble des POA est basé sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> sont les

espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques.

Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 eV (Tableau I4). Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant.

**Tableau I.4 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [50]**

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
<b>OH<sup>•</sup></b>	2,8
W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> <sup>4-</sup>	2,55
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
<b>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></b>	1,70
<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Ce tableau résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3.05 \text{ V/ESH}$  à 25 °C).

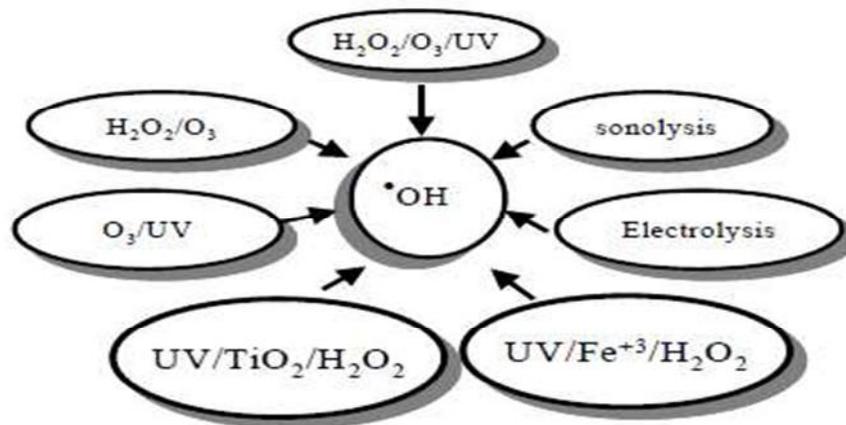
Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- (2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub> en solution homogène pour générer les radicaux OH<sup>•</sup>.
- (3) La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub>.
- (4) La radiolyse : Des espèces OH<sup>•</sup>, H<sup>•</sup>, sont produites par irradiation de forte énergie

(rayon- $\gamma$ ) des solutions à traiter.

(5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe physico-chimique des POA fréquemment citées dans la littérature. Il faut cependant noter que d'autres nouveaux procédés tels que la sonolyse [51] ou l'électrolyse sont intégrés dans la liste des POA.



**Figure I-3.** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [52]

#### I.5.2.1. Mécanisme de dégradation :

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :

- Abstraction d'atome d'hydrogène :  $\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$
- Transfert électronique :  $\text{RX} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{RX}^\bullet + \text{OH}$
- Addition électrophile :  $\text{ArX} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ArX}(\text{OH})$

### I.5.2.2. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire  $\text{OH}^\bullet$  Par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 10 g/L peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactif.

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques.

Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [53].

Les procédés homogènes (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , photoFenton, etc.) qui se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. Pour la catalyse.

### I.5.2.3. PHOTOCATALYSE :

La **photo-catalyse** repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

#### ❖ Principe de la photocatalyse :

En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydations des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou. Par exemple on sait qu'un électron peut entrer par collision avec une autre particule et aussi la molécule d' $\text{H}_2$  (dihydrogène) : chaque atome est constitué d'un proton. Il y a une force d'attraction qui s'exerce *entre* le proton et l'*électron* (*paires* ou *électrons*), ensuite, on établit les *paires entre* les *électrons* des deux atomes sont suffisantes pour lui arracher définitivement un ou plusieurs *électrons*. [54]

L'oxydation photo-catalytique dépend d'une synergie entre plusieurs paramètres : temps de vie des porteurs de charges mais aussi de la vitesse d'adsorption/désorption des composés à la surface du semi-conducteur.

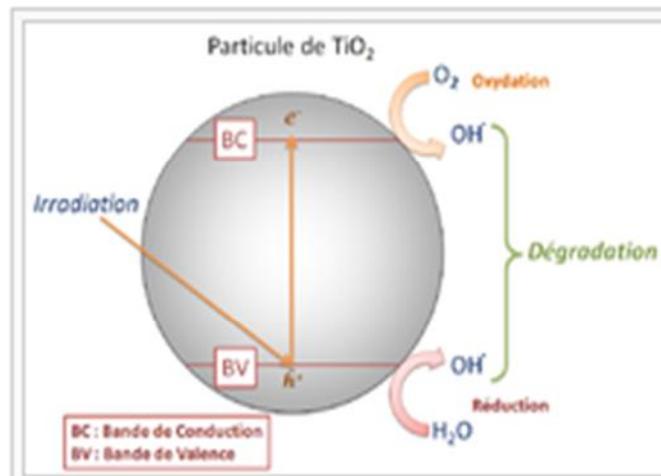


Figure I-4. Schéma présentant le principe de la photo-catalyse

## I.6.LES SEMI- CONDUCTEURS :

### I.6.1.Définition :

Un **semi-conducteur** est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants [54].

### I.6.2.Structure électronique des semi- conducteurs

#### ➤ Principe de la structure en bandes, gap :

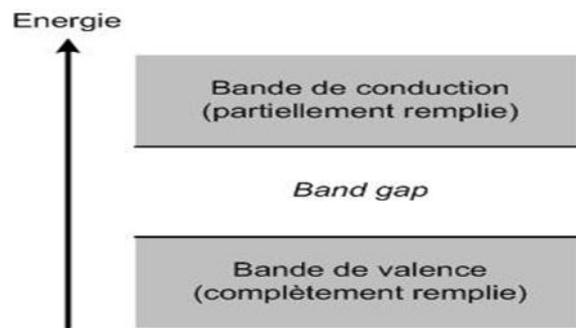
Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement *bandes permises*, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées *bandes d'énergie interdites* ou *bandes interdites*.

Chaque bande peut contenir un nombre précis d'électrons et, les bandes sont remplies d'électrons par niveaux d'énergie croissant.

A l'état fondamental de la matière, c'est-à-dire quand la température tend vers le zéro absolu (0 Kelvin ou  $-273,15^\circ\text{C}$ ), deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »
- la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »
- **la bande de valence** est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons
- **la bande de conduction** est la bande d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande de valence, mais qui n'est pas remplie.

L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée **gap**, ou **band gap**.



**Figure I-5.**Schéma représentative du gap

Les électrons appartenant à la bande de valence permettent la cohésion locale d'un solide ou d'un matériau : ils interagissent avec les atomes voisins pour rendre la structure stable.

Les électrons de la bande de conduction sont eux dit **délocalisés** : ils peuvent se déplacer au sein du matériau, d'atome en atome, pour participer à la conduction électrique.

#### ❖ L'impact sur les propriétés des matériaux.

Pour savoir si un matériau est isolant, conducteur ou semi-conducteur, il faut s'intéresser aux remplissages des bandes de valence et de conduction et à la taille du gap, à l'état fondamental de la matière.

- Si la bande de conduction est partiellement remplie, quelque soit la taille du gap, des électrons au sein du matériau participent à la conduction électrique : le matériau est **conducteur**.
- Si la bande de conduction est vide :
  - si le gap est grand (plusieurs électrons-volt, voir la figure (1-5), aucun électron du matériau ne peut participer à la conduction : le matériau est **isolant**.
  - si le gap est suffisamment petit (de l'ordre de l'électron-volt), le matériau est, au repos, isolant. Mais la moindre excitation, thermique ou électrique, permet à

certains électrons de la bande de valence de franchir le gap et le matériau devient conducteur. On parle alors de matériau **semi-conducteur**.

### I.6.3. Les propriétés de semi-conducteurs utilisées dans notre travail (ZnO, CuO et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### ❖ Les propriétés de l'oxyde de zinc ;

- L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante)
- une importante énergie de liaison des excitons (60 meV)

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes ;

- La masse molaire ;  $M=81,37\text{g/mol}$
- Une température de fusion très élevée ;  $1975^\circ\text{C}$
- La densité ;  $d=5,06\text{g/cm}^3$
- La force de la liaison chimique O-Zn est de  $66\text{Kcal/mol}$
- L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau
- Il est soluble dans l'acide chlorhydrique de forme  $\text{ZnCl}_2$
- Masse volumique :  $5,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Bande interdite :  $3,37\text{ eV}$

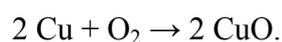
L'oxyde de zinc peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant du  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $300^\circ\text{C}$ ;



#### ❖ Les propriétés de l'oxyde de cuivre (CuO) :

- La masse molaire :  $M= 79,545 \pm 0,003\text{ g/mol}$
- Une température de fusion :  $1\ 326\ ^\circ\text{C}$
- La température d'ébullition :  $2\ 000\ ^\circ\text{C}$
- Masse volumique :  $6,315\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Bande interdite :  $1,2\text{ eV}$

On peut former de l'oxyde cuivrique en chauffant du cuivre à l'air libre, mais il se forme alors également de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  :



L'oxyde cuivrique peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant du nitrate de cuivre(II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à une température de  $300^\circ\text{C}$



❖ **Les propriétés de l'oxyde de manganèse ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) :**

- La masse molaire :  $M = 157.8743 \text{ g/mol}$
- Une température de fusion :  $940^\circ\text{C}$
- La température d'ébullition :  $2\,000^\circ\text{C}$
- Masse volumique :  $6,315 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Bande interdite :  $1,2 \text{ eV}$

- Densité :  $9,5 \text{ g/cm}^3$
- Solubilité dans l'eau :  $0,00504 \text{ g/100 ml}$
- Il est insoluble dans l'alcool, acétone.

L'oxyde de manganèse peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant du  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à  $800^\circ\text{C}$ ;



#### **I.6.4.LES METHODES D'ELABORATION DES SEMI CONDUCTEURS :**

❖ **Méthode de sol-gel :**

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

❖ **Méthode de grillade :**

Les réactifs sont placés sur une plaque chauffante, après on calcine l'échantillon dans un four à moufle à une température bien déterminée. La détermination de la température se fait par ATG

### I.7. Techniques d'analyses utilisées

Diverses techniques d'analyses ont été utilisées :

#### I.7.1. Analyse par chromatographie à haute performance Le principe

**Le principe** de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace à travers la phase stationnaire. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ils seront plus ou moins retenus par la phase stationnaire et sortiront plus ou moins vite et l'un après les autres de la colonne. On peut ainsi, en effectuant une optimisation des conditions d'analyse pour améliorer la qualité de séparation et d'obtenir un temps de rétention.

#### I.7.2 .Spectrophotomètre UV- visible :

##### ❖ Principe

Pour la spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

Où  $I/I_0$  est la **transmittance** de la solution (sans unité)

$A$  est l'**absorbance** ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité)

$\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée et s'exprime en  $\text{M}^{-1}$ .

$\ell$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

$C$  est la concentration molaire de la solution (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ). Dans le cas d'un gaz,  $C$  peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube,  $\text{cm}^{-3}$ ).

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si  $\ell$  et  $\varepsilon_\lambda$  sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde.

La loi de Beer-Lambert, utile pour caractériser de nombreux composés, ne doit pas être considérée comme une relation universelle pour caractériser la concentration et l'absorption de toutes les substances. Une relation polynomiale du deuxième ordre entre le coefficient d'extinction et la concentration est parfois considérée pour les très grandes molécules complexes, par exemple les colorants organiques comme l'orange de xylénol ou le rouge neutre

### I.7.3 Microscope électronique à balayage :

#### ❖ Principe

La macroscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantion, mettant en évidence des détails « l'effet profondeur » impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites. Un faisceau incident d'électron balaye la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaire) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes comme la production des RX, la diffusion élastique et inélastiques des électrons aussi que la transmission d'électrons.

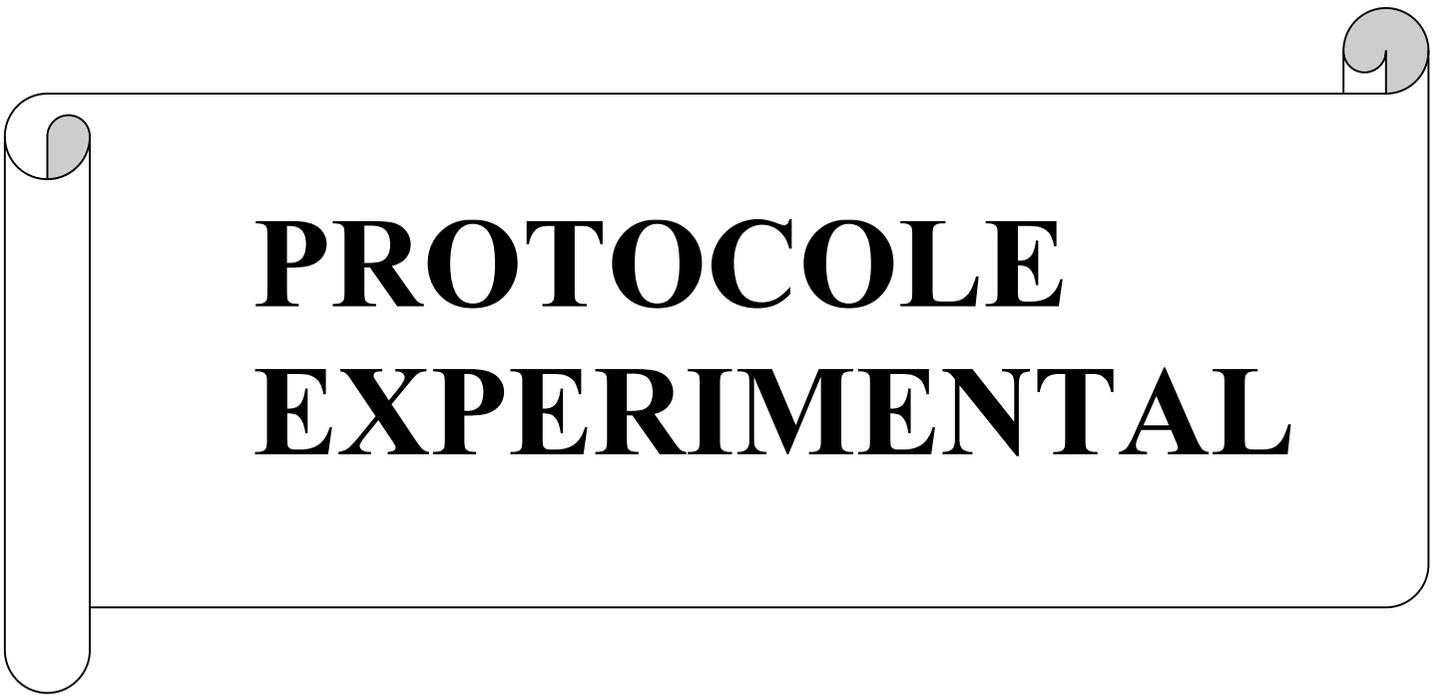
A coté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés.

Dans le cas des échantillons isolants tels que les polymères, il faut les recouvrir par un film conducteur.

**I.8.CONCLUSION :**

Dans ce chapitre,nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les antibiotiques, les methodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et les plus precisement, les antibiotiques en generale .Ces donnés bibliographiques mettent en evidences la nécessité de la depollution des rejets contenant des antibiotiques. Certains produits organiques ayants des propriétés recalcitantes et toxiques ne peuvent pas etre directement traités par les procedés conventionnel basés uniquement sur une activités biologiques.

# **PARTIE II**

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text below.

## **PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

### II.1 produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau II–1) sont des produits d'analyse . Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

**Tableau II.1 :** produits chimiques utilisés dans cette étude

Réactifs
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amoxiciline trihydrate .</li> <li>• Acide chlorhydrique (HCl) (0,1N)</li> <li>• Hydroxyde de sodium (NaOH) (0,1N).</li> <li>• Chlorure de potassium(KCl)</li> </ul>

Les semi conducteurs utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail est le l'oxyde de zinc ,l'oxyde de cuivre et l'dioxyde de manganese .

Il se présente sous forme de poudre et utilisé en suspension dans les solutions à traiter.

**Tableau II.2 :** semi conducteurs utilisés dans cette étude

Semi conducteur	Origine
Oxyde de zinc (CuO)	Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_2)_3$
Oxyde de cuivre (ZnO)	Nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_2)_3$
Dioxyde de manganèse $\text{Mn}_2\text{O}_3$	Nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_2)_3$

## II.2. Le matériel microbiologique :

Tableau II.3: Le matériel utilisé pour le test microbiologique

Matériels
<ul style="list-style-type: none"> <li>• une gélose Mueller-Hinton en boîte de Pétri</li> <li>• disques d'antibiotique, ou un distributeur permettant le dépôt standardisé des disques sur la gélose.</li> <li>• une souche pure de la bactérie à étudier (E.coli, staph aureus et acinito)</li> <li>• un râteau ou un écouvillon</li> <li>• une pipette de 1 ml</li> <li>• tube à hémolyse</li> <li>• pipette pasteur</li> <li>• Eau physiologique stérile...</li> </ul>

## II.3 PREPARATION DES SOLUTIONS :

Tableau II.4 :tableau des expériences

Expériences	Objectifs
<p><b>Expérience I :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau distillée. On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère, en ajoutant des semi-conducteurs : 50mg de ZnO, 50mg de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25mg/25mg de ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, photolyse (temoin) puis on agite et on les expose au soleil pendant quatre heures.</p> <p>Enfin, on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.</p>	<p><b>Choix de semi-conducteurs</b></p>
<p><b>Expérience II :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau distillée. On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère, en ajoutant des semi-conducteurs : ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 95%/5%, ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 90%/10%,</p>	<p><b>Influence de la concentration des semi-conducteur sur le polluant</b></p>

<p>ZnO/ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 85%/15% , ZnO/ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 80%/20% et(AMX SOMBRE) temoin , puis on agites et on les exposent aux soleil pendant quatres heurs.</p> <p>Enfin ,on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on compltete avec de l'eau distillée jusqu'aux trait de jauge .</p>	
<p><b>Expérience III :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau disillé .On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère,en ajoutant des semi-conducteurs :</p> <p>ZnO/CuO à 95%/5%à PH=4 , ZnO/CuO à 90%/10% avec PH=4 , ZnO/CuO à 85%/15% avec PH=4 , ZnO/CuO à 80%/20% avec PH=2 ainssi que le temoin à PH=4</p> <p>Le PH est ajustée par ajout d'acide chloridrique pour le milieu acide soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique.</p> <p>puis on agites et on les exposent aux soleil pendant quatres heurs.</p> <p>Enfin ,on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on compltete avec de l'eau distillée jusqu'aux trait de jauge .</p>	<p><b>Influence de la concentration de semi-conducteurs (ZnO/CuO) sur le polluant</b></p>
<p><b>Expérience IV</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau disillé .On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère,en ajoutant des semi-conducteurs :</p> <p>ZnO/CuO à 30%/70%à PH=4 , ZnO/CuO à 40%/60% avec PH=4 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=4 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=2 ainssi que le temoin à PH=4</p> <p>Le PH est ajustée par ajout d'acide chloridrique pour le milieu acide soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique.</p> <p>puis on agites et on les exposent aux soleil pendant quatres heurs.</p> <p>Enfin ,on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et</p>	<p><b>Influence de la concentration de semi-conducteurs (ZnO/CuO) sur le polluant</b></p>

<p>on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .</p>	
<p><b>Expérience V :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau distillée .On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère, en ajoutant des semi-conducteurs :</p> <p>ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=6 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH= 8, ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=10 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=12 , ainsi que le témoin (photolyse) à PH=6</p> <p>Le PH est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique pour le milieu acide soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique. puis on agite et on les expose au soleil pendant quatre heures.</p> <p>Enfin , on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .</p>	<p><b>Influence de PH de semi-conducteurs (ZnO/CuO) sur le polluant</b></p>
<p><b>Expérience VI</b></p> <p>L'amoxiciline est préparée à différentes concentrations 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40ppm, 50ppm, dans des fioles de 250ml. On prélève (05) solutions de 50 ml à partir des solutions mères, en ajoutant des semi-conducteurs : ZnO/CuO à 50%/50% dans chaque solution de 50ml ainsi qu'un témoin (photolyse) .</p> <p>puis on agite et on les expose au soleil pendant quatre heures.</p> <p>Enfin , on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .</p>	<p><b>Influence de la concentration initiale de l'amoxiciline</b></p>
<p><b>Expérience VII :</b></p> <p>L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 4, 5, 6, 7, 9, 11 et 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant (3,72 g) de chlorure de potassium dans 500ml d'eau distillé .Puis on prélève (08) solution de 50ml à partir de la solution mère, en ajoutant de semi</p>	<p><b>Détermination de point de charge nulle</b></p>

<p>conducteur ZnO , Le pH du système a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0,1N) pour acidifier ou de NaOH(0,1N) pour rendre le milieu basique, puis on agite pendant 48 heures et on mesure le PH finale .</p>	
<p><b>Expérience VIII :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau distillée .On prélève (0 3) solutions de 50 ml à partir de la solution mère,en ajoutant des semi-conducteurs : Hétérosystémé (50%/50%) c'est-à-dire à 50mg /50mg, hétérojonction hétérojonction (ZnO/CuO) à 50 mg ainssi qu'un témoin photolyse .puis on agites et on les exposent aux soleil pendant quatres heures. Enfin ,on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on compltete avec de l'eau distillée jusqu'aux trait de jauge .</p>	<p><b>Influence de l'hétérosystème et l'hétérojonction sur la dégradation de l'amoxiciline par HPLC</b></p>
<p><b>Expérience VIII :</b></p> <p>Le polluant (amoxiciline) 12,5mg est dissous dans 250ml d'eau distillée .On prélève (05) solutions de 50 ml à partir de la solution mère,en ajoutant des semi-conducteurs : ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=2 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=3, ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=4 , ZnO/CuO à 50%/50% avec PH=5 , ainssi que le témoin(photolyse) à PH=6</p> <p>Le PH est ajustée par ajout d'acide chloridrique pour le milieu acide soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique. puis on agites et on les exposent aux soleil pendant quatres heures.</p> <p>Enfin ,on filtre chaque solution dans une fiole de (50ml) et on compltete avec de l'eau distillée jusqu'aux tri de jaug .</p> <p>Des disques stériles de papier Wattman (D=6 mm) imprégnés d'une quantité dans chaque solution, sont déposés dans des boite de pétri. Celles-ci sont ensuite fermées et laissées diffuser pendant 20 mn puis incubées à</p>	<p><b>Mesure de diamètre d'inhibition de la souche</b></p>

<p>37°C pendant 24 h.</p> <p style="text-align: center;"><b>❖ Lecture des résultats</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Mesurer les diamètres des auréoles (zones d'inhibition de croissance de la souche microbienne)</li></ul>	
<p><b>Expérience X :</b></p> <p>On prend (50mg) de ZnO, 50mg de (CuO), l'hétérosystème de ZnO/CuO à (50%/50%) c'est-à-dire (25mg /25mg) et l'hétérojonction de ZnO/CuO à (50mg), puis on fait l'analyse par microscopie électronique à balayage.</p>	<p><b>Image sur la taille et le diamètre de chaque échantillon</b></p>

# **PARTIE III**

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a slight shadow effect, framing the text below.

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III.1 . ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'AMOXICILINE PAR LA PHOTOCATALYSE

Dans ce travail, nous allons étudier la photodégradation de l'amoxiciline par différents procédés d'oxydation avancés (la lumière solaire) .

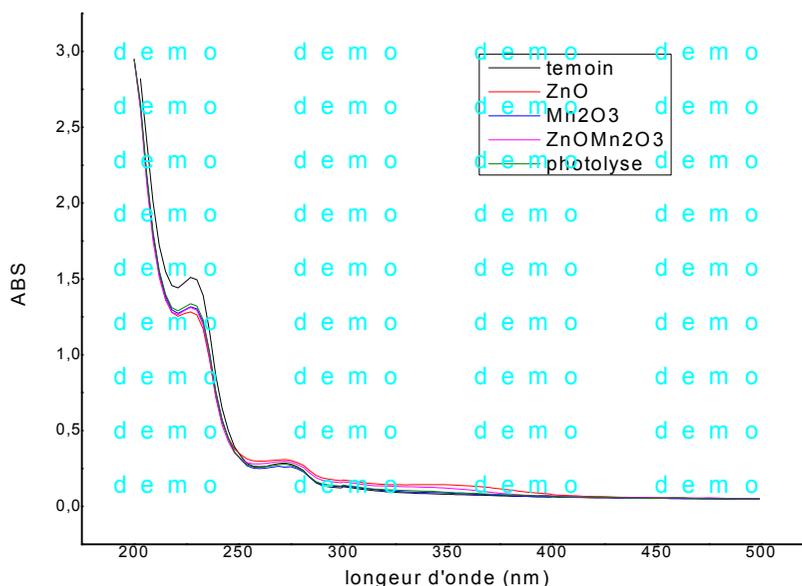
### III.2.EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DES SEMICONDUCTEURS VIS-A-VIS DE L'AMOXICILINE

La dégradation photo- catalytique de l'amoxiciline est suivie par spectrophotométrie UV-visible (200 à 800 nm)

#### III.2.1 Influence des catalyseurs (ZnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :

Les catalyseurs ZnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont testés pour la dégradation de l'amoxiciline sous lumière solaire, analysé par (UV-visible : 200 nm-800nm).

La **Figure III.1** présentes des spectres obtenus par spectrométrie UV-visible de cinq échantillons : un échantillon photolyse, un échantillon de ZnO, un échantillon de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un échantillon de ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi qu'un échantillon d'AM/sombre (Témoin)



**La figure (III.1) :** photolyse, ZnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO /Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que le témoin représentent La variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Ces spectres montrent que l'exposition de la solution au soleil à différents semi-conducteur conduit à la dégradation de l'amoxiciline.

Il convient d'indiquer que dans la région ultraviolet, on remarque l'augmentation de l'absorbance de ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport au témoin (AM/SOMB) et apparition d'un deuxième pic environ 290 nm, Ceux-ci expliquent le phénomène de dégradation de l'amoxiciline (f) et changement de structure (conversion des radicaux hydroxyl en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques)

Il ressort en effet de ces figures que, plus l'absorbance augmente, plus la dégradation augmente. Ce qui montre que la lumière solaire induit les modifications dans la structure de l'amoxiciline (formation des radicaux hydroxyl capable de réagir sur le polluant).

Donc si on veut dégrader le polluant il faut travailler avec semi-conducteur ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **III .2.2) Influence de la concentration des semi conducteur sur le polluant :**

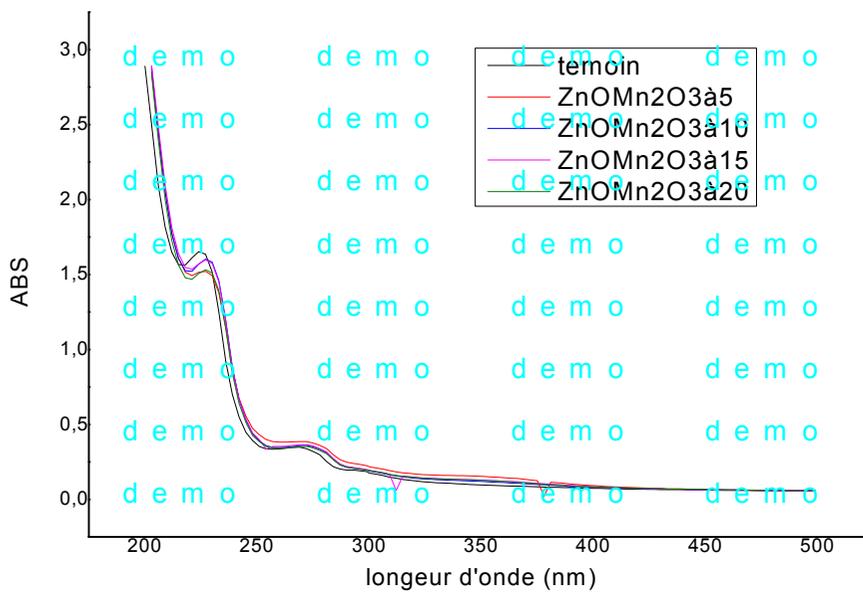
#### **❖ Cas de ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

Dans le cadre d'un polluant seul en solution, la concentration en photo- catalyseur joue un rôle important sur la cinétique de photo dégradation.

Ainsi une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en générale l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière solaire dans la solution à traiter impliquant une diminution de taux de dégradation.

-Dans un premier temps nous avons à testé l'influence de la concentration en ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le mélange (amoxicilline avec semi-conducteur) sous la lumière solaire.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (III.2)**



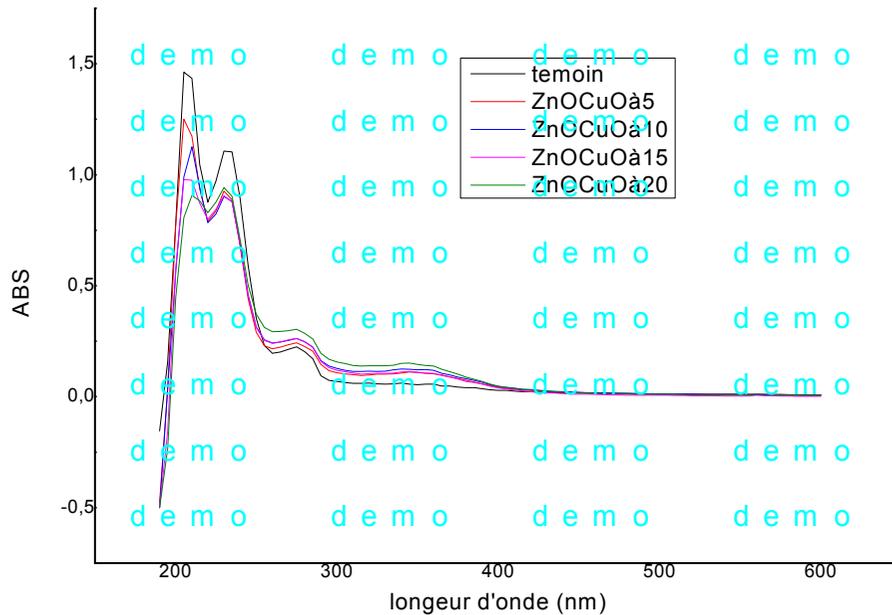
**Figure(III.2) Influence de la concentration de semi-conducteurs (ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur la cinétique de du mélange**

Schématiquement, le taux de dégradation est élevée pour des concentration de ZnO/ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 95%/5% c'est-à-dire l'orsque la concentration de ZnO est élevée le taux de dégradation est important .le taux de dégradation est faible pour des concentration de ZnO/ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 80%/20% .

On déduit que si on veut dégrader le polluant (amoxiciline) il faut travailler avec une concentration de ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 95%/5 %

## ❖ Cas de (ZnO/CuO)

La Figure(III.3) présentes des spectres obtenus par spectrométrie UV-visible de cinq échantillons : un échantillon de ZnO/CuO à 95%/5%, un échantillon de ZnO/CuO à 90%/10%, un échantillon de ZnO/CuO à 85%/15%, un échantillon de ZnO/CuO à 80%/20%, ainsi qu'un échantillon d'AM/SOLEIL (témoin)



**Figure( III.3) Influence de la concentration de catalyseur ZnO/CuO sur la dégradation de l'amoxiciline**

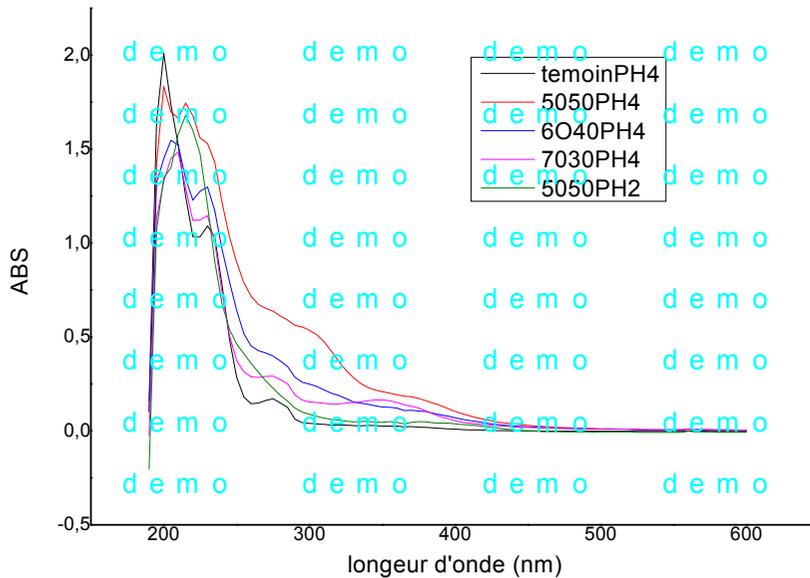
D'après ces figures, on constate que la dégradation de l'amoxiciline est plus grandes pour des concentrations de ZnO/CuO à 80%/20% et la diminution de la concentration en ZnO/CuO à 95%/5% entraine une faible dégradation.Ce phénomène peut être expliqué par l'apparition d'une nouvelle bande à environ (350 nm), ceci peut être attribué à une augmentation des sites actifs sur la surface.

Donc si on veut dégrader le polluant, il faut travailler avec ZnO/CuO à 95%/ 5%

### III .2.4) Influence de PH des semi conducteur sur le polluant :

#### ❖ Cas de (ZnO/CuO) à PH acide :

La Figure(III.4) présentes des spectres obtenus par spectrométrie UV-visible de cinq échantillons de différentes concentrations à pH=4 : 50/50, 60/40 ,70/30 ainsi qu'un témoin, avec un autre échantillon à pH=2 : 50/50



**Figure(III.4). Influence du PH sur la dégradation de l'amoxiciline**

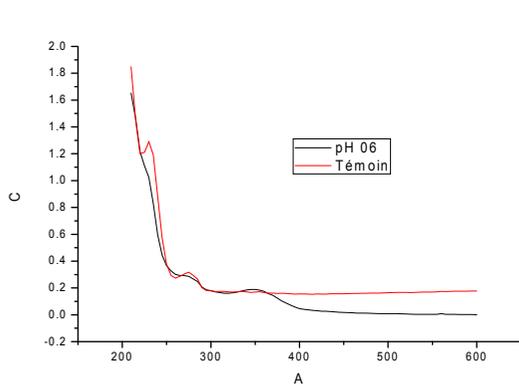
D'après les figures, (II .8) : On remarque que le taux de dégradation augmente pour des concentration de ZnO/CuO 50/50 à pH=4.

Donc pour obtenir une dégradation plus importante, il faut travailler avec semi-conducteur de concentration de ZnO/CuO à 50/50 et milieu acide PH=4

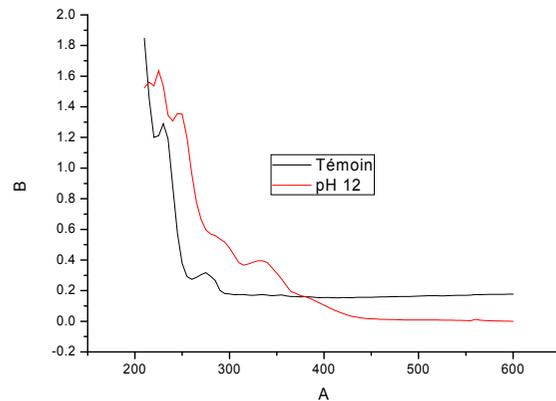
#### ❖ Cas de (ZnO/CuO) à PH basique :

Le PH de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photo dégradation de l'amoxiciline .Il peut changer la structure et affecte la réactivité du photo -catalyseur.

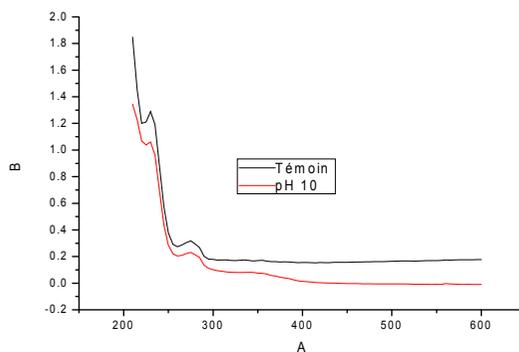
L'influence du PH sur la de dégradation de l'amoxiciline est représentée sur la **figure (III.5)**



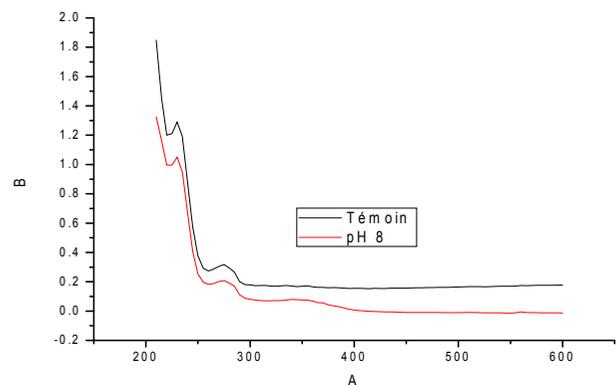
**Figure(a)**



**Figure(b)**



**Figure(c)**



**Figure(d)**

**Figure (III.5) :** Influence de PH de catalyseur ZnO/CuO sur la dégradation de l'AM

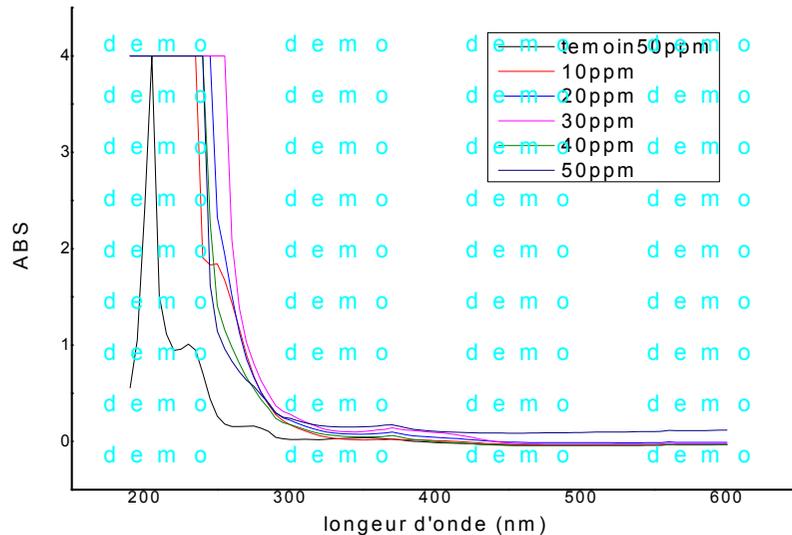
D'après la figure on remarque que :

En milieu basique PH=12, le CuO/ZnO présente une grande efficacité pour la dégradation de l'amoxiciline avec apparition d'une nouvelle bande à (350 nm), Ce ci explique la formation d'une nouvelle molécule (formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et acide minéraux).

Donc, on peut remarquer qu'une diminution du PH entraine une diminution de taux de dégradation de l'amoxiciline

### III.2.5) Influence de la concentration initiale de l'amoxiciline :

L'étude de l'influence de la concentration en amoxiciline dans la solution sur l'efficacité de la photo-catalyse, montre que ce paramètre a une grande importance sur l'élimination du polluant (**Figure III.6**).



**Figure(III.6):** Effet de la concentration initiale de l'amoxiciline sur le taux de dégradation

Les courbes de la **figure (III.6)**, l'orsque la concentration en amoxiciline est élevée  $[AM]=50$  ppm, le taux dégradation devient important et la diminution de la concentration  $[AM]=10$  ppm, le taux dégradation devient faible donc on peut dire que l'amoxiciline est dégradé par les radicaux hydroxyles ou les trous formés à la surface du semi- conducteur

Lorsque la concentration de l'amoxiciline dépasse (50 ppm) dans la solution, une partie des photons émis par la lumière solaire est interceptée par les molécules d'amoxiciline avant d'atteindre la surface du catalyseur, diminuant ainsi le nombre de photons absorbé par le catalyseur, réduisant ainsi la quantité éliminée en amoxiciline

Il est à noter que les produits intermédiaires générés par la réaction photo- catalytique de L'amoxiciline, s'adsorbent à la surface du catalyseur, diminuant ainsi le nombre de sites actifs disponibles pour l'amoxiciline.

#### A l'issu de ces travaux, nous pouvons conclure :

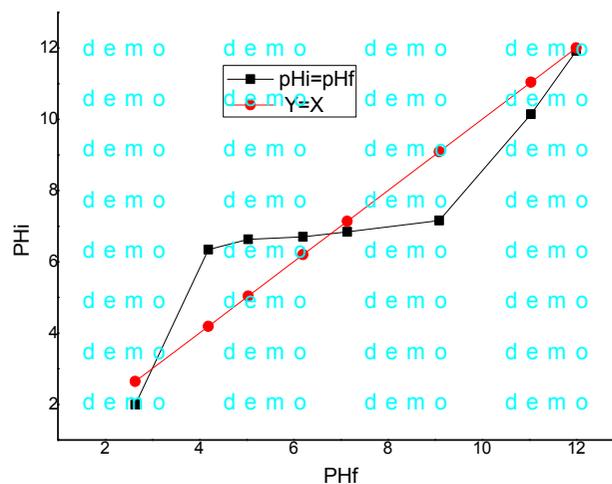
Le ZnO présente une meilleure activité photo- catalytique que le CuO et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais il présente l'inconvénient d'après la littérature d'être photo -corrosif.

### III.3.EFFET DU PH SUR L'ADSORPTION PAR L'OXYDE DE ZINC (ZnO)

#### ❖ Détermination de point de charge nulle :

Le pH joue un rôle majeur dans le phénomène d'adsorption, particulièrement quand celui ci est un semi-conducteur comme le ZnO. La forme moléculaire ou ionique de chlorure de potassium (KCl) ainsi que la charge de la surface du catalyseur jouent un grand rôle dans le phénomène d'adsorption. Ces deux états sont liés directement à la valeur du pH. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.

La **figure (III.7)** montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de chlorure de potassium par ZnO avec le pH de la solution. Le PZC de ZnO étant ; 6,7 ce comportement peut être dû au fait que la surface de semi-conducteur ZnO est chargée négativement aux  $\text{pH} > \text{PZC}$ , ce qui favorise l'adsorption cationique. Par contre, pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{PZC}$ , la surface de ZnO est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations de KCl. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente [56]



**Figure (III.7) Détermination de point de charge nulle**

L'évolution des PH initiale reportée sur la **figure( III.7)** en fonction du pH finale indique que le pH est directement à corréliser avec l'état électrique de la surface du catalyseur :

- $\text{PH} = \text{PH}_{\text{PZC}} = 6,7$  la surface est macroscopiquement neutre
- $\text{pH} > 6,7$  la surface du catalyseur est chargée négativement
- $\text{pH} < 6,7$  : la surface est chargée positivement

### III.4. DEGRADATION DE L'AMOXICILINE PAR COMPARAISON ENTRE L'HÉTÉROSYSTÈME ET L'HÉTÉROJONCTION

Le produit dégradé d'amoxiciline est séparé par HPLC au temps de la rétention 3.32, 3.33 et 3,83 min et chaque pic est caractérisé par la mesure de la surface Figure(III.8)

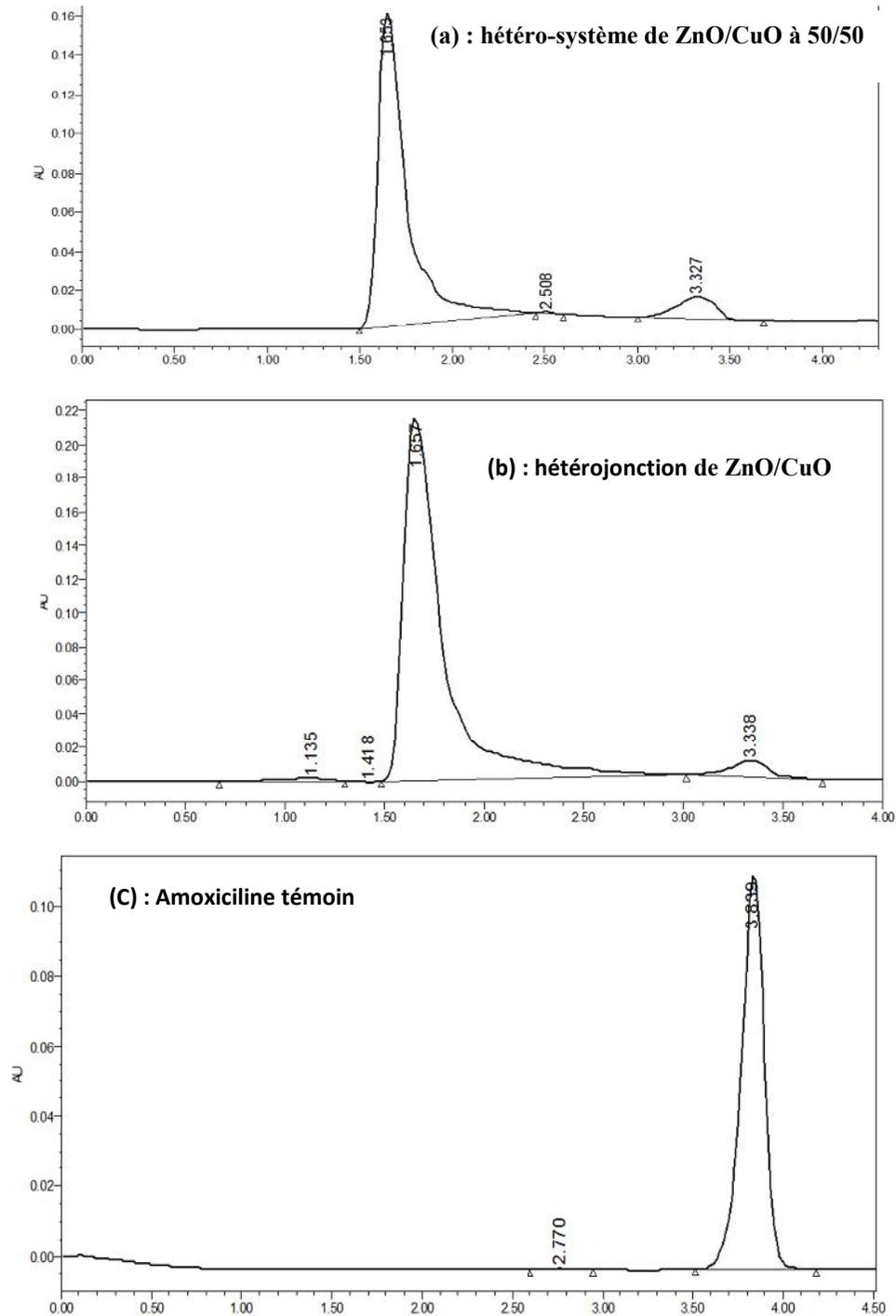


Figure III.8 : Chromatogramme de comparaison entre l'hétéro-système et l'hétérojonction

Nous avons remarqué que le temps rétention du pic est presque le même :

Pour l'hétéro-système de ZnO/CuO le temps de rétention du pic est de 3,32 mn

Pour l'hétérojonction de ZnO/CuO le temps de rétention du pic est de 3,33 mn

Pour l'amoxiciline (témoin) , le temps d'apparition du pic est de 3,83 mn

Donc le temps de rétention est presque identique.

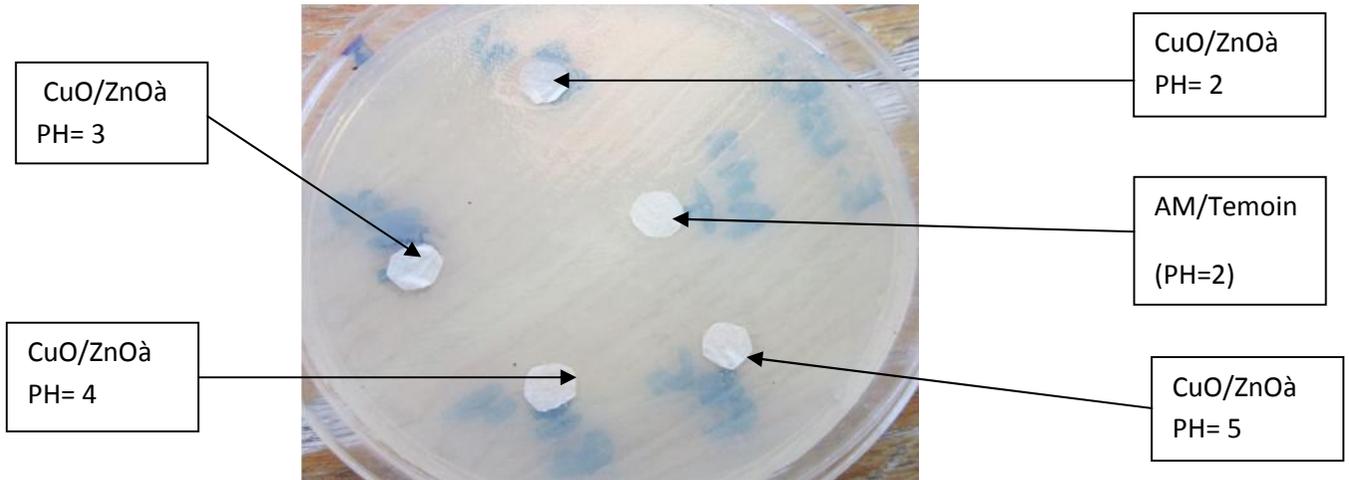
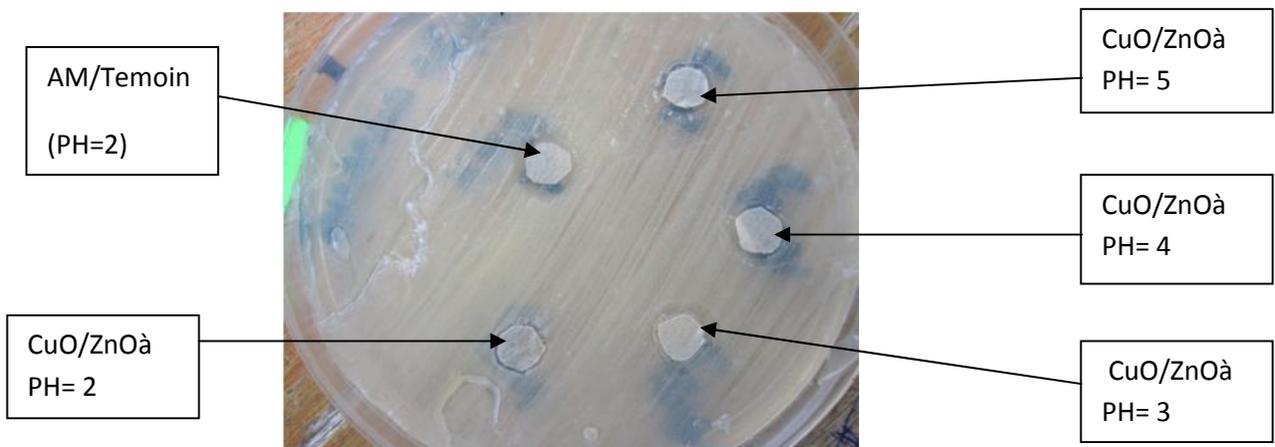
Mais les surfaces sont différentes ainsi :

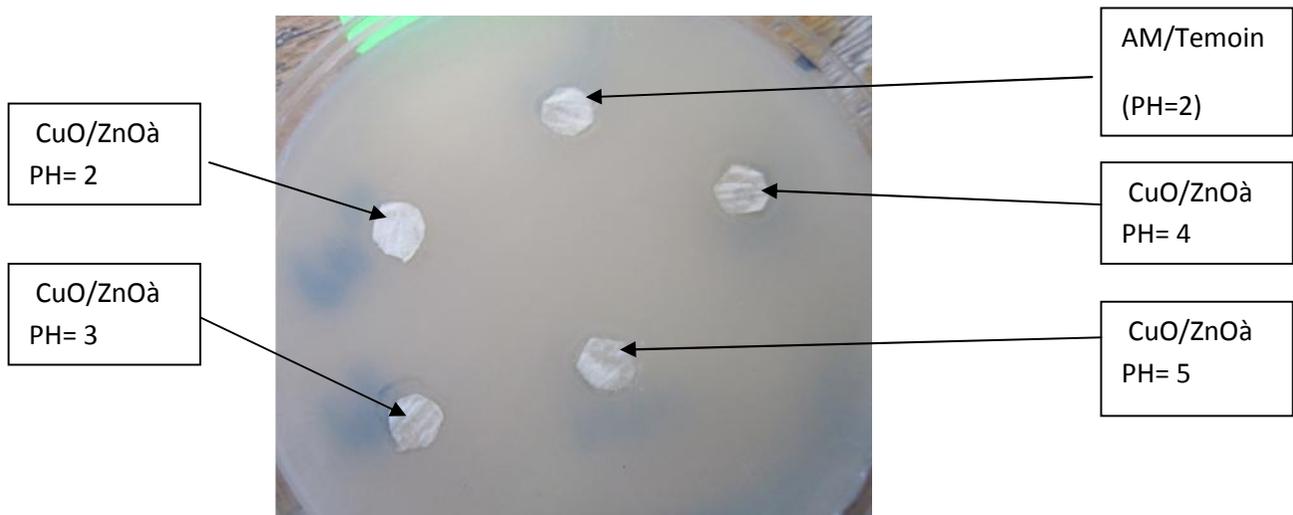
Pour ZnO/CuO (hétéro-système), le rapport est de 161255

Pour ZnO/CuO (hétérojonction), le rapport est de 137301

D'après les figures (a) et (b) on constate que plus la surface de l'amoxiciline diminue, le taux de dégradation augmente, et aussi apparition d'un deuxième pic explique le changement de structure et formation d'une nouvelle molécule.

A partir de là, on peut dire l'hétérojonction de ( ZnO/CuO ) est un catalyseur plus efficace.

**III.5. TEST MICROBIOLOGIE:****III.5.1. Résultats des Tests bactériologiques :****❖ Résultats de chaque souche ;****A / Antibiogramme de test E.COLI****Figure (III-9) :L'antibiogramme des composés (souche E. coli)****B / Antibiogramme de test staphylocoque aureus ST ;****Figure( III-10) :L'antibiogramme des composés (souche ST)**

**C / Antibiogramme de test Acineto bactér (AC) ;**

**Figure (III-11) :L'antibiogramme des composés (souche AC)**

**✚ Sensibilité aux agents antimicrobiens (méthode de diffusion en milieu gélosé)**

**➤ Le diamètre d'inhibition de chaque souche:**

L'antibiogramme consiste à chercher la sensibilité des souches vis- à -vis des antibiotiques. Les mesures des zones d'inhibitions qui présentent une sensibilité ou une résistance sont figurés aux tableaux (III.1), (III.2) et (III.3)

**Tableau (III.1)** : les mesures des zones d'inhibitions de souche **E.coli**

Echantillon	Diamètre de la zone (mm)		Catégorie
	Résistant	Sensible	
	$\leq 16$	$\geq 20$	Résistant
Amoxiciline (temoin)	6,3		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=2	9.8		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=3	7,5		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=4	6,1		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=5	6,0		Résistant

- D'après les résultats on considère que E. coli, est résistante à l'antibiotique (amoxiciline), parce que le diamètre est inférieur à 16 mm.
- La zone d'inhibition est petite à PH=5 donc on peut dire que la dégradation de l'Amoxiciline est importante.

**Tableau (III.2) : les mesures des zones d'inhibitions de souche *Staph aureus***

Echantillon	Diamètre de la zone (mm)		Catégorie
	Résistant	Sensible	
	$\leq 16$	$\geq 20$	Résistant
Amoxiciline (temoin)	9,5		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=2	6,4		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=3	8,1		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=4	7,8		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=5	6,3		Résistant

- D'après le tableau on remarque que la zone d'inhibition est petite à pH =5 donc il ya une dégradation de l'Amoxiciline.

**Tableau (III.3)** : les mesures des zones d'inhibitions de souche **Acinito bacter**

Echantillon	Diamètre de la zone (mm)		Catégorie
	Résistant	Sensible	
	$\leq 16$	$\geq 20$	Résistant
Amoxiciline (temoin)	6		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=2	6,2		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=3	6		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=4	6,5		Résistant
AM+ (ZnO/CuO à 50/50) PH=5	6		Résistant

**Conclusion:**

- D'après les résultats on remarque que la résistance est importante avec la souche de acinito bacter par ce que le diamètre du disque est égale au diamètre d'inhibition.

### II.3. CARACTERISATION MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

#### ❖ Microscopie à Balayage de ZnO :

La Figure (II.1) montre une image MEB obtenue à partir de la couche mince fabriquée par sol gel. Elle présente une morphologie de surface homogène composée de cristallites de forme hexagonale. Cette surface morphologique est parsemée de grains de tailles variées.

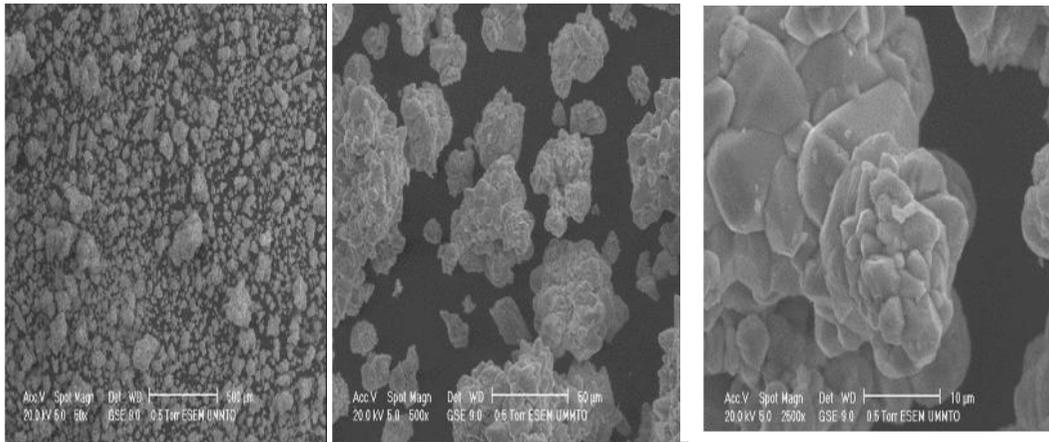


Figure (II .1) : Image MEB du ZnO

On remarque que ZnO comme uniformément les états et une poussé perpendiculaire du ZnO jusqu'a ce que l'identification hexagonale des facettes est obtenue.

#### ❖ Microscopie à Balayage de CuO :

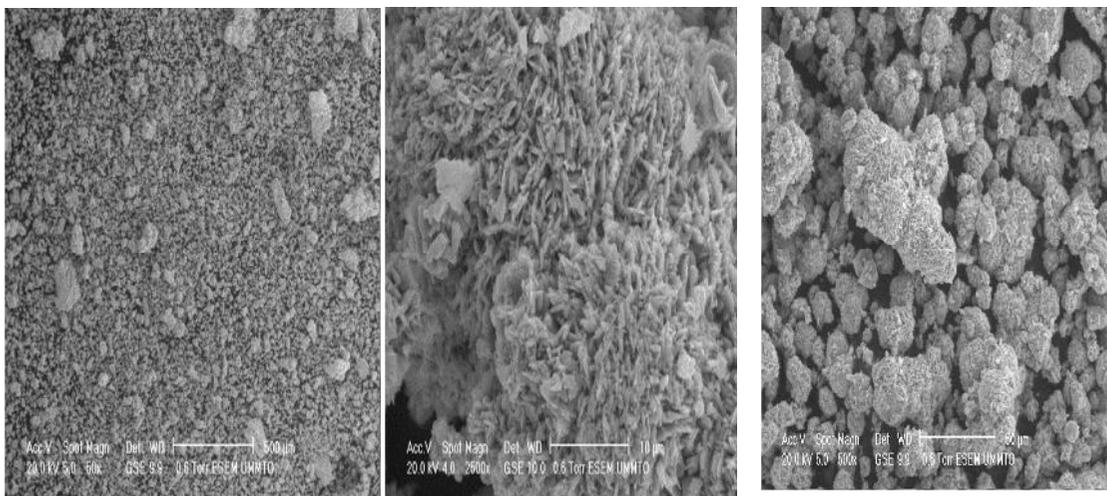
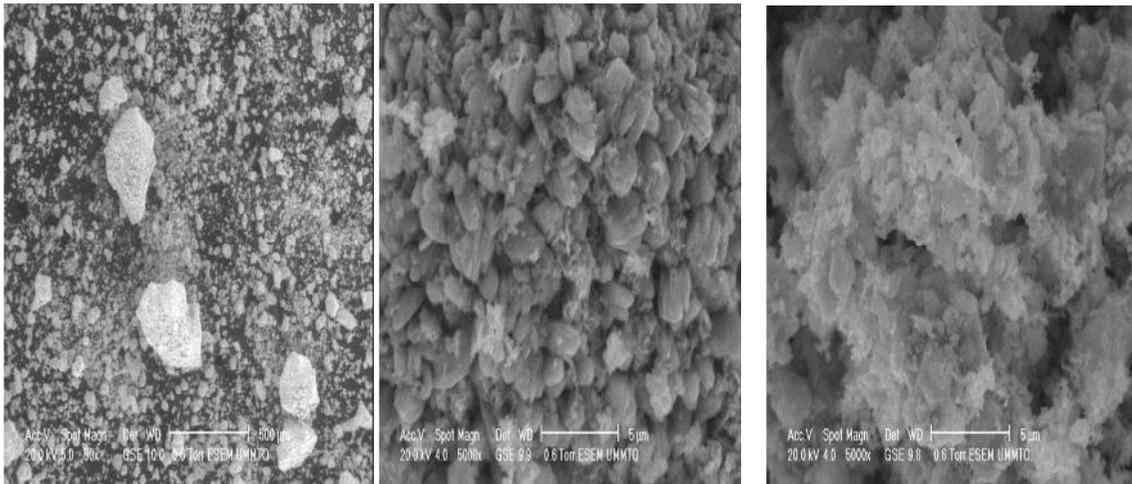


Figure (II .2) : Image MEB du CuO

La figure (II.2) montre une agglomération de nanoparticules clairement observée et qui montre une distribution uniforme de la taille des particules et un diamètre moyen homogène de nanoparticules.

On peut facilement remarquer l'étendu de la poussée de l'arrangement sphérique, le diamètre entre ces sphères est variables.

❖ **Microscopie à Balayage de l'hétérojonction de ZnO/CuO :**



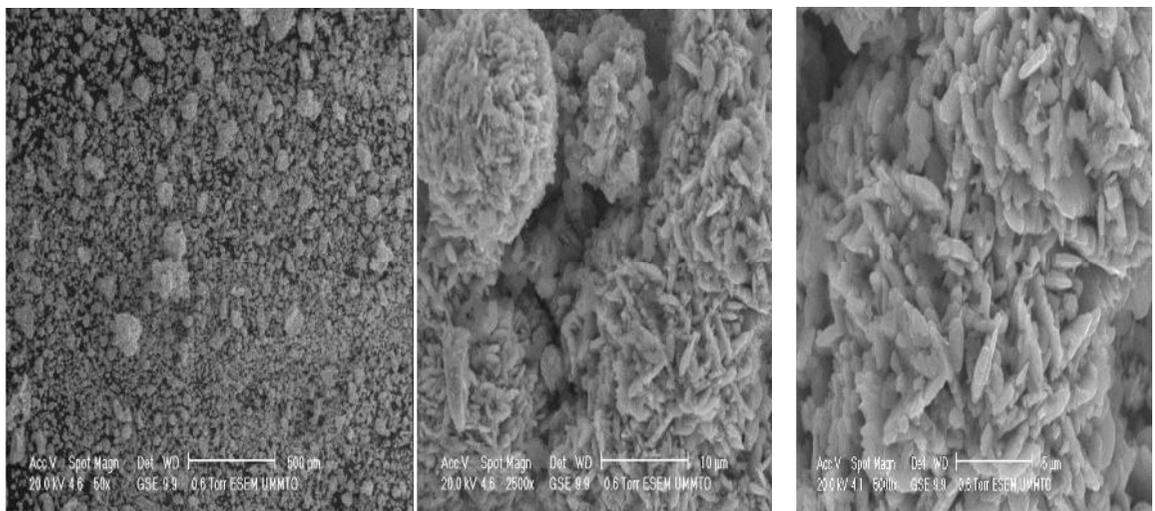
**Figure (II-3) : Image MEB de l'hétéro-jonction ZnO/CuO**

D'après les figure, l'oxyde de cuivre(CuO) hiérarchiquement denses a été sélectivement assemblé sur le ZnO produisant un effet de corail CuO/ZnO nano-composant.

ZnO est comme une tige pour la structure de ces nano-cordons.

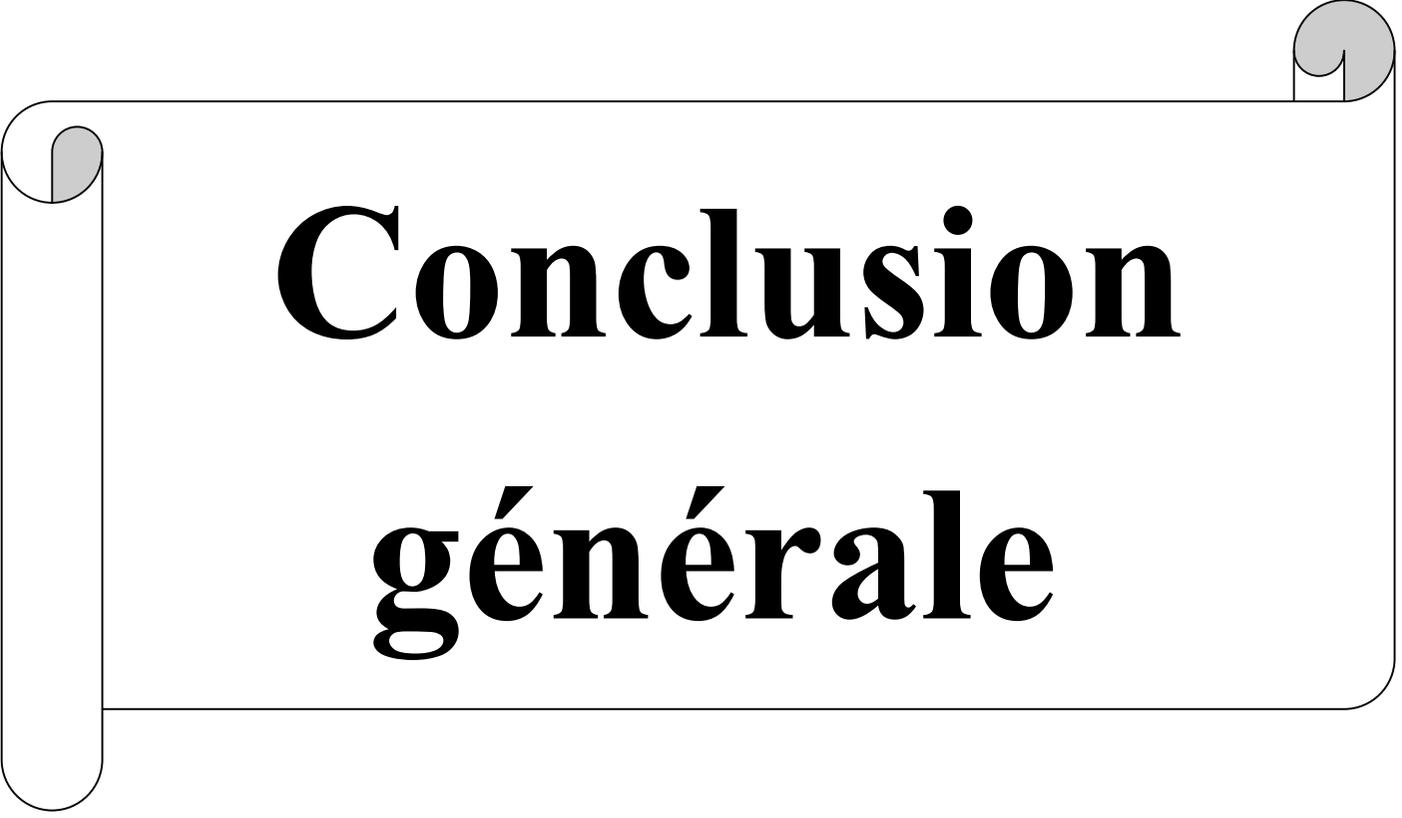
L'image de CuO/ZnO est montré en figure et le CuO a une taille plus large que le ZnO.

❖ **Microscopie à Balayage de l'hétéro- système de ZnO/CuO**



**Figure (II-4) : Image MEB de l'hétéro-système ZnO/CuO**

Sur les images, on retrouve la structure granulaire donnée par les images MEB, ainsi que les structures aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons On note également que les tailles des cristallites sont de plus en plus grandes, le CuO est assemblé avec le ZnO produisant des nano-composants de CuO/ZnO de forme hexagonale.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

La revue de la littérature montre que les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L. Les traitements conventionnels réalisés dans les stations d'épuration ne les éliminent pas complètement et ces composés sont alors rejetés dans l'environnement. Une possibilité pour limiter le rejet de ces composés par les effluents de station d'épuration, serait l'utilisation de procédés de traitement additionnels tels que les procédés d'oxydation avancés (PAOs).

Dans un premier temps, la démarche d'évaluation de l'activité phot catalytique des catalyseurs a été testée sur l'amoxiciline en mettant en œuvre l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et dioxyde de manganèse.

La dégradation phot catalytique de ce composé a été étudiée en termes de pourcentage, d'effet toxique et de biodégradabilité des intermédiaires réactionnels.

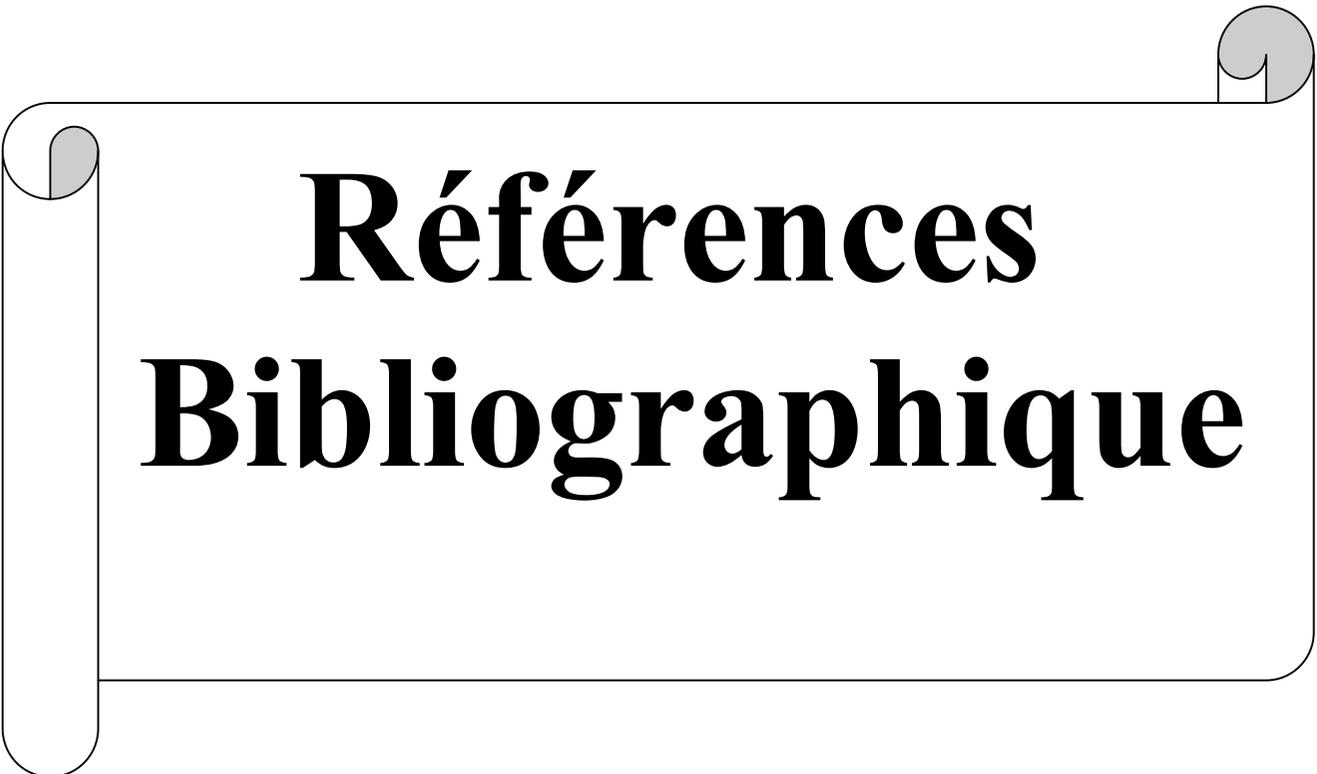
Dans un second temps, la dégradation phot catalytique de l'amoxiciline a été effectuée afin d'évaluer l'activité phot catalytique des catalyseurs. Les catalyseurs testés sont : l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et le dioxyde de manganèse.

Les résultats obtenus dans le cas de l'étude de la dégradation phot catalytique de l'amoxiciline montre que le catalyseur ZnO présente une efficacité comparable à celle du Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce catalyseur s'est avéré être le plus efficace des catalyseurs élaborés par sol gel et grillade pour la dégradation photocatalytique l'amoxiciline. Le catalyseur ZnO est actif vers l'UV (280nm).

Au cours du traitement phot catalytique, les résultats obtenus sont les suivants.

- Les catalyseurs ZnO présente une activité phot catalytique significative pour la dégradation de l'amoxiciline dans l'UV-visible
- Grace à la mobilité électrique élevée, et au large gap et une forte luminescence, le catalyseur ZnO présente une activité phot catalytique vers les longueurs d'onde proches du visible pour la dégradation phot catalytique de l'amoxiciline.
- L'évaluation de l'activité phot catalytique d'un catalyseur dépend du composé à dégrader. En effet pour la dégradation de l'amoxiciline, le ZnO présente une activité phot catalytique significative alors que pour la dégradation photo- catalytique du Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il présente une
- Activité phot catalytique négligeable dans les conditions de notre étude.

Par ailleurs, le fait que l'activité phot-catalytique d'un catalyseur dépende du composé à dégrader, montre la complexité de mettre en place un procédé de traitement par photo catalyse efficace pour un mélange de composés. Une solution pour optimiser L'élimination de la pollution serait la mise en œuvre de plusieurs types de photo- catalyseurs Pour le traitement utilisant la lumière solaire et très certainement le couplage du procédé de traitement phot-catalytique avec d'autres procédés de traitement

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

# **Références Bibliographique**

*Références bibliographiques*

[1] Blieffert, C., Perraud, R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: Editions DeBoek Université, Paris 2001,

[2] Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzy, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C., Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere, 36 (1998) .

[3] Jørgensen, S. E., Halling- Sørensen, B., Drugs in the environment. Chemosphere, 40 (2000).

[4] Weigel, S., Kuhlmann, J. Huhnerfuss, H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. The Science of the Total Environment, 295 (2002).

[5] Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N., Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends in Biotechnology, 23 (2005).

[6] Ashelford, K., Fry, J. C., Day, M. J., Hill, K. E., Learner, M. A., Marchesi, J. R., Perkins, C. D., Weightman, A. J., Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitats. FEMS Microbiology Ecology, 23 (1997).

[7] Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M. A., Parametric study on the effect of the ratios  $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$  and  $[H_2O_2]/ [substrate]$  on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. Journal of Environmental Science and Health Part A, 45 (2010).

[8] Oturan, M. A., Oturan, N., Lahitte, C., Trévin, S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic pollutant, pentachlorophenol. Journal of Electroanalytical Chemistry, 507 (2001).

[9] Oturan, M. A., Sirès, I., Oturan, N., Pérocheau, S., Laborde, J. L., Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. Journal of Electroanalytical Chemistry, 624 (2008a).

[10] Von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research, 37 (2003).

[11] Genopole®: «Biotechnologie et médicaments du futur » [www.genopole.fr](http://www.genopole.fr).

- [12] Vivens, Q. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg. 2002.
- [13] Koenraad, P. M., Hazeleger, W. C., Van der Laan, Beumer, R. R, Rombouts, F. M., Survey of *Campylobacter spp.* in sewage plants in the Netherlands. Food Microbiology, 10 (1994).
- [14] Schwartzbrod, J., Block, J. C., Collomb, J., Surface water *Salmonellae*: serotypes and antibiotic resistance. Arch Roum Pathol Exp Microbiol, 42 (1983).
- [15] Selvaratnam, S., Kunberger, J. D., Increased frequency of drug-resistant bacteria and fecal coliforms in an Indiana Creek adjacent to farmland amended with treated sludge. Canadian Journal of Microbiology, 50 (2004).
- [16] Junco, T. T, Martin, M. G., Toledo, L. P., Gomez, P. L., Barrasa, J. L. M., Identification and antibiotic resistance of fecal enterococci isolated from waters samples. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 203 (2001).
- [17] MacKeon, D. M., Calabrese, J. P., Bissonnette, G. K., Antibiotic resistant Gram negative bacteria in rural groundwater supplies. Water Research, 29 (1995).
- [18] Leclerc, H., Mizon, F., Eaux d'alimentation et bactéries résistantes aux antibiotiques. Incidence sur les normes. Révue d'Epidémiologie et de Santé Publique, 26 (1978).
- [19] Massa, S., Armuzzi, R., Trovatelli, F., Resistance to antibiotics in Gram negative nonfermentative bacteria isolated from natural mineral waters. Annals of Microbiology & Enzimology, 45 (1995).
- [20] Rhodes, G., Huys, G., Swings, J., McGann, P., Hiney, M., Smith, P., Pickup, R. W., Distribution of oxytetracycline resistance plasmids between aeromonads in hospital and aquaculture environments: implication of Tn 1721 in dissemination of the tetracycline resistance determinant test A. Applied & Environmental Microbiology, 66 (2000a).
- [21] Rhodes, G., Saunders, J. R., Pickup, R. W. Detection and distribution of insertion sequence 1 (IS1)-containing bacteria in the freshwater environment. FEMS Microbiology Ecology, 34 (2000b).
- [22] Sørum, H., Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin, Aarestrup F. M (ed), Washington DC, USA. American Society for Microbiology Press, 2006
- [23] Cabello, F. C., Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environmental Microbiology, 8 (2006).

- [24] Ferreira, C. S. G., Nunes, B. A., De Melo Henriques-Almeida, J. M., Guilhermino, L., Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76 (2007).
- [25] Hernando, M. D., Mercua, M., Fernandez-Alba, A. R., Barcelo, D., Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69 (2006).
- [26] Rijkers, G. T., Teunissen, A. G., Van Oosteron, R., Van Muiswinckel, W. B., The immune system of cyprinid fish: the immunosuppressive effect of the antibiotic oxytetracycline in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture*, 19 (1980).
- [27] Bruno, D. W., An investigation into oxytetracycline residues in atlantic salmon, *Salmo salar* L. *Journal of Fish Diseases*, 12 (1989).
- [28] Christensen, A. M., Ingerslev, F., Baun, A., Ecotoxicity of mixtures of antibiotics used in aquacultures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (2006).
- [29] Hartmann, A., Alder, A. C., Koller, T., Widmer, R. M., Identification of fluoroquinone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 17 (1998).
- [30] Kemper, N., Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8 (2008).
- [31] Piddock, L. J. V., Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 38 (1996).
- [32] Levy, S. B., FitzGerald, G. B., Maccone, A. B., Changes in intestinal flora of farm personnel after introduction of tetracycline-supplemented feed on a farm. *The New England Journal of Medicine*, 295 (1976).
- [33] Grave, K., Markestad, A., Bangen, M., Comparison in prescribing patterns of antibacterial drugs in salmonid farming in Norway during the periods 1980-1988 and 1989-1994. *Journal of Veterinary Pharmacology & Therapeutics*, 19 (1996).
- [34] Grave, K., Lingaas, E., Bangen, M., Ronning, M., Surveillance of the overall consumption of antibacterial drugs in humans, domestic animals and farmed fish in Norway in 1992 and 1996. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 43 (1999).
- [35] Alderman, D. J., Hastings, T. S., Antibiotic use in aquaculture: development of antibiotic resistance-potential for consumer health risks. *International Journal of Food Science*

Technology, 33 (1998)

[36] Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355(2000).

[37] Moubarek, C., Bourgeois, N., Doucet-Populaire, F., L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine. *Environnement, Risques et Santé*, 2 (2003).

[38] Smith, K. E, Besser, J. M., Hedberg, C. W., Leano, F. T., Bender, J. B., Wicklund J. H., Quinolone-resistant campylobacter jejuni infections in Minnesota, 1992-1998. *New England Journal of Medicine*, 340 (1999).

[39] Markestad, A., Grave, K., Reduction of antibacterial drug use in Norwegian fishfarming due to vaccination. *Fish Vaccinol*, 90 (1997).

[40] Lillehaug, A., Lunestad, B. T., Grave, K., Epidemiology of bacterial diseases in Norwegian aquaculture- a description based on antibiotic prescription data for the ten-year period 1991 to 2000. *Disease of Aquatic Organisms*, 13 (2003).

[41] Goldberg, R., Naylor, R., Future seascapes, fishing and fish farming. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 3 (2005).

[42] Hansen, P. K, Lunestad, B. T, Suelsen, O. B., Effects of oxytetracycline , oxolinic acid and flumequine on bacteria in an artificial fish farm sediment. *Canadian Journal of Microbiology*, 39 (1992).

[43] Igerslev, F., Torång, L., Loke, M. L., Halling-Sørensen, B., Nyholm, N., Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 44 (2001).

[44] Drillia, P., Dokianakis, S. N., Foutoulakis, M. S., Karnaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005).

[45] Loehr, R. C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York,

[46] Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., Martucci, A., Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010).

[47] Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer,

J., Wert, A. M., Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (2007).

[48] Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18 (2007).

[49] Xing, Z. P., Sun, D. Z., Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009).

[50] Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F., Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 100 (2009).

[51] Bisson, M., Dujardin, R., Rose, M., Lambre, C., Gabarda, M., Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223, 1995.

[52](Etudes cinétiques et mécanistique d'oxydation :minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX),amoxiciline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée.Mesur et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement by **Ahmed DIRANY**

[53] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* 32 (1997) .

[54] C. Anselme, E. P. Jacobs, McGraw Hill, (1996) .

[55].SARRIA MUNOZ,2003

[56] P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.

[57] [www.wikipedia.fr](http://www.wikipedia.fr)

[58] TAHIR et NASEEM RAUF, 2006; TSAI *et al.* 2007; WENG et PAN, 2007).