



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of process Engineering



Department of process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Photodégradation catalytique d'un produit pharmaceutique en présence
du catalyseur Cu-ZSM-5**

Présenté par

1- BOUBEKEUR Soumia

2- OTMANE Maroua

Soutenu le 20/06/ 2023 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	SAIDJ Merzouk	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAROUF Kheira	Pr	Université de Mostaganem
Co-rapporteur:	HALLOUI Latifa	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience afin d'achever ce modeste travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M) dirigé par Madame **NEMCHI Fadéla**, Professeure à l'université de Mostaganem. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour nous avoir accueillies au sein du laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements à Madame **MAROUF Kheira**, Professeure à l'Université de Mostaganem pour sa guidance et son soutien tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements.*

*Nous sommes honorées par la présence de **Monsieur KHELIFA Amine**, Professeur à l'université de Mostaganem, en tant que président de jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude d'avoir accepté de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations. Nous tenons à lui exprimer, également, nos vifs remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nos remerciements vont également à Monsieur **SAIDJ Merzouk**, Maître de Conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci, par ailleurs, à notre co-encadrante **HALLOUI Latifa**, doctorante à l'université de Mostaganem, pour nous avoir dirigées et orientées durant notre séjour au laboratoire pour son suivi constant et ses encouragements incessants.*

*Nous tenons aussi à remercier **Monsieur KHELIFA Mounir**, doctorant à l'Université de Mostaganem, pour son suivi constant et ses encouragements.*

Nos remerciements vont également au personnel de laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M).

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance envers nos amis et nos familles qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche.

Dédicace

*Je dédie ce travail à
À mes très chers parents Pour leur patience et leur réconfort dans Les
moments de doutes et de découragement.*

À mon frère et mes sœurs.

À mon beau-frère et ma belle sœur

À mes nièces : Dounia et Rgeya Soujain.

À mon binôme de ce mémoire : OJMANE maroua

*À toutes mes copines : Ibtissem, Yakout, Khadouje
Hayet, Soumia, Rahile, Mama, Sihem.*

À tous mes enseignants.

*À tous mes collègues Et amies pour leurs conseils et leur soutien
précieux.*

À tous ceux qui me sont chers

À tous ceux qui m'ont soutenue durant la réalisation de ce mémoire.

Soumia

Dédicace

*Je dédie ce travail à
À mes très chers parents Pour leur patience et leur réconfort dans Les
moments de doutes et de découragement.*

À mon frère et ma sœur.

À mon mari.

À mon binôme de ce mémoire : BOUBKEUR soumia.

À ma copine : Asia Ismahane .

À tous mes enseignants.

*À tous mes collègues Et amies pour leurs conseils et leur soutien
précieux.*

À tous ceux qui me sont chers.

À tous ceux qui m'ont soutenue durant la réalisation de ce mémoire.

Maroua

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
RÉFÉRENCES	3
CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES.....	4
I.1 INTRODUCTION.....	4
I.2 LA PHOTODEGRADATION.....	4
I.3 LA PHOTODEGRADATION INDIRECTE OU PHOTOCATALYSE	5
I.3.1 Photocatalyse homogène	5
I.3.2 Photocatalyse hétérogène	6
I.4 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE.....	7
I.4.1 Les avantages de la photocatalyse.....	7
I.4.2 Les inconvénients de la photocatalyse.....	7
I.5 LES ZEOLITHES	8
I.5.1 Généralité	8
I.5.2 Définition.....	8
I.5.3 Structure des zéolites.....	9
I.5.4 Les propriétés et utilisations.....	9
I.5.5 Utilisations de zéolithe dans le domaine de la catalyse.....	10
I.5.6 La zéolithe ZSM-5.....	11
I.6 CHLORAMPHENICOL	13
I.6.1 Introduction	13
I.6.2 Définition.....	14
I.6.3 Propriétés physico-chimiques.....	15
I.6.4 Utilisation du chloramphénicol	15
I.6.5 Toxicité du chloramphénicol	16
I.6.6 Méthode d'élimination	16
I.6.7 Photodégradation de Chloramphénicol	16
CONCLUSION	17
REFERENCES.....	18
CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE CHLORAMPHENICOL.....	24
II.1 INTRODUCTION.....	24
II.2.1 Courbe d'étalonnage.....	24
II.1.1 Mode opératoire.....	26
II.1.2 Effet de pH	27
II.1.3 Analyse par spectrophotométrie UV	28

II.1.4	Effet de ph sur la dégradation de CAP	31
II.1.5	Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)	32
II.2	TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN PRESENCE DE CATALYSEUR	34
II.2.1	Introduction	34
II.2.2	Photocatalyse de CAP en présence de Cu-ZSM-5	35
II.2.3	Cinétique de la dégradation	40
II.2.4	Suivi de la DCO	41
II.3	Conclusion.....	44
REFERENCES.....		45
CHAPITRE III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE CHLORAMPHÉNICOL.....		47
III.1	INTRODUCTION.....	47
III.2	METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES	47
III.2.1	Notion d'espace expérimental.....	47
III.2.2	Notion de surface de réponse	48
III.2.3	Notion de modélisation mathématique	49
III.2.4	Plan factoriel complet a 2 niveaux	50
III.2.5	Analyse statistique des resultats	52
III.2.6	Influence de chaque effet.....	52
III.2.7	Diagramme des interactions	55
III.2.8	Modélisation mathématique	56
III.3	CONCLUSION	58
Références		59
CONCLUSION GENERALE.....		60

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 : SCHEMA PRESENTANT LE PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.	7
FIGURE I.2 : ASSEMBLAGE DES TETRAEDRES SiO_4 ET AlO_4 .	9
FIGURE I.3 : REPARTITION MONDIALE DES PRINCIPALES UTILISATIONS DE ZEOLITHES SYNTHETIQUES EN 2013[27].	10
FIGURE I.4 : STRUCTURE DE LA ZEOLITHE DE TYPE STRUCTURAL MFI SELON L'AXE [010]. DANS CETTE REPRESENTATION, LES ELEMENTS T (T=SI, AL) SE TROUVENT A L'INTERSECTION DES ARETES ET LES ATOMES D'OXYGENE AU CENTRE DES ARETES.	12
FIGURE I.5 : OUVERTURE DES PORES DE LA ZEOLITHE DE TYPE MFI SELON L'AXE [100] (A), SELON	12
FIGURE I.6 : PURE CHLORAMPHENICOL	14
FIGURE I.7 : STRUCTURE DU CHLORAMPHENICOL	14
FIGURE II.1 : SPECTRE D'ABSORPTION DE CAP DANS L'UV	25
FIGURE II.2 : EVOLUTION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE [7].	25
FIGURE II.3: EVOLUTION DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CAP.	26
FIGURE II.4 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	27
FIGURE II.5 : PHOTO DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.	27
FIGURE II.6 : EFFET DU PH SUR LA DEGRADATION DU CHLORAMPHENICOL.	28
FIGURE II.7 : EVOLUTION DE L'ABSORBANCE DU CAP EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE POUR UN PH=7.	29
FIGURE II.8 : EVOLUTION DE L'ABSORBANCE DU CAP EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE POUR UN PH=4.	29
FIGURE II.9 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU CAP EN FONCTION DU TEMPS ET DU PH.	30
FIGURE II.10 : L'EVOLUTION DE $\ln([CAP]_0/[CAP])$ EN FONCTION DU TEMPS ET DU PH.	31
FIGURE II.11 : LA VARIATION DE PH EN FONCTION DE TEMPS.	32
FIGURE II.12 : BLOC CHAUFFANT UTILISE POUR LA DCO.	33
FIGURE II.13 : EVOLUTION DE LA DCO EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DU PH.	34
FIGURE II.14 : VARIATION DU TAUX DE DEGRADATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CU-ZSM-5	35
FIGURE II.15: SPECTRE D'ABSORPTION DE CAP AVANT ET APRES DEGRADATION EN PRESENCE CU-ZSM-5 POUR LES DEUX PH.	36
FIGURE II.16: EVOLUTION DU TAUX DE DEGRADATION DE CAP EN PRESENCE DE CU-ZSM-5 POUR DIFFERENT PH.	37
FIGURE II.17: SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE CAP EN PRESENCE DE CU-ZSM-5	38
FIGURE II.18 : SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE CAP EN PRESENCE DE CU-ZSM-5 POUR UN PH=4.	38
FIGURE II.19: VARIATION DU TAUX DE DEGRADATION EN FONCTION DU TEMPS ET DU PH.	39
FIGURE II.20: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU CAP POUR DEFIRENT PH EN FONCTION DU TEMPS.	39
FIGURE II.21: LA VARIATION DE PH EN FONCTION DE TEMPS.	40
FIGURE II.22: CINETIQUE D'ELIMINATION DE CAP EN PRESENCE DE CU-ZSM-5 POUR UN PH=7 ET UN PH=4.	41
FIGURE II.23: EVOLUTION DE LA DCO EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT.	42
FIGURE II.24: TAUX DE DEGRADATION EN FONCTION DU TEMPS	42
FIGURE III.1 : DOMAINE DE VARIATIONS DU FACTEUR COMPRIS ENTRE LES NIVEAUX BAS (-1) ET HAUT (+1).	48
FIGURE III.2 : POINTS EXPERIMENTAUX DISPOSES DANS LE DOMAINE D'ETUDES DEFINI PAR L'EXPERIMENTATEUR (ESPACE EXPERIMENTAL EN COULEUR BLEUE).	48
FIGURE III.3 : REPNSES ASSOCIEES AUX POINTS DU DOMAINE D'ETUDES.	49
FIGURE III.4 : INFLUENCE DE CHAQUE EFFET SUR LA REPNSE.	53
FIGURE III.5 : DIAGRAMME DE PARETO (EFFETS DE PARETO).	54
FIGURE III.6: DIAGRAMME DES INTERACTIONS.	55

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHLORAMPHENICOL [56].	15
TABLEAU II.1 : LES VALEURS DE LA DCO THEORIQUE POUR UNE CONCENTRATION REELLE POUR LES 2 PH.	33
TABLEAU III.1 : DOMAINE DES PARAMETRES ETUDIES AVEC LES NIVEAUX MINIMUMS ET MAXIMUMS.	51
TABLEAU III.2 : REPRESENTE LA MATRICE DU PLAN FACTORIEL A 2 NIVEAUX.	51
TABLEAU III.3 : ERREURS RELATIVES AU MODELE DE DEGRADATION DE CAP PAR PHOTOLYSE.	56
TABLEAU III.4 : ERREURS RELATIVES AU MODELE DE DEGRADATION DE CAP PAR PHOTO- CATALYSE.	57

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, les produits pharmaceutiques sont devenus une véritable préoccupation mondiale en raison de l'augmentation de leur production et de leur utilisation dans le monde entier. Ces produits, nommés polluants émergents, sont restés longtemps sans réglementation, ils sont continuellement déversés dans l'environnement aquatique sans aucune restriction, ce qui présente des risques potentiels pour la santé publique et l'environnement. Parmi ces produits, se trouvent les antibiotiques, qui sont souvent détectés dans les eaux naturelles, probablement pour deux raisons importantes : Premièrement, les antibiotiques sont largement utilisés en médecine humaine et vétérinaire, ainsi qu'en aquaculture, pour traiter ou prévenir les maladies causées par les bactéries. Deuxièmement, la dégradation inefficace des antibiotiques dans les stations d'épuration des eaux usées en raison de leur caractère antimicrobien qui va à l'encontre du traitement biologique. Leur présence dans les milieux aquatiques constitue, ainsi, un risque majeur pour la santé, l'hygiène, l'écosystème et l'environnement [1]. Parmi ces produits se trouve le chloramphénicol qui est l'un des antibiotiques le plus utilisé en médecine vétérinaire. La raison de cette utilisation découle de son large spectre d'activité bactériostatique notamment sur les germes Gram négatif, de son excellente diffusion tissulaire et de son coût relativement faible grâce à son obtention par synthèse [2]. Néanmoins, cet antibiotique a un effet toxique direct sur les mitochondries humaines et peut provoquer des dysfonctionnements de la moelle osseuse au cours du traitement. Cet effet se manifeste d'abord par une chute du taux d'hémoglobine lorsque le patient reçoit une dose cumulative de 20 g [3-4]. L'élimination de ce produit des eaux usées est donc très primordiale. A cet effet, plusieurs techniques ont été mises à contribution ; citons l'adsorption sur une halloysite [5], la biodégradation [6], l'électrochimie [7] la photocatalyse [8].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressées à la photodégradation de chloramphénicol en absence et en présence de catalyseur. La photodégradation fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA). Il s'agit d'un processus de transformation photochimique des molécules, qui ne demande pas de moyens coûteux et facile à mettre en œuvre. Néanmoins, en absence de catalyseur le rendement de la réaction est relativement faible d'où la nécessité de l'emploi d'un catalyseur. En effet, la catalyse permet, donc d'obtenir de meilleurs rendements, de réduire le nombre d'étapes d'un processus, de gagner du temps et de l'énergie.

Le catalyseur utilisé dans cette étude est une zéolithe, de type MFI, qui a été échangée par le cuivre. Le mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier a trait à une étude bibliographique, sur les problèmes de pollution aquatique provoqués par les produits pharmaceutiques, des considérations théoriques sur le principe de la photodégradation catalytique et son utilisation, le chloramphénicol (CAP) sa toxicité et les méthodes d'élimination et les zéolithes modifiées et leur utilisation en tant que catalyseur. Une attention particulière a été portée à la zéolithe ZSM5. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la photodégradation de chloramphénicol (CAP). Le suivi de la dégradation est rendu possible par spectrophotométrie UV/VIS et la mesure de la DCO. Les résultats trouvés permettront la détermination de la cinétique de dégradation de CAP en présence et en absence de catalyseur. Un certain nombre de paramètres ont été considérés : le pH, la concentration du polluant et la quantité de catalyseur, le temps de traitement. Le troisième chapitre, est dédié à la planification des expériences en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres expérimentaux tels que le temps de traitement, concentration ...ainsi que leur influence sur la photodégradation de chloramphénicol.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Li, W. Cheng, L. Xu, Y. Jiano, S. A. Baig, H. Chen, Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: effluents' influence to downstream water environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 6826–683.
- [2] Y. P. Laétitia épouse koudande, Faculté de Médecine et de Pharmacie de dakar, dosage du chloramphenicol parla voie microbiologique :application a la determination des concentrations plasmatiques chez le mouton, (1985).
- [3] H. D. Paris, J. S. Dumler, State of the art of diagnosis of rickettsial diseases: the use of. blood specimens for diagnosis of scrub typhus, spotted fever group rickettsiosis, and murine typhus, *Curr. Opin Infect. Dis.* 29 (5) (2016) 433-9.
- [4] A. Mirecka, Etiological agents of bacterial meningitis in adults and antibiotic susceptibility of *Streptococcus pneumoniae* isolated between 2009-2016 from patients of Regional Specialist Hospital of Dr Wł. Biegański in Łódź, *Przegl Epidemiol.* 72(3) (2018) 313-324.
- [5] M. khelifa, S. Mellouk, G. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-khelifa, A. Khelifa, methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: preparation, characterization, performance and mechanism, microporous and mesoporous materials 348 (15) (2023) 112412.
- [6] T. Zhang, Y. Yang, X. Li, Y. Jiang, X. Fan, P. Du, H. Li, N. Wang, Z. Zhou, Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound. *Environ. Technol.* 42 (2021) 571–583.
- [7] Q. Xiong, L.X. Hu, Y.S. Liu, T.T. Wang, G.G. Ying, New insight into the toxic effects of chloramphenicol and roxithromycin to algae using FTIR spectroscopy. *Aquat. Toxicol.* 207 (2019) 197–207.
- [8] R. Parthasarathy, M. Chandrika, H.C. Yashavantha Rao, S. Kamalraj, C. Jayabaskaran, A. Pugazhendhi, Molecular profiling of marine endophytic fungi from green algae: Assessment of antibacterial and anticancer activities. *Process Biochem.* 96 (2020)11–20.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.1 INTRODUCTION

La révolution industrielle a eu des effets négatifs sur l'environnement à cause de la pollution engendrée que ce soit de l'air, de l'eau ou du sol. Cette pollution a entraîné des changements dans les écosystèmes, notamment la déforestation et la diminution des ressources naturelles, qui ont eu des conséquences sur l'approvisionnement en eau potable et la production alimentaire [1]. Plusieurs substances sont mises à cause, parmi celles ci, se trouvent les produits pharmaceutiques.

Les antibiotiques font partie des produits pharmaceutiques les plus utilisés et les plus détectés. Ce sont des substances difficilement dégradables naturellement. Par conséquent, ils peuvent soit rester intacts dans les stations d'épuration biologiques, soit s'attacher aux boues activées et s'accumuler dans l'environnement après leur désorption [2-3]. Les produits pharmaceutiques, en général, sont considérés comme des polluants émergents dans les eaux usées, car ils ne sont toujours pas réglementés. A cet effet, de nombreux chercheurs se sont orientés vers la recherche de moyens afin de les éliminer.

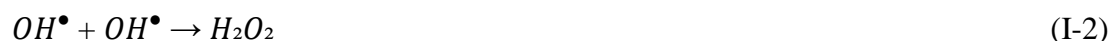
I.2 LA PHOTODEGRADATION

La photodégradation d'une substance chimique est une étape importante pour sa décomposition et son élimination du milieu aquatique. Elle consiste à décrire un processus basé sur l'absorption par le polluant organique de rayonnement lumineux entraînant sa décomposition [4,6], sa transformation voire sa disparition [6].

La photo-dégradation est l'un des procédés d'oxydation avancée (POA). Elle fait référence à un ensemble de processus d'oxydation, utilisant des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux OH^\bullet ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) [7].

Lorsque l'eau liquide est exposée à un rayonnement UV avec des longueurs d'onde supérieures à 200 nm, les phénomènes les plus probables résultant de son absorption sont la rupture homolytique des deux liaisons $O - H$ et la génération de radicaux hydroxyles (Eq. I.1) [8].

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES



La photodégradation peut se faire directement ou par l'intermédiaire de substance appelées catalyseur (indirecte).

I.3 LA PHOTODEGRADATION INDIRECTE OU PHOTOCATALYSE

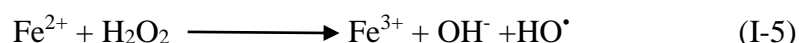
La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. C'est une technique d'oxydation fondée sur l'absorption de lumière, solaire ou ultraviolette, par un catalyseur semi-conducteur [9]. Cette dernière a lieu lorsque la molécule considérée est impossible à dégrader directement par les UV. Dans ce cas, il devient nécessaire d'utiliser un catalyseur qui sera excité par les UV pour donner des espèces très réactives [10].

Il existe deux types de photocatalyse :

- Photocatalyse homogène
- Photocatalyse hétérogène

I.3.1 Photocatalyse homogène

Dans cette situation, le catalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase. Pour améliorer l'efficacité du procédé Fenton, une exposition du système aux irradiations ultraviolettes est utilisée pour créer une nouvelle technique appelée procédé photo-Fenton. Dans cette technique, les radicaux hydroxyles peuvent provenir de plusieurs sources autres que la réaction classique de Fenton, notamment celle-ci suivante [11] :



La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H_2O_2 / UV , $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs. Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$, H_2O_2 / UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Par conséquent, les procédés de photolyse homogène nécessitent des périodes de traitement prolongées. La

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

dégradation complète de la matière organique est rarement atteinte et les sous-produits de dégradation demeurent non identifiés [12].

I.3.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une méthode de traitement de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV) etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). En réalité, le concept de photocatalyse englobe un domaine plus vaste. Il ne se limite pas à une action catalytique de la lumière, mais plutôt à l'accélération d'une photoréaction grâce à la présence d'un catalyseur. Parfois, le terme de photoréaction est remplacé par réaction photoinduite ou réaction photoactivée pour décrire ce processus [13]. Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-).

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [14]:

- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- Adsorption d'au moins d'un réactif
- Réactions en phase adsorbée
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

Pour réaliser une bonne photocatalyse, il faut un bon catalyseur. Les photocatalyseurs les plus courants sont des matériaux semi-conducteurs tels que, TiO_2 , ZnO , Bi_2WO_6 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CdS , etc. [15].

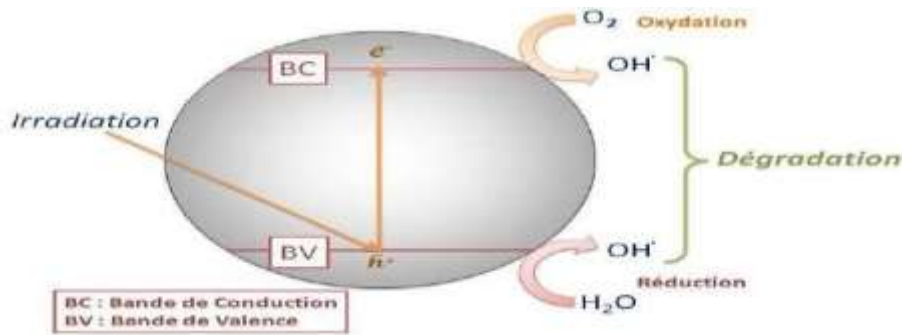


Figure I.1 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène.

I.4 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE

I.4.1 Les avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie non sélective et destructive
- Elle travaille à pression et température ambiantes
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [16].
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, économique
- Accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière
- Elle permet une minéralisation totale, produisant de l'eau, du dioxyde de carbone et d'autres espèces.

I.4.2 Les inconvénients de la photocatalyse

Parmi les inconvénients de la photocatalyse, on trouve :

- L'un des inconvénients de la photocatalyse est que son efficacité dépend de plusieurs facteurs, tels que la qualité de la lumière, la surface du matériau et la durée d'exposition [17].
- Les catalyseurs utilisés en photocatalyse peuvent avoir une sélectivité limitée, ce qui signifie qu'ils peuvent également décomposer des composés non polluants ou bénéfiques. Cela peut entraîner une perte d'efficacité ou des effets indésirables sur l'environnement.
- Les réactions de photocatalyse peuvent être relativement lentes par rapport à d'autres méthodes de purification de l'air ou de l'eau. Cela peut limiter leur

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

utilisation dans des situations où une purification rapide est nécessaire, par exemple en cas de contamination soudaine ou de situations d'urgence.

- Coûts élevés : La mise en œuvre de la photocatalyse peut nécessiter des équipements spécifiques et des installations adaptées. De plus, certains catalyseurs photocatalytiques coûteux peuvent être nécessaires pour obtenir des performances optimales. Cela peut rendre la photocatalyse plus coûteuse que d'autres méthodes de purification disponibles [18].

I.5 LES ZEOLITHES

I.5.1 Généralité

Le mot "zéolithe" vient du Grec zeô (qui signifie littéralement "je bous") et lithos ("pierre") [19], la révolution des zéolithes synthétique à commencer depuis leur découverte pour la première synthèse de la zéolithe par Saint-Claire Deville en 1862 [19].

Les zéolithes sont des substances cristallines microporeuses ayant des propriétés uniques en matière d'activité et de sélectivité. Elles sont couramment utilisées comme catalyseurs dans diverses industries chimiques telles que la pétrochimie, la chimie fine et le raffinage du pétrole [20]. Ces substances sont obtenues par cristallisation hydrothermale de gels amorphes contenant de l'aluminium, du silicium et un agent dirigeant de structure. Cette cristallisation se produit à des températures allant de 80 à 200°C et sous pression autogène. La nature de la zéolithe cristallisée dépend des paramètres de synthèse tels que la composition chimique du gel, la méthode de préparation, la température, la durée de chauffage etc[21].

I.5.2 Définition

Zéolithe nom avec lequel le minéralogiste chimiste suédois Axel Fredrik CRONSTED nomma sa découverte en 1756 [22]. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [23]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [24].

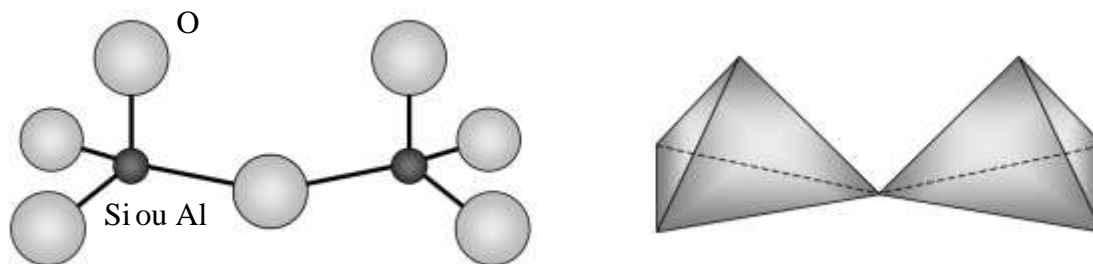
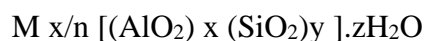


Figure I.2 : Assemblage des tétraèdres SiO₄ et AlO₄.

I.5.3 Structure des zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés dont la structure est formée par un empilement tridimensionnel (la charpente zéolithique) de tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Les atomes centraux de ces tétraèdres sont des atomes de silicium Si ou d'aluminium Al et les atomes périphériques (sommets) sont des atomes d'oxygène. L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés fenêtres ou pores. Ce sont ces canaux qui contrôlent généralement l'accès ou la diffusion de molécules étrangères dans la structure zéolithique. La formule structurale générale des zéolites est la suivante :



Où M est un cation de compensation de valence n. Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique – alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition - soit un ammonium, soit un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente. représente le nombre de molécules d'eau. Le rapport y/x étant variable selon les zéolites, il représente le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité à l'infini (règle de Lowenstein) [25].

I.5.4 Les propriétés et utilisations

Les zéolites sont des substances ayant des propriétés intéressantes en termes de résistance thermique et mécanique pour les applications industrielles. En outre, elles sont peu coûteuses à produire et leur utilisation ne présente pas de risques toxiques, sauf en cas de volatilité lorsque la substance est sous forme de poudre après synthèse. Cela explique leur utilisation

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

dans diverses applications industrielles. Les zéolithes synthétiques peuvent être classées en trois groupes distincts en fonction de ces caractéristiques (Figure I.2) [26].

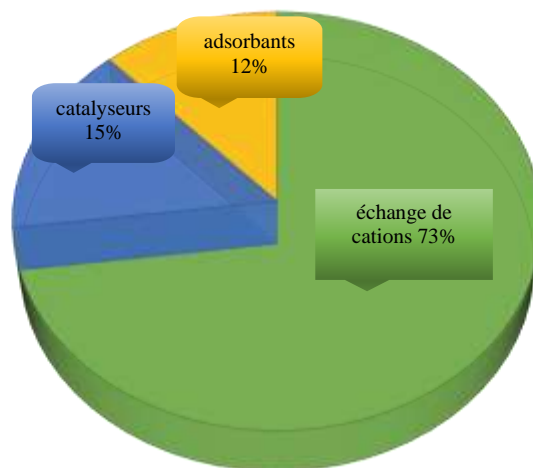


Figure I.3 : répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013[27].

Par ailleurs, les zéolithes naturelles sont utilisées dans divers secteurs industriels, représentant environ 11% du total des zéolithes utilisées dans le monde. Ces secteurs comprennent l'aquaculture, l'agriculture, l'horticulture, les produits ménagers, les matériaux de construction, la gestion des déchets radioactifs et le traitement des eaux (usées ou non)[28]. En général, les zéolithes possèdent trois principales applications, pour lesquelles leur synthèse est sollicitée et développée. Les zéolithes agissent alors en tant qu'adsorbants [28.29], catalyseurs et échangeuses d'ions [27]:

I.5.5 Utilisations de zéolithe dans le domaine de la catalyse

L'activité catalytique des zéolites serait due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation. La réaction de dismutation en phase gazeuse a lieu, généralement, entre des températures allant de 350 à 500 °C. Dans ce domaine, l'activité catalytique est optimale. La nature du cation échangé a une influence considérable sur l'activité. Selon la littérature, l'activité catalytique des catalyseurs à base de zéolithes varie

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

selon la nature de l'élément introduit comme suit : Cations de terres rares $> H^+ >$ cations divalents $>$ cations monovalents [30].

L'activité de chaque catalyseur serait, essentiellement, liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée. Le degré d'hydratation du cation introduit joue, également, un rôle important en ce qui concerne l'activité catalytique [31]. Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement [32].

I.5.6 La zéolithe ZSM-5

I.5.6.1 Présentation de la zéolithe MFI

Il existe deux nomenclatures possibles pour la zéolithe MFI (Mobil 5) Selon la composition chimique, la silicalite-1 ne contient que du silicium et de l'oxygène, elle est donc hydrophobe [33,34] et ZSM-5 (Zéolite Socony Mobil n° 5) contiennent des quantités variables d'aluminium dans leur structure, ce qui les rend hydrophiles.

La zéolithe ZSM-5 a un analogue naturel, la mutinaïte. Cette zéolithe est très utilisée dans le domaine de la pétrochimie [36].

I.5.6.2 Structure et composition de la zéolithe ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 possède une structure basée sur un arrangement de complexes tétraédriques appelés SBU 5-1. Ces groupements SBU 5-1 se regroupent pour former des unités structurales appelées pentasil. L'agencement de ces derniers conduits à la formation de couches de tétraèdres (fig. II.4) appelées Feuillet Pentasil [36,37].

La structure de type MFI présente un réseau tridimensionnel de deux types de canaux interconnectés, avec des ouvertures formées par des cycles de dix tétraèdres. Les canaux rectilignes sont alignés parallèlement à l'axe [010] et ont des ouvertures pratiquement circulaires d'environ $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}^2$ (voir figure II.5.a). Ces canaux sont perpendiculaires à des canaux sinusoïdaux (ou en zig-zag) disposés dans le plan (010). Ces derniers sont caractérisés par des ouvertures elliptiques d'environ $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}^2$ (voir figure II.5.b). L'intersection de ces deux types de canaux forme une cavité presque sphérique avec un diamètre d'environ 8 à 9 Å.

La structure cristalline de base de la zéolithe purement silicique, connue sous le nom de silicalite-1, peut être décrite dans un système orthorhombique [37, 38] ou monoclinique [39].

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

Elle subit une transition de phase vers environ 340 K. En dessous de cette température, la maille cristalline de base est monoclinique avec une symétrie de type $P21/n11$; au-dessus de cette température, elle devient orthorhombique avec une symétrie de type $Pnma$ [40]. Les paramètres de la maille cristalline varient légèrement en fonction de la nature de la maille de base, qu'elle soit monoclinique ou orthorhombique.

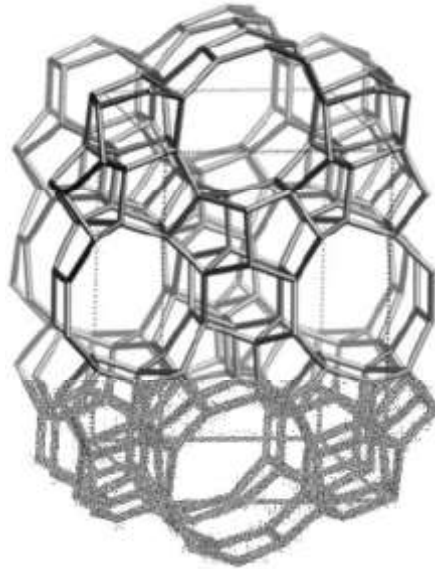


Figure I.4 : Structure de la zéolithe de type structural MFI selon l'axe $[010]$. Dans cette représentation, les éléments T ($T=Si, Al$) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

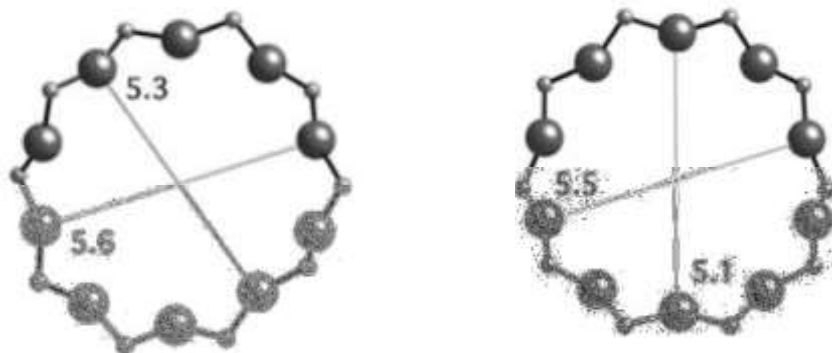
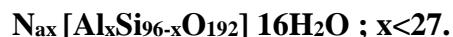


Figure I.5 : Ouverture des pores de la zéolithe de type MFI selon l'axe $[100]$ (a), selon $[010]$ (b). Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T ($T=Si, Al$).

La formule de maille de la zéolithe MFI sous forme sodique s'écrit :



I.5.6.3 Application de la ZSM-5 en catalyse

Parmi les types zéolithes existantes on a les zéolithes de type ZSM-5 (Zéolite Socony Mobil n°5) ou la zéolithe MFI (Mobil Five) trouvent de larges applications comme catalyseur et adsorbant dans l'industrie pétrolière et pétrochimique telles que (les réactions d'alkylations [41], de craquages [42, 43], d'hydrocraquages [44] .

Par ailleurs, plusieurs recherches récentes ont été menées sur la ZSM-5 échangée, et nous pouvons mentionner quelques exemples parmi les plus récents.

- La zéolithe ZSM-5 échangée au cuivre (Cu-ZSM-5) permet l'oxydation du méthane en méthanol avec un taux de 97% [46].
- Seung et coll [46] ont réussi la déshydroaromatisation du méthane en benzène en utilisant le Mo / H-ZSM-5 avec 5% de Mo en poids avec régénération du catalyseur.
- Gangjing et coll [47] de leur part, ont utilisé le Co / H-ZSM-5 dans la réaction d'hydrodésoxygénation catalytique de l'acide stéarique (SA). L'activité catalytique a été environ 16 fois plus élevée que le catalyseur de référence.

I.6 CHLORAMPHENICOL

I.6.1 Introduction

Le chloramphénicol est un antibiotique découvert en 1947 à partir de *Streptomyces Venezuela* et introduit pour le traitement en 1948. Il a longtemps été l'antibiotique de choix contre les bactéries à l'origine de nombreuses maladies : méningite, salmonellose, fièvre typhoïde, abcès cérébraux, etc. Certaines de ces bactéries ont développé des résistances [48-49]. Cependant, en raison d'une utilisation irrationnelle et d'une élimination inappropriée, des CAP ont été détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable, ce qui a inévitablement mis en danger la santé humaine [50]. Plusieurs méthodes a été appliquées pour de traitement des eau usées mais elles ne fonctionnent pas pour l'éliminer.

I.6.2 Définition

Le chloramphénicol est de la famille des aromatiques benzéniques et de structure chimique simple qui répond la formule brute $C_{11} H_{12} O_5 N_2 Cl_2$. il a une structure relativement simple et fut le premier antibiotique à large spectre découvert. Largement utilisé en médecine humaine dans les années qui suivirent sa découverte en raison de la nature de son spectre et de son excellente diffusion dans l'organisme, cet antibiotique est actuellement réservé, compte-tenu des troubles hématologiques et des inductions de résistance qu'il peut provoquer, au traitement des infections du système nerveux central (méningites à *Haemophilus influenzae* des enfants), au traitement des abcès profonds provoqués par des germes anaérobies, et au traitement des salmonelloses en particulier de la fièvre typhoïde [51].

En médecine vétérinaire, le chloramphénicol a un large spectre d'activité, étant particulièrement efficace contre les salmonelles, les rickettsies, les mycoplasmes, les chlamydias, les pasteurelles et les coliformes. Son coût modeste fait de lui un antibiotique largement utilisé, comme en témoignent de nombreuses spécialités pharmaceutiques [52,53].

Les caractéristiques chimiques du CAP sont assurées par le groupement nitro (NO_2) en position para du cycle benzoïque, ainsi que par la chaîne dérivée de l'acide dichloroacétique, qui est directement responsable de son activité antimicrobienne [54-56].

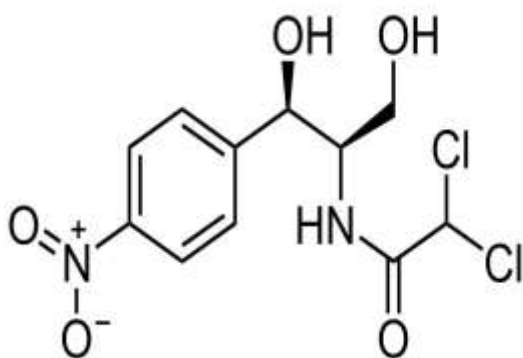


Figure I.7 : Structure du chloramphénicol



Figure I.6 : Pure chloramphénicol

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.6.3 Propriétés physico-chimiques

Le chloramphénicol est parmi les produits pharmaceutiques les plus utilisés, ses propriétés physico chimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Chloramphénicol [56].

Name	Chloramphénicol
Formule brute	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$
Nom commercial	Alficetyn, Amphicol, Biomicin, Chlornitromycin, Chloromycetin, Fenicol, Phenicol, Medicom, Nevimycin, Vernacetin, Veticol [56]
IUPAC nom	2,2-dichloro-N-[(1R,2R)-1,3-dihydroxy-1-(4nitrophenyl)propan-2-yl]acetamide
Masse molaire (g/mol)	323,13
Solubilité (mg/L), 25°C	2500
LogK	1,14
pKa	5,5
Numéro CAS	56-75-7

I.6.4 Utilisation du chloramphénicol

Le Chloramphénicol (CAP) est un médicament intéressant est due à son activité contre Salmonella. Il est en outre efficace contre un grand nombre d'agent infectieux à Haemophilus, Bordetella, Brucella et Rickettsia. Le CAP peut être se faire soit par voie orale soit par voie parentérale.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

Le Chloramphénicol est préférable au traitement des maladies concernant les bactéries gram-positives, gram-négatives et anaérobies chez l'homme et les animaux [57].

I.6.5 Toxicité du chloramphénicol

Le Chloramphénicol (CAP) est efficace comme antibiotique, il peut provoquer des effets secondaires graves, surtout lorsqu'il est utilisé à fortes doses ou pendant une longue période, ces effets secondaires comprennent la suppression de la moelle osseuse, qui peut entraîner une anémie et d'autres troubles sanguins, ainsi que des lésions hépatiques et rénales.

Un antibiotique qui aurait été détecté à un niveau de concentration significatif de 28 mg/L dans les approvisionnements en eau urbains. Ce qui va engendrer une contamination de l'ensemble des milieux aquatiques, y compris le milieu marin et les sédiments. La raison pour laquelle, il a été interdit par certains pays. Cependant, il est toujours utilisé illégalement en raison de ses avantages tels que sa disponibilité facile et son faible coût [58].

I.6.6 Méthode d'élimination

Une meilleure compréhension du devenir de ces composés dans les rivières environnementales une évaluation des risques des micropolluants, y compris la dissipation dans la phase aqueuse et sédimentaire. Les constantes de taux d'atténuation spécifiques à un composé dans un cours d'eau, telles que la biodégradation, l'adsorption dans les sédiments ou les particules en suspension ou en volatilisation, sont souvent conclues d'expériences en laboratoires dans des conditions contrôlées [59-60].

En général, ces méthodes d'élimination ne sont pas ou peu efficaces pour une concentration si élevée d'antibiotiques, donc un prétraitement (pour améliorer la biodégradabilité des eaux usées) ou une étape de post-traitement doit être utilisée pour minimiser efficacement le rejet d'antibiotiques dans l'environnement [61]. Les procédés d'oxydation avancés (AOP), parmi lesquels les ultraviolets combinés à H_2O_2 (UV/H_2O_2), le photo-Fenton et la photocatalyse en présence de O_2 , ont été largement étudiés pour l'élimination des contaminants récalcitrants (RC) des eaux usées tels que le CAP [62].

I.6.7 Photodégradation de Chloramphénicol

Ce processus a été découvert il y a plus de cinquante ans, mais a connu un regain d'intérêt dans les années 1970 grâce aux travaux pionniers de Fujishima et Honda [63]. Depuis, un

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

certain nombre de biochimistes et de physiologistes ont été encouragés à travailler dessus, ce qui a donné lieu à un grand nombre d'études intéressantes. C'est ainsi que Shokri et al. ont étudié la photo-dégradation de CAP en utilisant des nanoparticules de TiO₂ dopées en argent dans une suspension aqueuse [64], Xiong et al. ont réalisé la photodégradation en employant un réacteur à plaque inclinée à couche mince circulaire [65]. La photocatalyse a été, également, entreprise par Chen et al. En utilisant des oxydes bimétalliques cuivre-cobalt dopés au soufre [66].

CONCLUSION

Ce chapitre traite des considérations théoriques liées à la photodégradation, LA photocatalyse et surtout la photocatalyse hétérogène. Il est également question des zéolithes leur structure et leur utilisation en tant que catalyseur. Une attention particulière a été portée à la ZSM5. Une ultime partie a été également consacrée au chloramphénicol, ses propriétés physicochimiques, son utilisation, sa toxicité et les moyens employés pour son élimination.

Pour l'étude expérimentale, nous allons essayer d'éliminer le chloramphénicol, connu sous le diminutif CAP, par un procédé d'oxydation avancée qui est la photodégradation. Cette dernière sera réalisée en absence et en présence de ZSM5 échangée par le cuivre comme catalyseur.

REFERENCES

- [1] M. Fedailaine, Photocatalyse des eaux usées par électrochimie Division bioénergie et environnement – CDER. (2017).
- [2] T. Herberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17.
- [3] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. HoltenLützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment– a review, *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.
- [4] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Appl. Catal. B. Environ*, 38 (3) (2002) 215- 225.
- [5] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Appl Catal. B. Environ*, 86 (3-4), (2009) 159-165.
- [6] M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, E. Chiellini, *Biodegradable Polymers and Plastics*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992).
- [7] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochemical Process for Water-Treatment*, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [8] C.V. Sonntag, Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview, *Radiat. Phys. Chem.* 67 (2003) 353–359.
- [9] S. Wang, H. Niu, J. Wang, T. Chen, G. Wang, Preparation and catalytic property of Pb- Zr mixed oxides for methyl phenyl carbonate disproportionation to synthesize diphenyl carbonate, *J. Alloys and Comp.* 777 (2019) 18-25.
- [10] P.M. Badot, G. Crini, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franch.e – Comté ;* (2007) 339.
- [11] H. Benbachir, *Élimination de quelques Chlorophenols par des Procédés d’Oxydation Avancée*, (2018)
- [12] K.M. Majunatha, M.V. Ramana, D. Satyanarayana, Design and evaluation of diclofenac sodium controlled drug delivery systems, *Indian J Pharm Sci*, 69 (2007) 384-389.
- [13] S.E. Chitour, *Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec complément* (1981)
- [14] W. W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc, (1992) 1-10

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

- [15] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), Thèse de doctorat, Lyon (2012).
- [16] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge - carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226
- [17] A. A. Assadi, A. Bouzaza, D. Wolbert, Photocatalyse dans le traitement de l'air, *Techniques de l'ingénieur*, (2022).
- [18] W. Halim, Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO₂ : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...), caractérisation et applications en photocatalyse, Université Hassan II-Casablanca, 15 (2021).
- [19] M. Gougazeh, J.Ch. Buhl, Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 15 (2014) 35–42.
- [20] A.Corma, Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions *instituto de tecnologia quimica, universidad politecnica de valencia*, 95 (1995) 559–614.
- [21] M. Khatamian, M. Irani, Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products, *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (2009) 187-194
- [22] E.D. Park, D. Lee, H. C. Lee Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catal. Today* 139, (4) (2009), 280-290.
- [23] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. John Wiley & Sons, New-York, (1974).
- [24] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [25] H. Habib, étude des propriétés adsorptives d'une zeolithe x modifiée chimiquement, Thèse de doctorat, université de mostaganem, (2012).
- [26] T. Hudlicky, D.A. Frey, L. Koroniak, C.D. Claeboe, L. E. Brammer, *Green Chem.* 1 (1999) 57-59
- [27] C. Bernardon. Les zéolithes comme catalyseurs "verts" pour la synthèse organique : de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique. Diss. Strasbourg, (2016).

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

- [28] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO₂ par des zeolithes X échangées par des cations bivalents. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001) 55-66.
- [29] A. Argoub, R. Ghezini, C. Bachir, B. Boukoussa, A. Khelifa, A. Bengueddach, P.G. Weidler, R. Hamacha, Synthesis of MIL-101@g-C₃N₄ nanocomposite for enhanced adsorption capacity towards CO₂. *J. Porous Mater.* 25 (2018) 199–205
- [30] A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, Gold catalysis in the reactions of 1,3-dicarbonyls with nucleophiles, *Green Chemistry*, 5 (2003) 64–67
- [31] Djeflal, Nadjiba, and Mohammed Benbouzid. Application de la zéolite préparée à partir de source naturelle pour l'élimination des polluants, (2017).
- [32] D. Nibou, S. Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce³⁺, La³⁺, UO₂²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Tl⁺ and NH⁴⁺ cations in the disproportionation reaction of toluene, *C. R. Chimie*, 13, (2010) 527–537.
- [33] F. M. Mota, C. Bouchy, E. Guillon, A. Fecant, N. Bats, J. A. Martens, IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain alkanes, *Journal of Catalysis*, 301 (2013), 20–29.
- [34] M. Hornáček, P. Hudec, A. Smiešková, T. Jakubík, *acta chimica slovacica*, 2 (2009) 31.
- [35] E. Flanigen, J. Bennett, R. Grose, J. Cohen, R. Patton, R. Kirchner. Silicalite, *Nature*, 271 (1978) 512.
- [36] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *Journal of Catalysis*, 47 (2) (1977) 249.
- [37] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature*, 272 (1978) 437.
- [38] C. S. Cundy, P. A. Cox, *microporous mesoporous mater.* 82 (2005) 1.
- [39] S.M. Csicsery, International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures, (1929 - 2022).
- [40] H.V. Koningsveld, *Acta Crystallographica, Section B: Struct. Scie*, B46 (6) (1990) 731.
- [41] M. V. Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Paris, (1984).
- [42] L. Young, S. Butter, W. Kaeding, Shape selective reactions with zeolite catalysts: III. Selectivity in xylene isomerization, toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts, *Journal of Catalysis*, 76(2) (1982), 418-432.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

- [43] J. Abbot, B. Wojciechowski, The Mechanism of Catalytic Cracking of n-alkenes on ZSM-5 Zeolite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(3) (1985), 462-469.
- [44] D.S. Lima, O.W. Perez-Lopez, Catalytic conversion of glycerol to olefins over Fe, Mo, and Nb catalysts supported on zeolite ZSM-5. *Renewable Energy*, 136 (2019), 828-836.
- [45] B.Orkin, Lube oil hydrocracking with zsm-5 zeolite, , Editor (1973): United States.
- [46] R. Armstrong, V. Peneau, N. Ritterskamp C. J. Kiely, S.H. Taylor, G. J. Hutchings, The Role of Copper Speciation in the Low Temperature Oxidative Upgrading of Short Chain Alkanes over Cu/ZSM-5 Catalysts. *ChemPhysChem*, 19(4) (2018) 469-478.
- [47] S. J. Han, S. K.Kim , A. Hwang , S. Kim , D. Hong , G. Kwak , K.Jun a, Y.T. Kim , Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts: a detailed analysis of the reaction-regeneration cycle. *Applied Catalysis B: Environmental*,241 (2019), 305-318.
- [48] G.Wu, W.Dai, Construction of Bifunctional Co/H-ZSM-5 Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Stearic Acid to Diesel-Range Alkanes. *ChemSusChem*, (2018).
- [49] M. Pedersen, V. Klausen, L.P. Olesen, Confirmation of Chloramphenicol in Tissue, Milk and Honey by GC-MS. The Danish Veterinary and Food Administration, Institute of Food Safety and Nutrition, (2003).
- [50] S. Kirkland, J. Wiley and Sons, Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2ème ed, New York, (1979).
- [51] E. Walters, K. McClellan, R.U. Halden, Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms, *Water Res*, 44 (2010) 6011–6020.
- [52] D.A.Powell, M. C.Nahata, Chloramphenicol: new perspectives on an old Drug intelligence and clinical pharmacy, 16 (1982) 295–300.
- [53] Dagnra A. Y., Akolly K., Gbadoe A., Aho K. and David M., Émergence des souches de salmonelles multirésistantes aux antibiotiques à Lomé (Togo). *Médecine et maladies infectieuses*, 37 (2007) 266–269.
- [54] Weill F. X. Salmonella : épidémiologie, typage et résistance aux antibiotiques. *Revue Francophone des Laboratoires*, 38 (2008) 38-48.
- [55] R. Willoughby, E. Sheehan, S. Mitrovich, A Global View of LC/MS. 1ère édition, Global View, Pittsburgh, (1998).
- [56] F. W. McLafferty, Tandem Mass Spectrometry, John Wiley and Sons, New York, (1983).

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

- [57] M. Shokri, A. Jodat, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Environ. Technol.* 34 (2013) 1161-1166.
- [58] L.M. Nguyen, N.T. Thao Nguyen, T.T. Thanh Nguyen, T. Thi Nguyen, D.T. Cam Nguyen, T. Van Tran Occurrence, toxicity and adsorptive removal of the chloramphenicol antibiotic in water: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 1929–1963.
- [59] Y. Zhang, P. Guo, M. Wang, Y. Wu, Y. Sun, H. Su, J. Deng, Mixture toxicity effects of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol in *Daphnia magna* under different temperatures, *Ecotoxicology* 30 (2021) 31-42.
- [60] K. Brune, P. Patrignani, New insights into the use of currently available non-steroidal anti-inflammatory drugs. *J. Pain Res.* 8 (2015) 105–118.
- [61] J. Dobor, M. Varga, J. Yao, H. Chen, G. Palkó, et G. Zárny, A new sample preparation method for determination of acidic drugs in sewage sludge applying microwave assisted solvent extraction followed by gas chromatography - mass spectrometry, *Microchem. J.* (94) 1 (2010) 36-41.
- [62] L. Rizzo, G. Lofrano, C. Gago, T. Bredneva, P. Iannece, M. Pazos, N. Krasnogorskaya, M. Carotenuto, Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid, *J. Clean. Prod.* 205 (2018) 67-7.
- [63] M. Juan Coronado, A historical introduction to photocatalysis, *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, (2013)1-4.
- [64] M. Shokri, A. Jodat, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Environ. Technol.* 34 (2013) 1161-6.
- [65] R. Xiong, X. Wei, W. Jiang, Z. Lu, Q. Tang, Y. Chen, Z. Liu, J. Kang, Y. Ye, D. Liu, Photodegradation of chloramphenicol in micro-polluted water using a circulatory thin-layer inclined plate reactor, *Chemosphere* 291, (2022) 132883.
- [66] C. Chen, L. Liu, J. Guo, L. Zhou, Y. Lan, Sulfur-doped copper-cobalt bimetallic oxides abundant Cu(I): A novel peroxymonosulfate activator for chloramphenicol degradation, *Chem. Eng. J.* 361, (2019) 1304-1316.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE CHLORAMPHENICOL

II.1 INTRODUCTION

Parmi les polluants émergents recensés comme étant des substances néfastes, se trouve le chloramphénicol (CAP). Il s'agit d'un produit pharmaceutique appartenant à la classe des antibiotiques, à large spectre d'activité contre plusieurs bactéries [1]. et un agent très efficace dans le traitement des infections oculaires superficielles et les otites externes. Il est le plus utilisé et le plus détecté dans les eaux. Cependant, il présente des effets néfastes vis-à-vis de l'être humain et les autres espèces vivantes. A cet effet, plusieurs techniques ont été mises à contribution afin de l'éliminer telles que l'adsorption sur charbon actif [2] et une hallosite modifiée chimiquement [3], la biodégradation [4], l'électrochimie [5] la photocatalyse [6]. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'éliminer le CAP par un procédé d'oxydation avancée qui est la photodégradation en présence et en absence de catalyseur. Plusieurs paramètres seront considérés tels que le pH, le temps de traitement, la quantité du catalyseur...

II.2 TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN ABSENCE DE CATALYSEUR

II.2.1 Courbe d'étalonnage

Avant d'entamer la dégradation de CAP, nous avons effectué un balayage de longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm, ce ci dans le but de déterminer la longueur d'onde caractéristique de CAP. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus. Le spectre d'absorption de CAP obtenu est représenté sur la figure

II.1

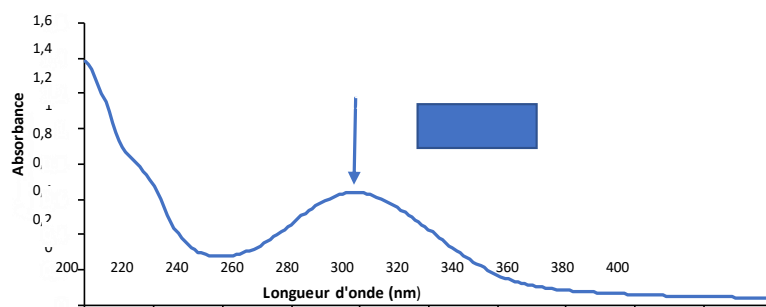
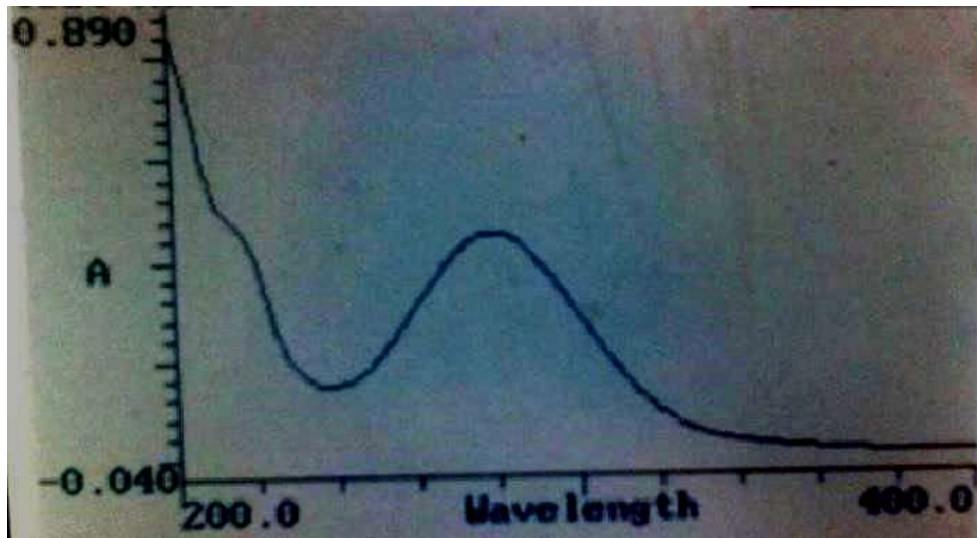


Figure II.1 : Spectre d'absorption de CAP dans l'UV



L'analyse spectrophotométrique UV de la solution de CAP a indiqué la présence d'une bande d'absorption, caractéristique du chloramphénicol à 279 nm. Le spectre (figure II.1) trouvé est similaire à celui obtenu par Yugatama et al. qui ont également observé une bande d'absorption à 278 nm (Figure II.2) [7].

Figure II.2 : Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde [7].

Dans le but de déterminer les différentes concentrations de CAP après son irradiation par les UV, nous avons, au préalable, établi une courbe d'étalonnage. Le dosage de CAP a été effectué à $\lambda = 279$ nm, en considérant des solutions étalon allant 0 et 20 mg/l. L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est représentée sur la figure II.3.

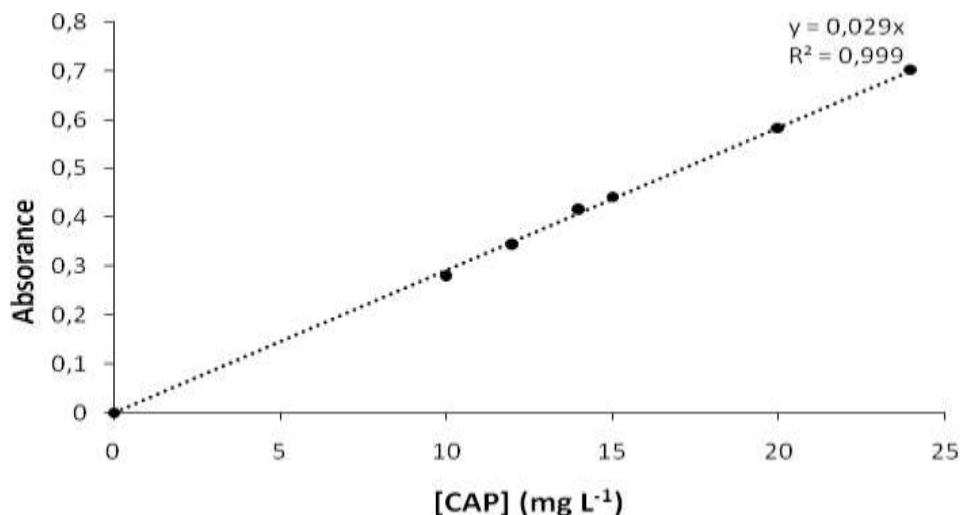


Figure II.3: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration de CAP.

L'équation de la courbe standard obtenue étant $y = 0,029x$ avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,999. Basé sur l'exigence que R^2 doit être supérieur à 0,997, on déduit que le tracé de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire jusqu'à une concentration de 25 mg/L [8].

II.1.1 Mode opératoire

Une solution de CAP à 20 mg/l, est soumise aux rayonnements UV, avec des durées de traitement allant de 1 heure jusqu'à 4 heures, pour un pH de solution égal à 5,56. Les échantillons sont, ensuite, centrifugés et filtrés avant de les analyser par spectrophotométrie UV/VIS. Le schéma du dispositif est représenté sur la figure II.4 et la photo de la chambre sur la figure II.5. La source d'irradiation lumineuse utilisée dans les traitements photochimiques est une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, Émet à une longueur d'onde de 279 nm, Le photoréacteur utilisé est un simple béccher d'une capacité de 50 ml se trouvant dans une enceinte fermée.

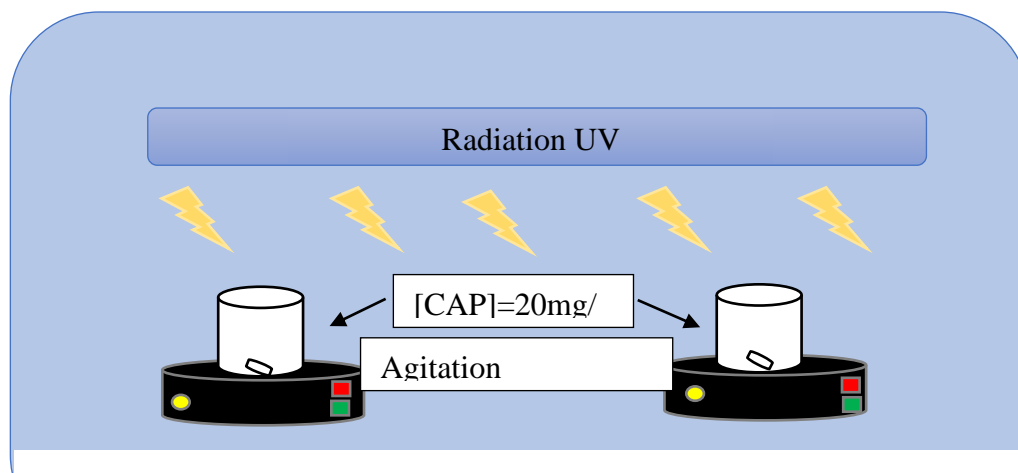


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental

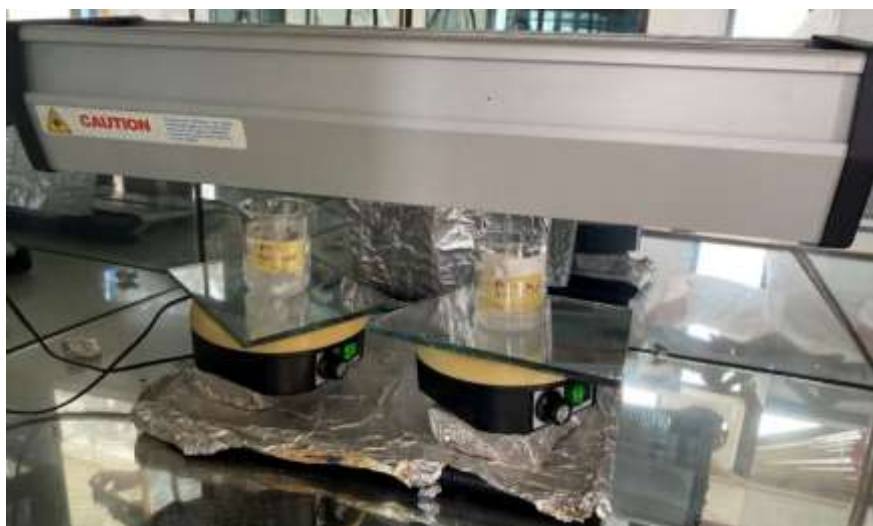


Figure II.5 : Photo du dispositif expérimental.

II.1.2 Effet de pH

La valeur du pH est l'un des facteurs les plus importants affectant la dégradation de polluants, pour cette raison nous avons varié le pH de la solution de CAP en considérant un temps de traitement de 2 heures. La figure II.6 met en évidence l'évolution du pourcentage de dégradation en fonction du pH, et pour calculer le taux de dégradation on utilise la formule suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{[CAP]_0 - [CAP]_t}{[CAP]_0} * 100 \quad (\text{II-1})$$

$[CAP]_0$: Concentration initiale du chloramphénicol (mg/L)

$[CAP]_t$: Concentration du chloramphénicol à l'instant t (mg/L)

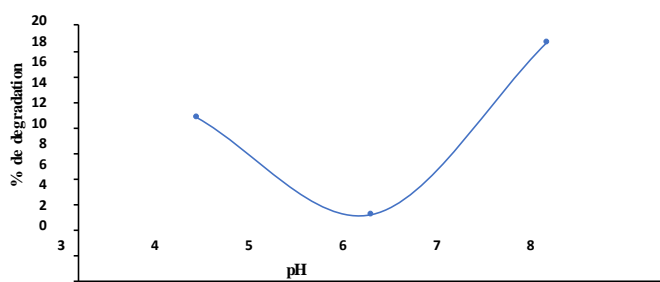


Figure II.6 : Effet du pH sur la dégradation du chloramphénicol.

Les résultats trouvés montrent que le taux de dégradation pour un pH de solution est de 5,25%, 12,79% et 18,67 % pour les pH 4 et 7, respectivement. A cet effet, pour la suite de nos travaux, nous avons considéré les pH 4 et 7.

II.1.3 Analyse par spectrophotométrie UV

Les échantillons, irradiés par la lumière UV, ont été analysés par spectrophotométrie UV/Vis. Pour cela, nous avons effectué un balayage de longueur d'onde de 200 à 400 nm et ce pour chaque temps de traitement à pH 4 et 7, Les spectre obtenus sont représentés sur les figures II.7 et II.8.

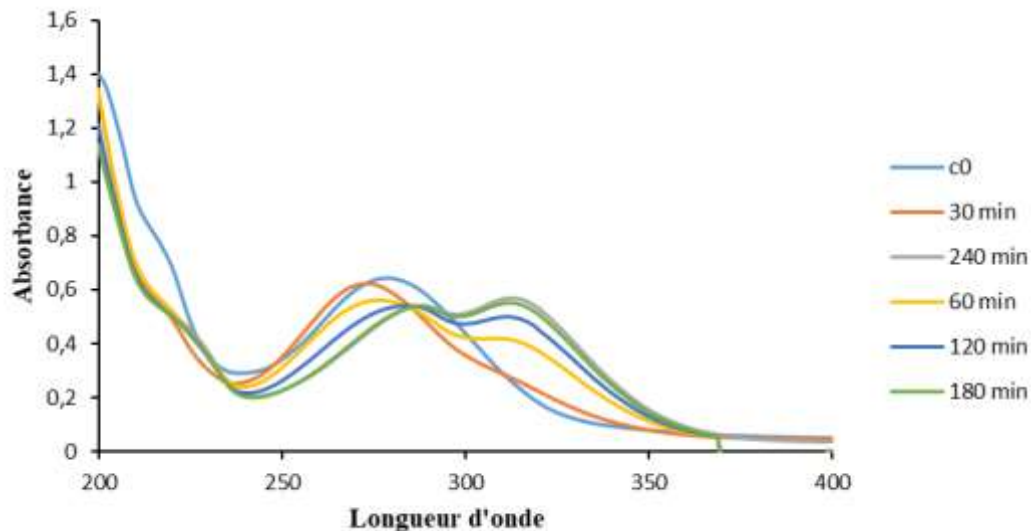


Figure II.7 : Evolution de l'absorbance du CAP en fonction de la longueur d'onde pour un pH=7.

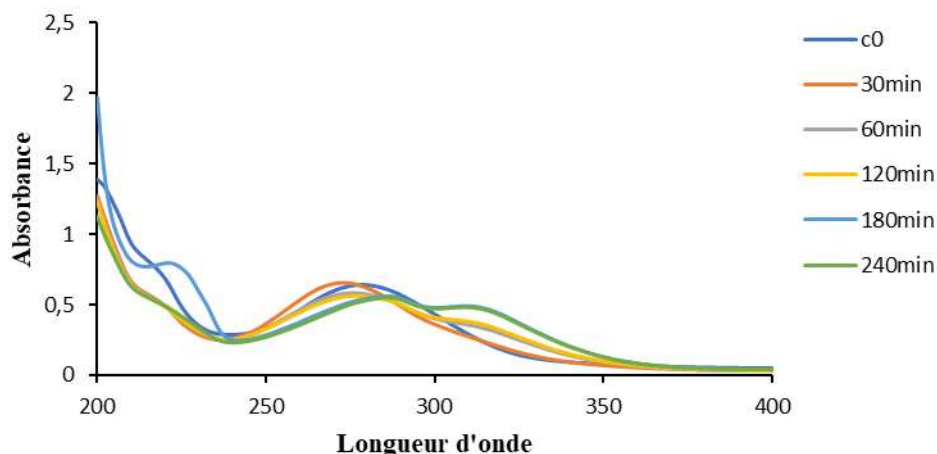


Figure II.8 : Evolution de l'absorbance du CAP en fonction de la longueur d'onde pour un pH=4.

D'après l'analyse spectrale de la photodégradation du CAP sans catalyseur et en fonction du temps d'irradiation, nous observons qu'il y a une très faible dégradation, car le taux de dégradation après un traitement de 4 heures est de 19,03% pour un pH =4 et 25,09 % pour un pH=7. Ce résultat est la conséquence d'une légère diminution de l'intensité de la bande à 279 nm. Les allures des différents balayages sont à peu près identiques.

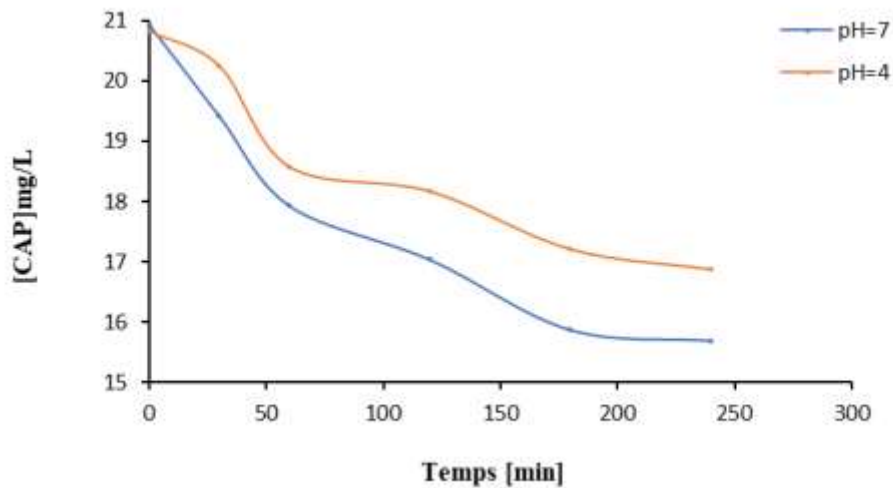


Figure II.9 : Evolution de la concentration du CAP en fonction du temps et du pH.

D'après la figure II.9, nous remarquons qu'il y a une légère diminution de la concentration avec un taux de dégradation de 25,09 % pour une durée de 240 min pour un pH=7 et 19,04 % pour le pH=4, pour la même durée.

La dégradation de CAP est due à la présence des radicaux HO^* générés lors du processus d'irradiation selon la réaction :



Pour obtenir la cinétique de disparition du CAP, nous avons tracé la variation de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps. Les résultats obtenus étaient présentés dans la figure II.10.

La vitesse de la réaction est égale à :

$$v = \frac{dC}{dt} = kC^a \quad (II-4)$$

Avec C : la concentration de CAP en mg/L

$$\text{Si } \alpha = 1, \text{ on aura } -\frac{dC}{dt} = kC \implies -\frac{dC}{C} = kdt \quad (II-5)$$

$$\ln C = kt + \ln C_0 \implies \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (II-6)$$

Dans l'ordre 1, lorsqu'on trace $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps on obtiendra une droite

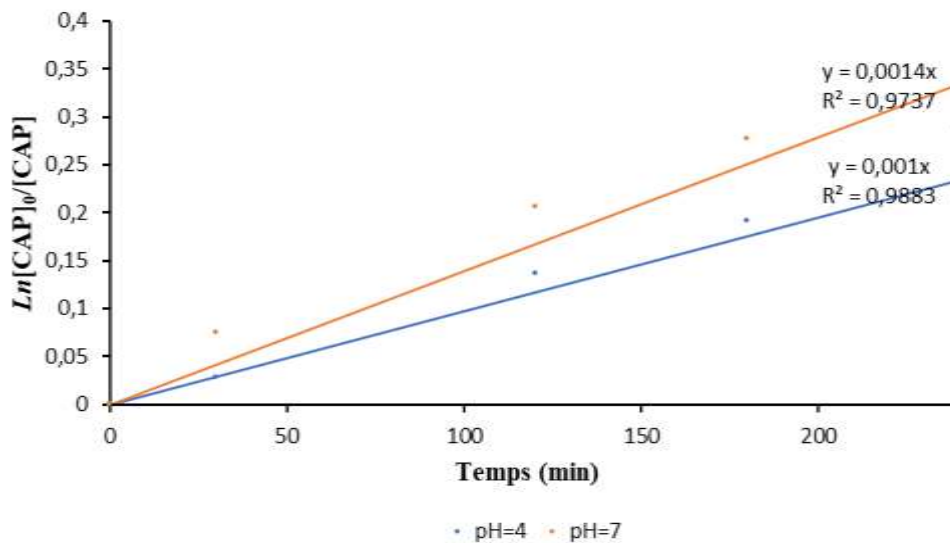


Figure II.10 : L'évolution de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps et du pH.

Le tracé de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps de traitement conduit à des droites avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,97$ et $0,98$ pour les pH 7 et 4 respectivement. Par conséquent, nous déduisons que la photodégradation de CAP est une réaction de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de $1,4 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les pH 7 et 4 respectivement. Un résultat similaire a été obtenu par Jin et al. Dans le cas de la photodégradation de CAP. Pour une concentration en CAP de $0,5 \text{ mg/L}$, la constante de vitesse trouvée par ces auteurs était de $144 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ [9].

II.1.4 Effet de ph sur la dégradation de CAP

Le suivi de la dégradation de CAP est également rendu possible par la mesure de pH des différents échantillons après chaque traitement. L'évolution du pH en fonction du temps est représentée sur la figure II.13.

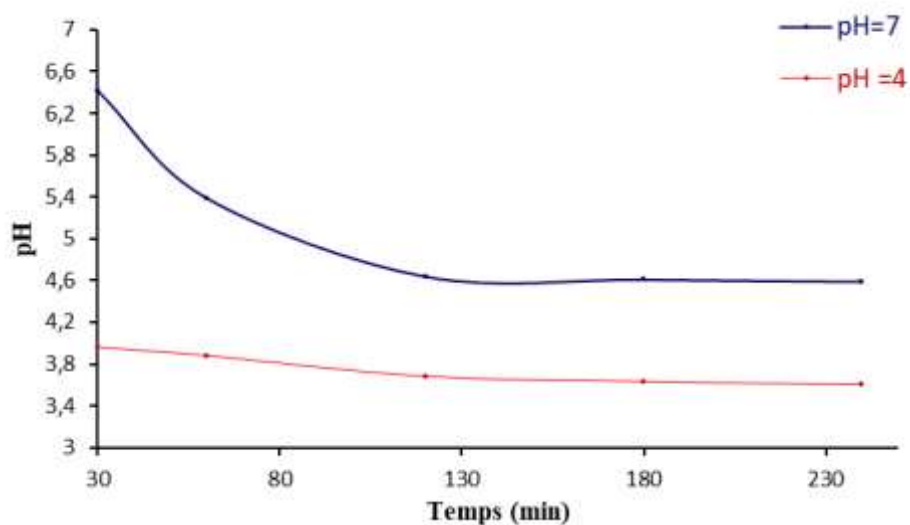


Figure II.11 : la variation de pH en fonction de temps.

La figure II.11 fait apparaître clairement la diminution du pH au fur et à mesure que le temps du traitement augmente. Cette diminution s'explique par le fait que la dégradation des composés organiques en général et le CAP en particulier conduit à l'ouverture du cycle benzénique et l'apparition des acides carboxyliques qui représentent la dernière étape dans la dégradation.

II.1.5 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est un paramètre important dans le traitement des eaux. Il indique la quantité d'oxygène disponible pour éliminer la matière organique des eaux. A cet effet, la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est effectuée sur les échantillons prélevés de la solution aqueuse du CAP. Sa valeur est calculée en fonction de la concentration de celle-ci. Sa mesure est réalisée via une oxydation avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures ($T= 150^{\circ}C$).

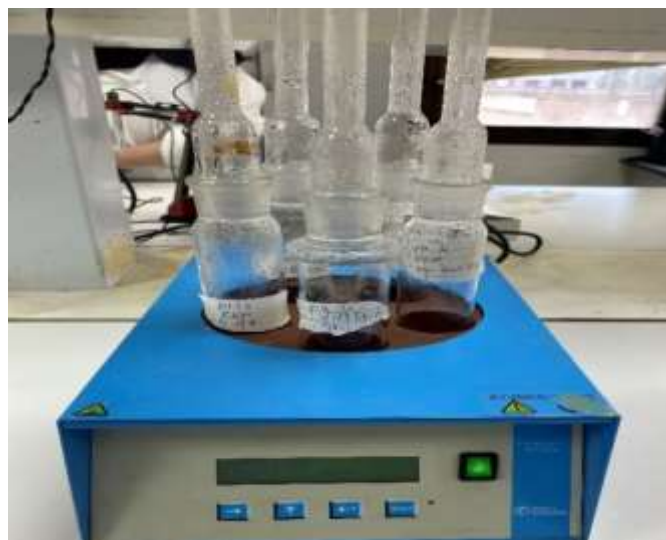
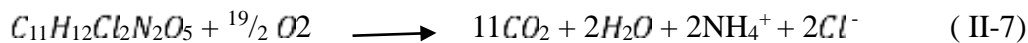
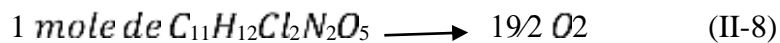


Figure II.12 : bloc chauffant utilisé pour la DCO.

En théorie, la réaction de combustion de chloramphénicol s'écrit :



Les calculs de la DCO en théorique :



$$\frac{20}{323,13} \rightarrow x \Rightarrow x = \frac{20 \times 19}{323,13 \times 2} \text{ mole} \quad (II-9)$$

Sachant que:

$$\begin{aligned} & \frac{20}{323,13} \text{ nombre de mole de chloramphénicol} \\ & 1 \text{ mole de } O_2 \rightarrow 32 \text{ g} \\ & m = \frac{20 \times 19 \times 32}{323,13 \times 2} = 18,82 \Rightarrow DCO_{thé} = 18,82 \text{ mg d}'O_2/L \end{aligned} \quad (II-10)$$

Pour une concentration de 20 mg/L, on a obtenu une DCO théorique égale à 18,8 mg d'O₂/L.

Si on considère la concentration réelle calculée d'après l'absorbance, on trouve les valeurs suivantes pour la même concentration :

Tableau II.1 : Les valeurs de la DCO théorique pour une concentration réelle pour les 2 pH.

	Abs à 279 nm	[CAP] (mg/L)	DCO _{théo} (mg d'O ₂ /L)
pH=4	0,6393	20,82	19,58
pH=7	0,6423	20,93	19,69

Suivi de la DCO en fonction du temps

Une solution de 20 mg/L de CAP a été soumise aux radiations UV en variant le temps de traitement et pour le pH 4 et 7. Les résultats sont représentés sur la figure II.13.

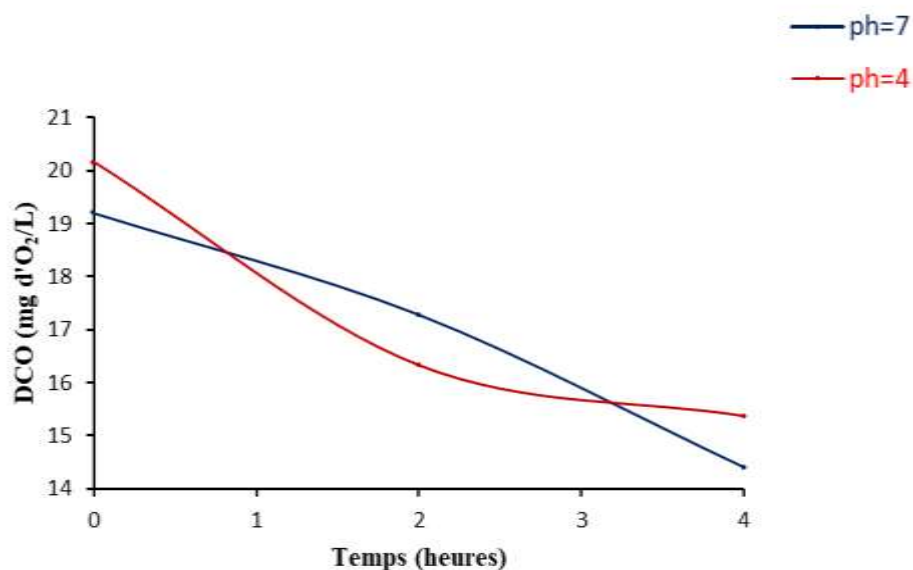


Figure II.13 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement et du pH.

Nous remarquons une légère diminution de la DCO au cours du traitement. Le taux de dégradation obtenu est de 23,48% pour une durée de 4h et un pH=7. Pour la même durée, le taux est de 15,36% pour le pH=4. Un taux de 20,7% a été trouvé par Tan et al. dans le cas de la photodégradation de 10 mg/L de CAP et ce pour une durée de 120 minutes [10]. Bien que le taux obtenu soit faible, nous déduisons que la meilleure dégradation s'effectue à pH =7. Ce résultat est conforté par ceux trouvés par plusieurs chercheurs dans le cas de la dégradation de CAP [9, 11, 12]. Etant donné que le taux de dégradation est assez faible, nous allons, donc, entreprendre le traitement de CAP en présence de catalyseur afin d'augmenter le taux et diminuer le temps d'exposition de la solution aux rayonnements UV.

II.2 TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN PRESENCE DE CATALYSEUR

II.2.1 Introduction

La photocatalyse a fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans le traitement des eaux et l'air [13-14-15]. Plusieurs matériaux à base de zéolithe ont été utilisés dans la photo-catalyse, dans notre cas nous allons utiliser le Cu-ZSM-5 comme catalyseur, ce dernier est obtenu après échange ionique de zéolithe.

La zéolithe utilisée dans cette étude est une zéolithe commerciale. Sa composition est comme suit :

Si=84,6% ; Al = 11,2% et Na= 11,08. Après échange ionique de Na par Cu, la nouvelle composition est Si=86,6% ; Al=8,6% et Cu= 3,55%. Le rapport de Si/Al étant égal à 10.

II.2.2 Photocatalyse de CAP en présence de Cu-ZSM-5

Avant d'entamer la dégradation, tous les échantillons sont laissés à l'obscurité pendant une heure afin d'établir l'équilibre d'adsorption et de désorption. La concentration restante de CAP après 1 heure est considérée comme concentration initiale pour la dégradation.

II.2.2.1 Optimisation de la quantité du catalyseur

Dans le but de déterminer la concentration massique optimale de Cu-ZSM-5, nous avons varié la quantité de ce catalyseur de 0,2 à 2 g/ L, en gardant la même concentration de CAP et pour un pH de solution. Le temps de traitement étant fixé à 2 heures, les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 20 minutes et filtrés. Le taux de dégradation (%) en fonction de la concentration de Cu-ZSM-5 est illustré sur la figure II.14.

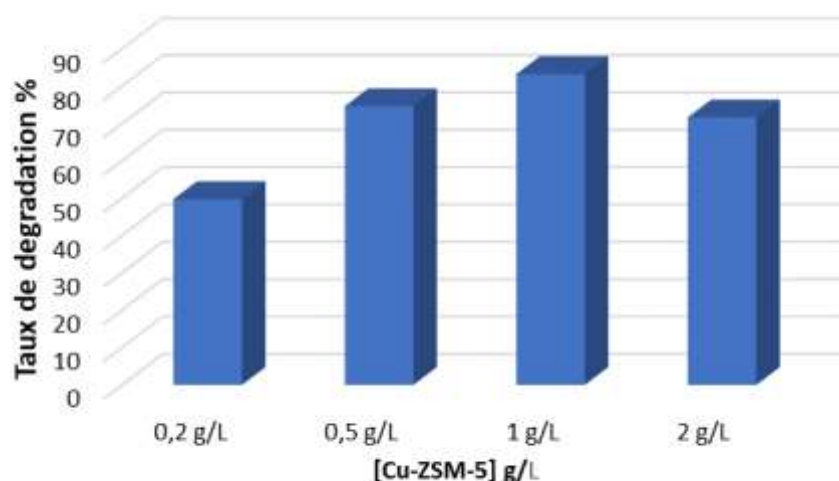


Figure II.14 : Variation du taux de dégradation en fonction de la concentration de Cu-ZSM-5

D'après les valeurs de la figure II.14, nous remarquons une augmentation du taux de dégradation au fur et à mesure que la concentration de Cu-ZSM-5 augmente jusqu'à 1g/L.

Au-delà de cette valeur, le taux diminue. Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une concentration égale à 1 g/L, correspondant à 83,25% d'élimination. Cette quantité a été également utilisée par Lofrano et al. Dans le cas de la photodégradation de CAP en présence de TiO₂ [16].

II.2.2.2 Photodégradation catalytique de CAP en présence de Cu-ZSM-5

Une solution de 20 mg/L de CAP a été soumise aux rayonnements UV en présence de 1 g/L Cu-ZSM-5 en considérant les mêmes conditions que la photolyse (concentration de CAP, pH=4 et pH=7) et ce pendant 2h. Après centrifugation et filtration, les échantillons traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis. La figure II.15 représente le spectre d'absorption de CAP avant et après dégradation en présence de Cu-ZSM-5 comme un catalyseur pour les 2 pH. Et la figure II.16 représente la variation du taux de dégradation de CAP en présence de Cu-ZSM-5 pour différent pH.

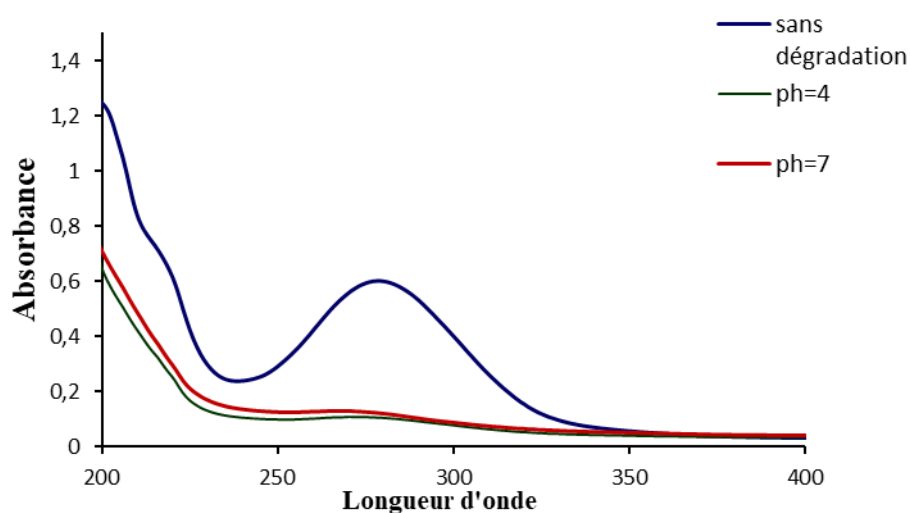


Figure II.15: Spectre d'absorption de CAP avant et après dégradation en présence Cu-ZSM-5 pour les deux pH.

D'après la figure II.15, nous remarquons une nette diminution de la bande caractéristique de CAP quelque soit le pH. Cette observation montre que la dégradation de CAP en présence de Cu-ZSM-5 est très rapide. Pour confirmer ce résultat, nous avons calculé le taux de dégradation dont les valeurs sont représenté sur la figure II.15.

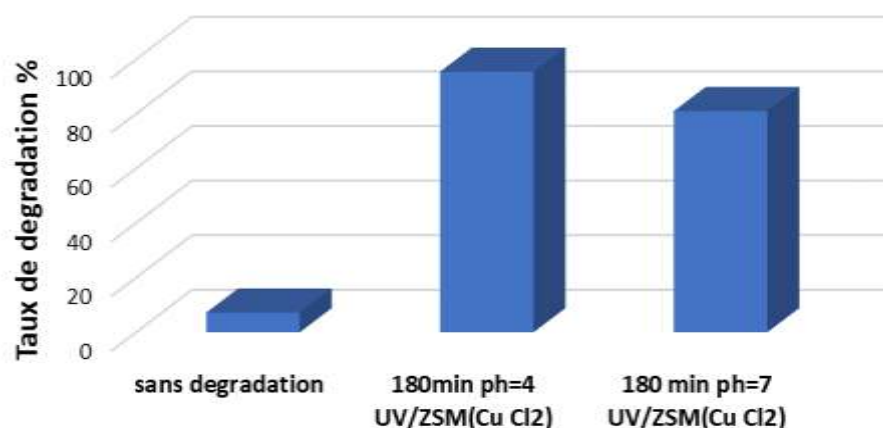


Figure II.16: Evolution du taux de dégradation de CAP en présence de Cu-ZSM-5 pour différent pH.

Nous constatons que le taux de dégradation catalytique a augmenté par rapport à celui de la photolyse. Pour un pH égal à 4, nous avons obtenu un taux de dégradation de 95,37% contre 80,96% pour le pH égal à 7. Ce résultat montre l'efficacité de Cu-ZSM-5 en tant que catalyseur.

II.2.2.3 Analyse par spectrophotométrie UV

La dégradation catalytique de CAP a été rendue possible par un suivi par spectrophotométrie UV. Les figures II.17 et II.18 représentent l'analyse par spectrophotométrie UV/Vis des échantillons irradiés en présence de Cu-ZSM-5 en fonction du temps et du pH.

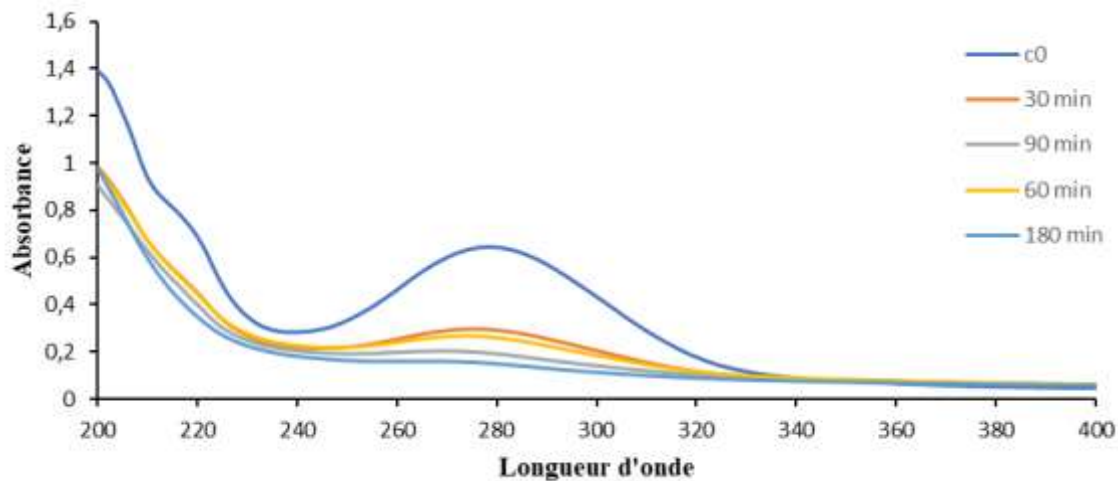


Figure II.17: Spectre d'absorption UV-Visible de CAP en présence de Cu-ZSM-5 Pour un pH=7.

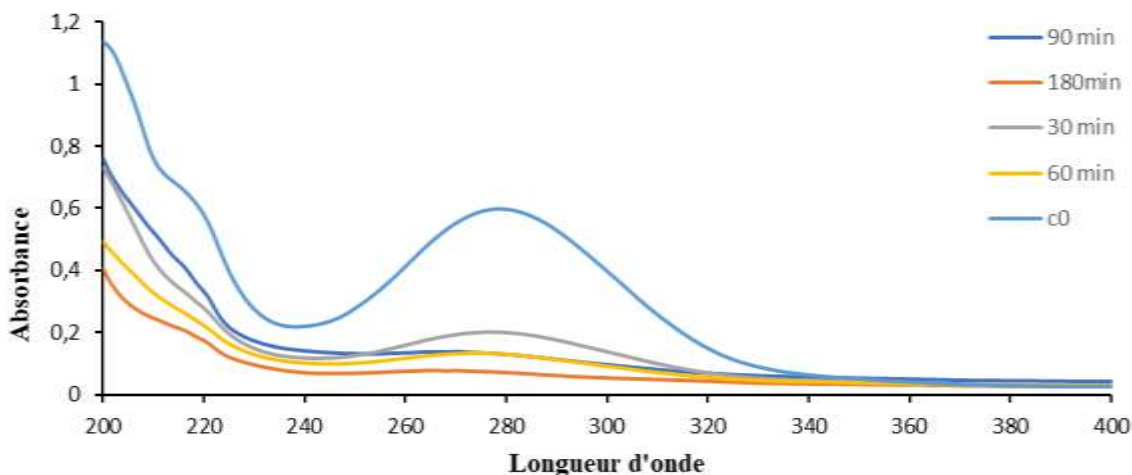


Figure II.18 : Spectre d'absorption UV-Visible de CAP en présence de Cu-ZSM-5 pour un pH=4.

Quel que soit le pH, nous remarquons une diminution de la bande caractéristique de CAP en fonction du temps de traitement. Cette diminution est beaucoup plus importante dans le cas de traitement de la solution à pH 4 que 7. La détermination de la concentration en fonction du temps a permis de calculer les différents taux de dégradation pour les 2 pH. L'évolution du taux de dégradation de CAP en présence d'un catalyseur est illustrée sur la figure II. 19

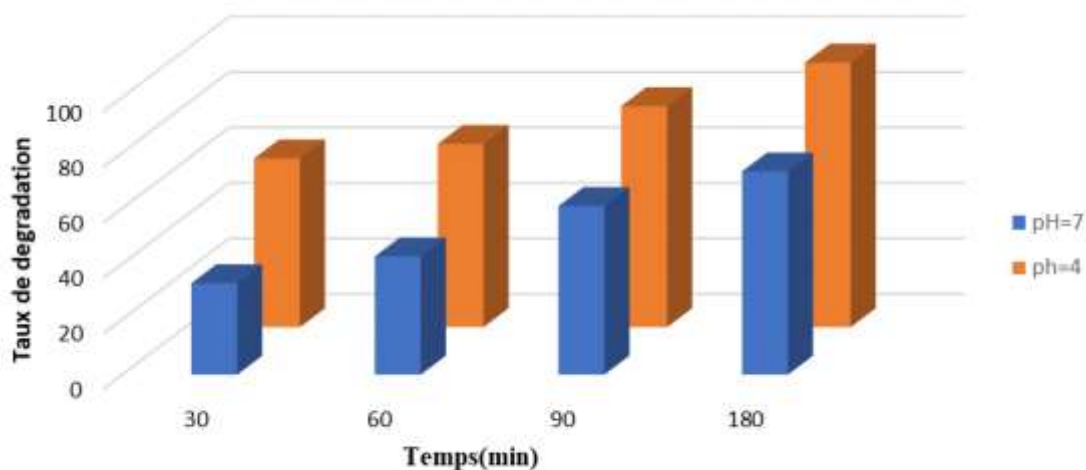


Figure II.19: Variation du taux de dégradation en fonction du temps et du pH.

Le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation du temps pour les deux pH. Ce résultat montre que la présence de Cu-ZSM-5 améliore nettement la dégradation du chloramphénicol.

II.2.2.4 Cinétique de la photocatalyse

L'évolution de la concentration de CAP en fonction du temps et du pH est représentée sur la figure II.20.

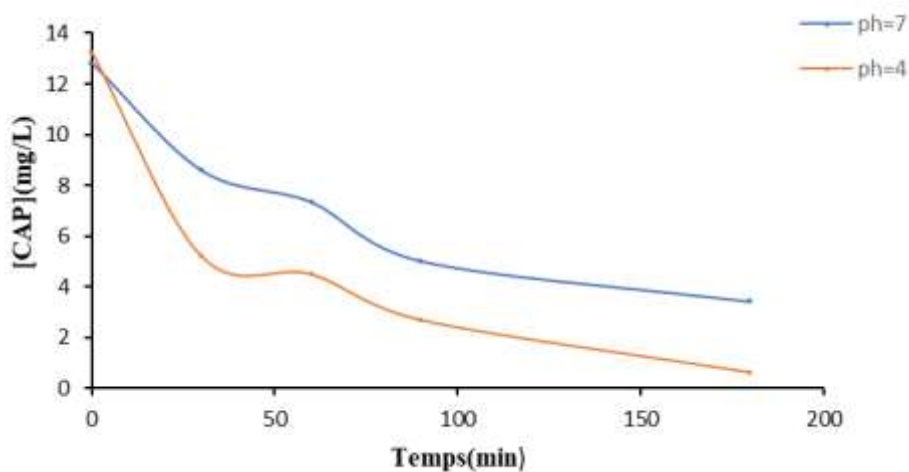


Figure II.20: Evolution de la concentration du CAP pour différent pH en fonction du temps.

Nous avons noté une amélioration de la dégradation par rapport au traitement en absence de catalyseur. Pour un pH de 4, la concentration a diminué de 13,31 jusqu'à 0,61 et de 12,8 jusqu'à 2,4 pour pH = 7 et ce pour une durée de 180 minutes. La dégradation catalytique de CAP est favorisée par le milieu acide.

II.2.2.5 Suivi du pH

Après chaque traitement, une mesure de pH est effectuée. La variation de pH en fonction du temps est représentée sur la figure II.21.

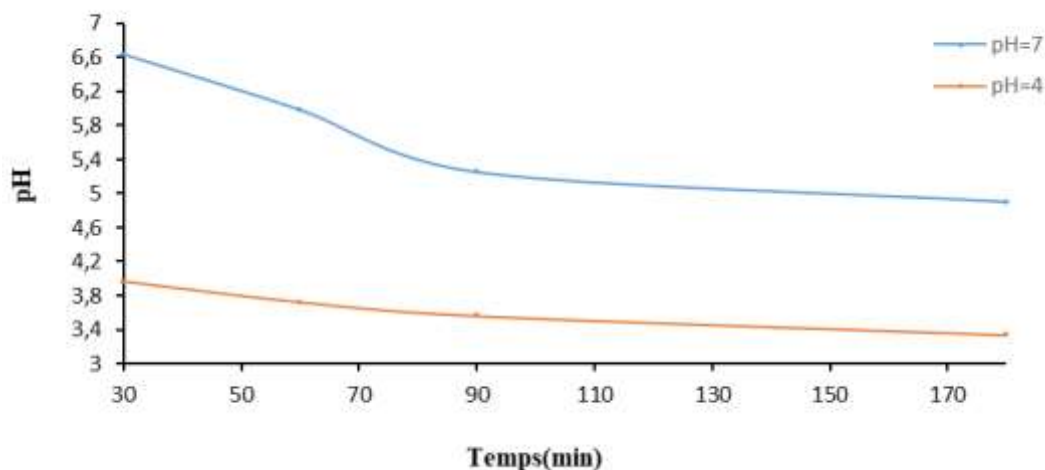


Figure II.21: la variation de pH en fonction de temps.

II.2.3 Cinétique de la dégradation

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de CAP en présence de Cu-ZSM-5, nous avons tracé la variation de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps pour les 2 pH (fig. II.22).

$[CAP]_0$: la concentration initiale de CAP.

$[CAP]$: est la concentration de CAP à l'instant t.

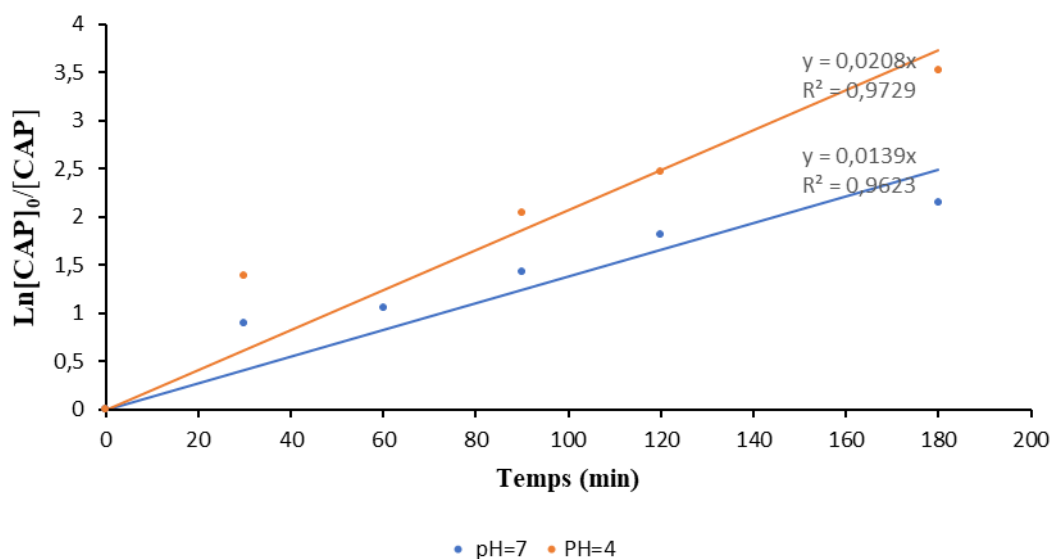


Figure II.22: Cinétique d'élimination de CAP en présence de Cu-ZSM-5 pour un pH=7 et un pH=4.

Le tracé de $\text{Ln}([\text{CAP}]_0/[\text{CAP}])$ en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine, par conséquent, nous déduisons que la dégradation de CAP en présence de Cu-ZSM-5 suit une cinétique de pseudo premier ordre avec les constantes de vitesse apparentes égales à $1,39 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour les pH 7 et 4, respectivement. A titre comparatif, pour un pH de 4, la valeur de la constante de vitesse en présence de catalyseur est de 20 fois plus grande que celle obtenue en absence de catalyseur (10^{-3} min^{-1}). En comparant, également, les constantes de vitesse en fonction de pH, nous remarquons que celle de pH 4 est de 1,44 fois supérieures à celle obtenue à pH 7. Un résultat similaire a été trouvé par Tan et al. Dans le cas de la photodégradation de CAP en présence des persulfates [10]. Ainsi, la présence de Cu-ZSM-5 a non seulement augmenté le rendement mais également diminué le temps de traitement.

II.2.4 Suivi de la DCO

Pour confirmer la dégradation de CAP, nous avons également mesuré la DCO des différents échantillons exposés aux radiations UV en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la figure II.23 et la figure II.24.

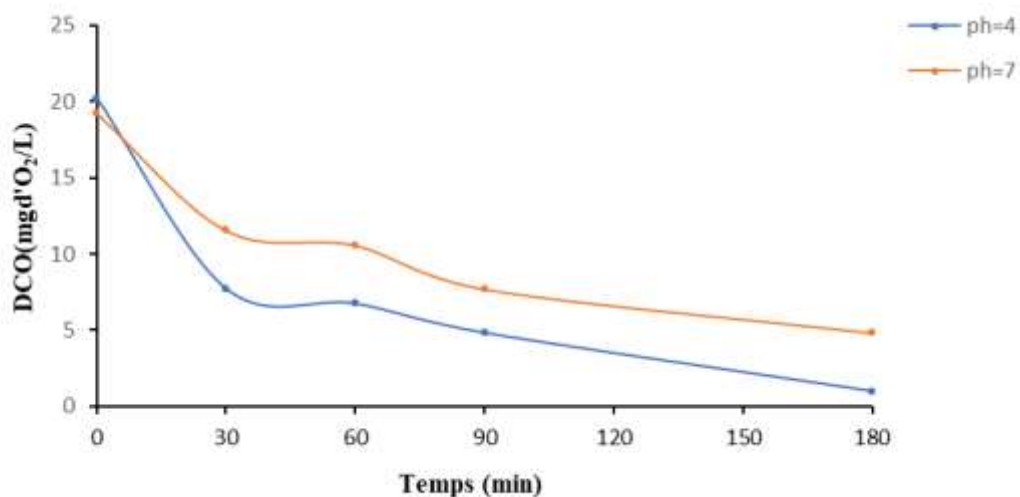


Figure II.23: Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement.

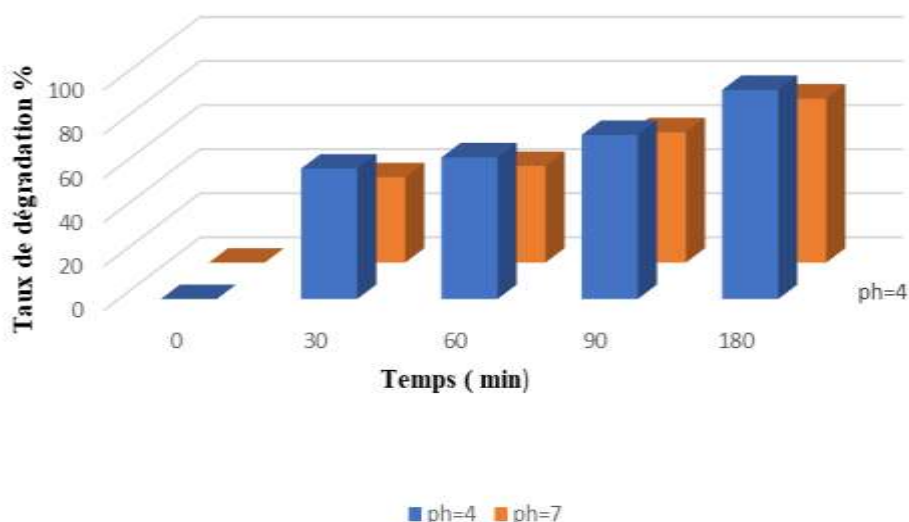


Figure II.24: Taux de dégradation en fonction du temps

La figure II.23 montre une diminution de la DCO au cours du traitement pour les deux pH. A pH= 4 et pour une durée de 3 heures, la DCO atteint une valeur de 0,96 mg d'O₂/L correspondant à un taux de dégradation de 94,89 %. A pH= 7, la DCO est de 4,8 mg d'O₂/L conduisant à un taux de 74,49 %. Chen et al.ont observé que le taux de dégradation de CAP augmentait considérablement quand le pH variait de 3 à 5 [17].

II.2.4.1 Activité catalytique de Cu-ZSM-5

Le Cu-ZSM-5 a présenté de bonnes performances catalytiques dans la photodégradation catalytique de chloramphénicol. Son excellente réactivité dépend fortement de la teneur en Cu et de l'acidité de la zéolithe. En se référant à la littérature, il existe 4 sites acides de Bronsted Si-OH, Cu-OH, Al-OH et Al-OH-Si. Concernant l'acidité de Lewis, il ya principalement 2 sites relatifs à la présence de Cu²⁺ échangé. En effet, ce dernier est un accepteur d'électron, son activité catalytique est basée sur sa réduction en Cu⁺.

L'activité catalytique des zéolites serait, donc, due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe. Ce dernier a une influence considérable sur l'activité. Cette activité serait, essentiellement, liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée. Le degré d'hydratation du cation introduit joue, également, un rôle important en ce qui concerne l'activité catalytique [18]. L'introduction du cuivre dans la ZSM a été bénéfique étant donné que le Cu présente une activité acide très élevée [19]. Néanmoins, l'activité catalytique de ce matériau n'est pas due uniquement à son acidité. Il fait des semi conducteurs composés d'une bande de valence et une bande de conduction. Son excitation par les rayonnements UV provoque le déplacement d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence générant, ainsi, des trous positifs.



La dégradation catalytique peut également être due à un processus d'électrodonation connu pour les composés organique comportant des groupements fonctionnels OH. Ces derniers sont des donneurs d'électron. C'est le cas de CAP. A titre illustratif, lorsque la solution de CAP est irradiée par la lumière UV, il se produit une excitation qui donne lieu à un don d'électrons de la part de la molécule ou l'anion de CAP. L'électron libéré réagit l'oxygène (dissous dans l'eau) adsorbé sur la surface du Cu-ZSM-5 pour donner le radical superoxyde (O₂^{•-}) selon [20] :



Sachant que ce super oxyde est un excellent oxydant, il contribue également à la dégradation

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la photodégradation du chloramphénicol. Il s'agit d'un antibiotique qui est le plus utilisé mais qui présente des effets néfastes sur l'homme. La photodégradation a été menée en présence et en absence de catalyseur. Le catalyseur choisi est une zéolithe de type MFI échangée par le cuivre (Cu-ZSM-5). Le traitement en absence de catalyseur a été réalisé en considérant les paramètres suivants : le pH et le temps. L'étude de l'effet de pH a permis de conclure que le pH 7 conduit à un meilleur taux de dégradation soit une valeur de 25,09% contre 19,03% pour le pH 4 et ce à l'issue de 4 heures. A pH 7, le CAP est sous sa forme ionique ce qui facilite sa dégradation par rapport à sa forme acide à pH 4. En présence de Cu-ZSM-5, le traitement de CAP pendant 3 heures a abouti à un taux de dégradation de 80,96% et 95,37% pour les pH 7 et 4, respectivement.

L'étude cinétique de la dégradation a établi que le modèle de pseudo premier ordre convient parfaitement aux données expérimentales.

Au final, tous ces résultats suggèrent que la photocatalyse hétérogène en présence de Cu-ZSM-5 est une technique efficace pour la dégradation de polluants, tels que les antibiotiques.

REFERENCES

- [1] A. Mirecka, Etiological agents of bacterial meningitis in adults and antibiotic susceptibility of *Streptococcus pneumoniae* isolated between 2009-2016 from patients of Regional Specialist Hospital of Dr Wł. Biegański in Łódź, *Przegl Epidemiol.* 72(3) (2018) 313-324
- [2] M. L. Sall, A.K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, S. E. Aaron, J. Aaron, Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 29927–29942.
- [3] M. khelifa, S. Mellouk, G. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-khelifa, A. Khelifa, methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: preparation, characterization, performance and mechanism, microporous and mesoporous materials 348 (15) (2023) 112412.
- [4] T. Zhang, Y. Yang, X. Li, Y. Jiang, X. Fan, P. Du, H. Li, N. Wang, Z. Zhou, Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound. *Environ. Technol.* 42 (2021) 571–583.
- [5] Q. Xiong, L.X. Hu, Y.S. Liu, T.T. Wang, G.G. Ying, New insight into the toxic effects of chloramphenicol and roxithromycin to algae using FTIR spectroscopy. *Aquat. Toxicol.* 207 (2019) 197–207.
- [6] R. Parthasarathy, M. Chandrika, H.C. Yashavantha Rao, S. Kamalraj, C. Jayabaskaran, A. Pugazhendhi, Molecular profiling of marine endophytic fungi from green algae: Assessment of antibacterial and anticancer activities. *Process Biochem.* 96 (2020)11–20.
- [7] A.Yugatama, R. Nurmalinda, S.Rohmani, D.E.Ermawati, F.Prihapsara, Effect of Temperature and Length of Storage to Chloramphenicol Eye Drop's Concentration, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 578, (2019) 012055.
- [8] C.C. Chan, H. Lam, Y.C. Lee, X.M. Zhang, *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.) (2004).
- [9] Q. Jin, H. Wang, C. Hu, Z. Chen, X. Wang, Effects of NOM on the degradation of chloramphenicol by UV/H₂O₂ and the characteristics of degradation products, *Sep. Purif. Technol.* 191 (2018) 108–115
- [10] C. Tan, D. Fu, N. Gao, Q. Qin, Y. Xu, H. Xiang, Kinetic degradation of Chloramphenicol in Water by UV/Persulfate system, *J. Photochem. Photobiol. A.* 332 (2017) 406-412.

- [11] I. C. Romero-Soto, O. Dia, L. A. Leyva-Soto, P. Drogui, G. Buelna, L. M. Díaz-Tenorio, R. G. Ulloa-Mercado, P. Gortáres-Moroyoqui, Degradation of Chloramphenicol in Synthetic and Aquaculture Wastewater Using Electrooxidation, *J. Environ. Qual.* 47 (2018) 805–811.
- [12] J. Deng, S.F. Feng, K. Zhang, J. Li, H.Wang, T. Zhang, X. Ma, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of chloramphenicol at neutral pH, *Chem. Eng. J.*, 308, (2017) 505-515.
- [13] M. Sánchez-Cantú, M. De Lourdes Ruiz Peralta, A.B. Galindo-Rodríguez, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, C.M. Gómez, F. Tzompantzi Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process, *Fuel*, 198 (2017), 76-81.
- [14] L. Song, S. Zhang, A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity, *Hazardous. Mater.* 174 (2010), 563–566.
- [15] J. Xie, Z. Zhou, Y. Liana, Y.J. Hao, P. Li, Y. Wei, Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV–vis light irradiation, *Ceram. Int.* 41 (2015), 2622–2625.
- [16] G. Lofrano, G. Libralato, R. Adinolfi, A. Siciliano, P. Iannece, M. Guida, M. Giugni, A. Volpi Ghirardini, M. Carotenuto *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 123 (2016) 65-71.
- [17] C. Chen, L. Liu, J. Guo, L. Zhou, Y. Lan, Sulfur-doped copper-cobalt bimetallic oxides with abundant Cu(I): A novel peroxymonosulfate activator for chloramphenicol degradation, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 1304–1316.
- [18] D. Nibou, S. Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by Ce^{3+} , La^{3+} , UO_2^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ and NH_4^+ cations in the disproportionation reaction of toluene, *C. R. Chimie*, 2010, 13, 527–537.
- [19] W. Zhao, M. Shen, Y. Zhu, X. Ren, X. Li, Insights into Synergy of Copper and Acid Sites for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Zeolite Catalysts, *Catalysts*, 13 (2023) 301.
- [20] M.L. Ruiz Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, F. Tzompantzi, Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. *Catal. Today*, 305 (2018), 75–81.

CHAPITRE III : PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE CHLORAMPHÉNICOL

III.1 INTRODUCTION

En 1925, Fisher introduisit pour la première fois une méthode permettant d'étudier plusieurs facteurs simultanément. Cette méthode fut ultérieurement développée par des statisticiens et des mathématiciens, qui créèrent des tables d'expériences afin de réduire considérablement le nombre d'expériences nécessaires, tout en préservant la pertinence des essais et l'efficacité des résultats. Cela conduisit à l'émergence des plans d'expériences, qui résultent de l'application de méthodes mathématiques et statistiques à l'expérimentation [1].

La mise en œuvre de ces plans comporte trois étapes :

1. Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus ;
2. Définir un plan d'expériences, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
3. Faire les essais, identifier les coefficients et conclure.

III.2 METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences repose sur deux concepts clés : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des variables étudiées. Ces notions sont essentielles pour comprendre cette méthode.

III.2.1 Notion d'espace expérimental

Lorsqu'un chercheur entreprend une étude, il se concentre sur une grandeur qu'il mesure à chaque essai, appelée la réponse, qui représente la grandeur d'intérêt. Cette réponse est influencée par plusieurs facteurs plutôt que par des variables. Ainsi, la valeur de la réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Fig. III.1). Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. Les valeurs données à un facteur pour réaliser un essai sont appelées niveau. La borne inférieure est le niveau bas (-1), tandis que la borne supérieure est le niveau haut (+1).

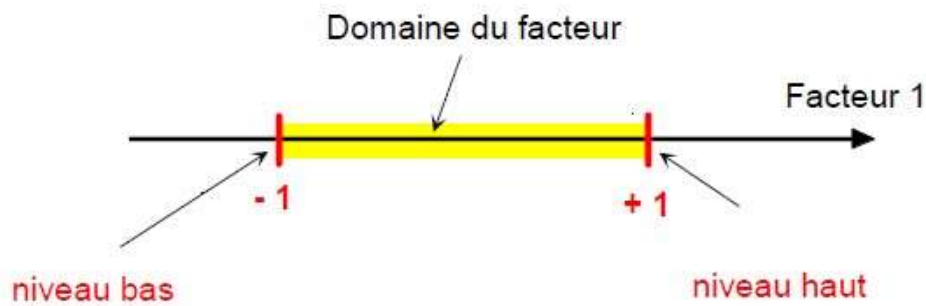


Figure III.1 : Domaine de variations du facteur compris entre les niveaux bas (-1) et haut (+1).

Un deuxième facteur peut être représenté sur un axe perpendiculaire au premier, formant ainsi un repère cartésien. Ce repère définit un espace euclidien à deux dimensions. La figure III.2 illustre l'espace expérimental à deux facteurs.

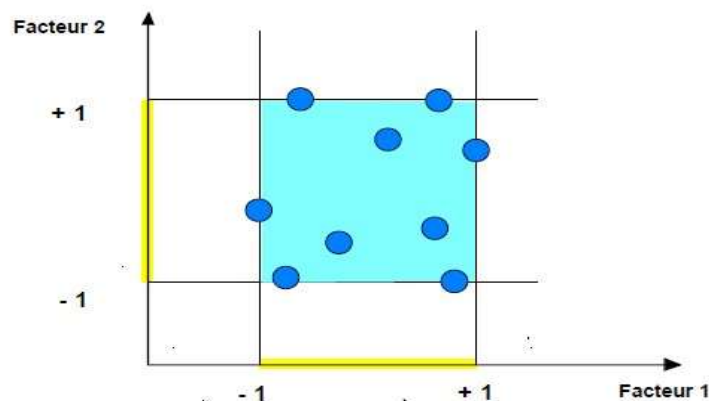


Figure III.2 : Points expérimentaux disposés dans le domaine d'études défini par l'expérimentateur (espace expérimental en couleur bleue).

III.2.2 Notion de surface de réponse

Pour représenter géométriquement le plan d'expériences et la réponse, il est nécessaire d'utiliser un espace d'une dimension supérieure à l'espace expérimental. Dans le cas d'un plan à deux facteurs, cela signifie utiliser un espace à trois dimensions : une dimension pour la réponse et deux dimensions pour les deux facteurs. La figure III.3 illustre une surface de réponse correspondante à ce contexte.

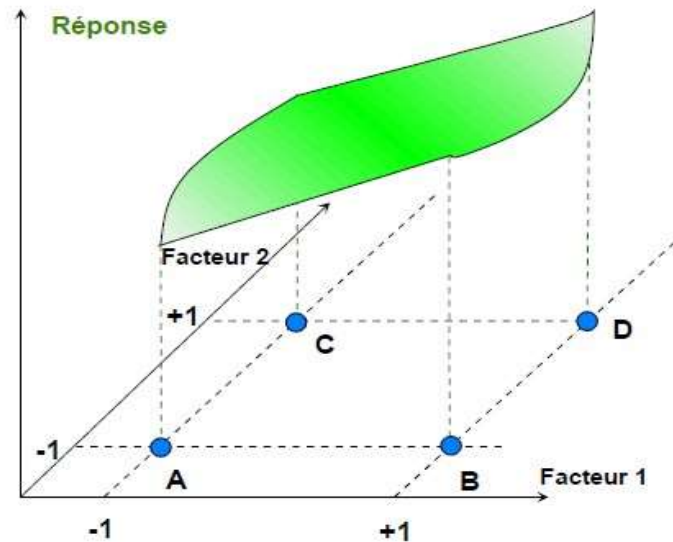


Figure III.3 : Réponses associées aux points du domaine d'études.

La surface de réponse est formée par les valeurs associées aux points du domaine d'étude. En effectuant des mesures de réponse sur quelques points du plan d'expériences, il est possible de calculer l'équation de cette surface de réponse.

III.2.3 Notion de modélisation mathématique

La modélisation est un processus global qui permet l'intégration des mathématiques dans une science basée sur l'expérience ou l'observation [3]. Elle trouve une application dans diverses disciplines scientifiques. Par exemple, en physique, la modélisation consiste à traduire les variations du son en équations en prenant en compte les principes mécaniques, la forme des vibrations, etc. En chimie, on peut s'intéresser aux lois de vitesses qui déterminent la cinétique des réactions chimiques. En économie, la modélisation trouve un terrain propice dans le marché financier, la bourse ou encore les taux bancaires, permettant ainsi de prédire les rendements sur investissements.

En modélisation, deux approches s'opposent en liant une réponse (les résultats expérimentaux) aux facteurs (les variables d'études considérées).

- Le modèle sans interactions :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3 \text{ (III.1)}$$

La formule III.1 suppose que l'influence d'un facteur sur la réponse est toujours dans le même sens. Si a_i est positif, alors la réponse sera toujours croissante en fonction de X_i . C'est une approche simpliste, car les facteurs agissent rarement indépendamment sur la réponse.

Ils influencent souvent en dépendant les uns des autres : ce phénomène est dit « interactions entre facteurs ».

- Le modèle avec interactions :

En prenant en compte les interactions, la formule III.1 devient :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{23}.X_2.X_3 \text{ (III.2)}$$

Où :

a_0 : Effet moyen général (ou terme libre).

a_1, a_2 et a_3 : Effets linéaires. a_{12}, a_{13} et a_{23} : Effets d'interactions.

X_1, X_2, X_3 : Variables (facteurs) 1, 2 et 3, respectivement.

III.2.4 Plan factoriel complet a 2 niveaux

L'une des méthodes de DOE les plus simples est le plan factoriel [2]. C'est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante : $N = 2^k$ où k est le nombre de facteurs et le chiffre 2 se réfère aux niveaux que prend chaque facteur, c'est-à-dire le nombre de valeurs différents. Le nombre d'essais est exactement égal au nombre de coefficients du modèle à déterminer. On vérifie bien

ceci pour les plans 2^2 et 2^3 :

Plan 2^2 : facteurs A et B \longrightarrow 4 expériences

Plan 2^3 : facteurs A, B et C \longrightarrow 8 expériences

Les avantages de la conception factorielle complète sont nombreux, on y cite [3] :

1/Seuls deux niveaux sont requis pour chaque facteur, le test est facile à contrôler et le risque d'erreur est minimisé.

2/Il traite toutes les combinaisons possibles de niveaux de facteurs et garantit les meilleurs résultats.

Chapitre III : PLAN D'EXPERIENCE

3/La modélisation mathématique est instantanée.

Dans ce travail, 4 facteurs ont été considérés. La concentration de la solution initiale, le temps de dégradation, la présence et absence de catalyseur, ZSM-Cu, et le pH de la solution traitée. Chaque facteur prenant 2 niveaux : -1 et +1. La réponse est le pourcentage de dégradation.

Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à la dégradation du chloramphénicol.

Tableau III.1 : Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

Facteur	Symbole	Domaine et Niveaux	
		-1	+1
Concentration (mg L ⁻¹)	C	20	50
Temps (min)	t	30	180
Catalyseur (mg L ⁻¹)	photo	0	1
pH	pH	4	7

□ La notion « photo » est pour représenter la photolyse (absence de catalyseur) et la photo-catalyse (présence de catalyseur).

Tableau III.2 : représente la matrice du plan factoriel à 2 niveaux.

Essais	Concentration (mgL ⁻¹)	Temps (min)	Catalyseur	pH	% Dégr
1	-1	-1	-1	-1	0,02
2	+1	-1	-1	-1	7,58
3	-1	+1	-1	-1	17,42
4	+1	+1	-1	-1	12,24

Chapitre III : PLAN D'EXPERIENCE

5	-1	-1	+1	-1	60,83
6	+1	-1	+1	-1	51,72
7	-1	+1	+1	-1	95,37
8	+1	+1	+1	-1	81,77
9	-1	-1	-1	+1	7,29
10	+1	-1	-1	+1	2,19
11	-1	+1	-1	+1	24,24
12	+1	+1	-1	+1	11,02
13	-1	-1	+1	+1	32,94
14	+1	-1	+1	+1	46,31
15	-1	+1	+1	+1	80,96
16	+1	+1	+1	+1	77,20

Afin d'étudier ces expériences en détail, une régression factorielle est réalisée en tenant compte des effets des quatre facteurs ainsi que de leurs six interactions.

III.2.5 Analyse statistique des resultats

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent la dégradation de CAP par une zéolite échangée au cuivre.

III.2.6 Influence de chaque effet

La valeur de la différence de la réponse entre les niveaux +1 et -1, pour chaque paramètre, est notée « Effet ». La figure III.4 montre l'effet de chaque facteur sur la réponse.

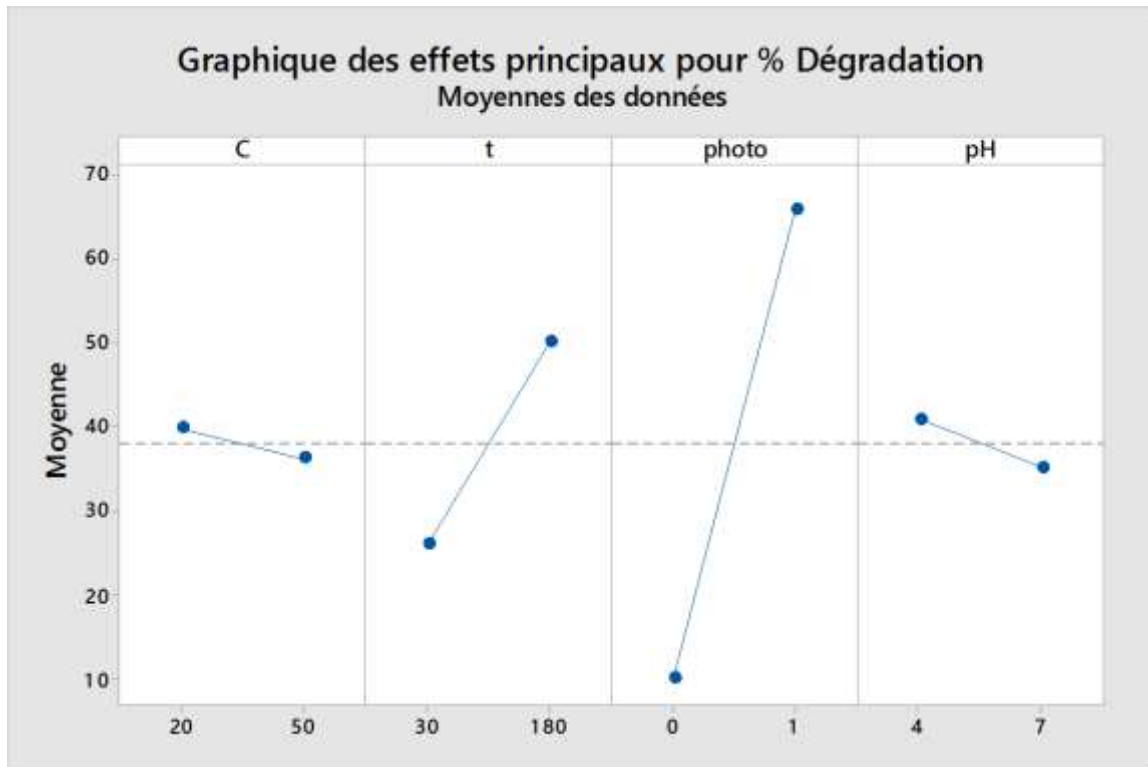


Figure III.4 : Influence de chaque effet sur la réponse.

La figure III.4 montre que l'effet du catalyseur (noté « photo » sur la figure) est le plus influent sur la quantité dégradée. C'est-à dire que l'écart créé entre le niveau -1 et +1 est le plus grand parmi les 4 facteurs étudiés. Le pourcentage de dégradation du CAP est décroissant de 10 à 20 mg L⁻¹. Par conséquent, la concentration a un effet négatif. Ceci s'explique par le fait qu'une plus grande concentration empêche la pénétration de la lumière, ce qui diminue le travail efficace du catalyseur [4]. L'effet du temps est le second effet le plus important et est positif : le pourcentage de dégradation augmente avec un temps plus conséquent. Le facteur le plus influent entre le pH de la solution et la concentration de la solution de CAP n'est pas évident à déterminer d'après le graphique des effets. Afin d'obtenir une classification précise de tous les paramètres (effets + interactions), le diagramme de Pareto est présenté dans la figure III.5.

III.4.2. Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto permet de classer les facteurs ainsi que leurs interactions selon leurs niveaux d'influence sur les réponses du modèle. L'histogramme obtenu (Fig. III.5) montre la

contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de la réponse, Y, par ordre d'influence décroissant [5].

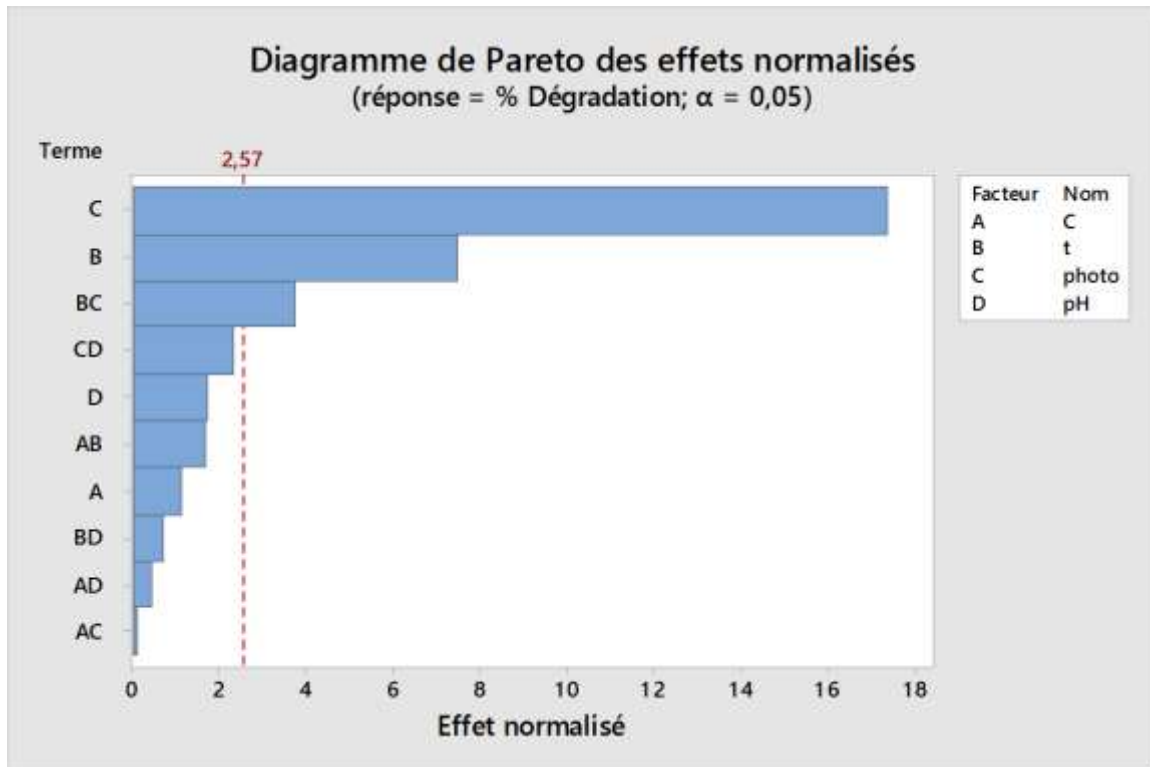


Figure III.5 : Diagramme de Pareto (effets de Pareto).

Ce diagramme confirme les conclusions entrevues à partir de la figure III.4. La séquence des effets de facteur évolue comme suit :

Effet du catalyseur > Effet du temps > Effet de pH > Effet de concentration.

Cette séquence est suivie d'une autre qui regroupe les interactions entre facteurs classées comme suit :

temps*catalyseur > catalyseur*pH > concentration*temps > temps*pH > concentration*pH > concentration*catalyseur

En plus, le catalyseur, le temps de dégradation et leur interaction sont les seuls paramètres qui sont significatifs, c'est-à-dire qui dépasse la ligne rouge. Un paramètre significatif est un paramètre, qui quand sa valeur varie, génère une variation sur la réponse à 95 % de confiance. L'effet du catalyseur est largement le plus influent sur la dégradation du CAP et l'effet de concentration l'est le moins. En sachant que le chloramphénicol est un composé hautement résistant à la dégradation [6], ce résultat témoigne de la grande efficacité du catalyseur ZSMCu.

III.2.7 Diagramme des interactions

Une interaction entre α et β se produit lorsque l'effet du facteur α est *différent*, selon le niveau du facteur β dont il est question. Le graphique des interactions, appliqué à cette étude, est illustré dans la figure III.6.

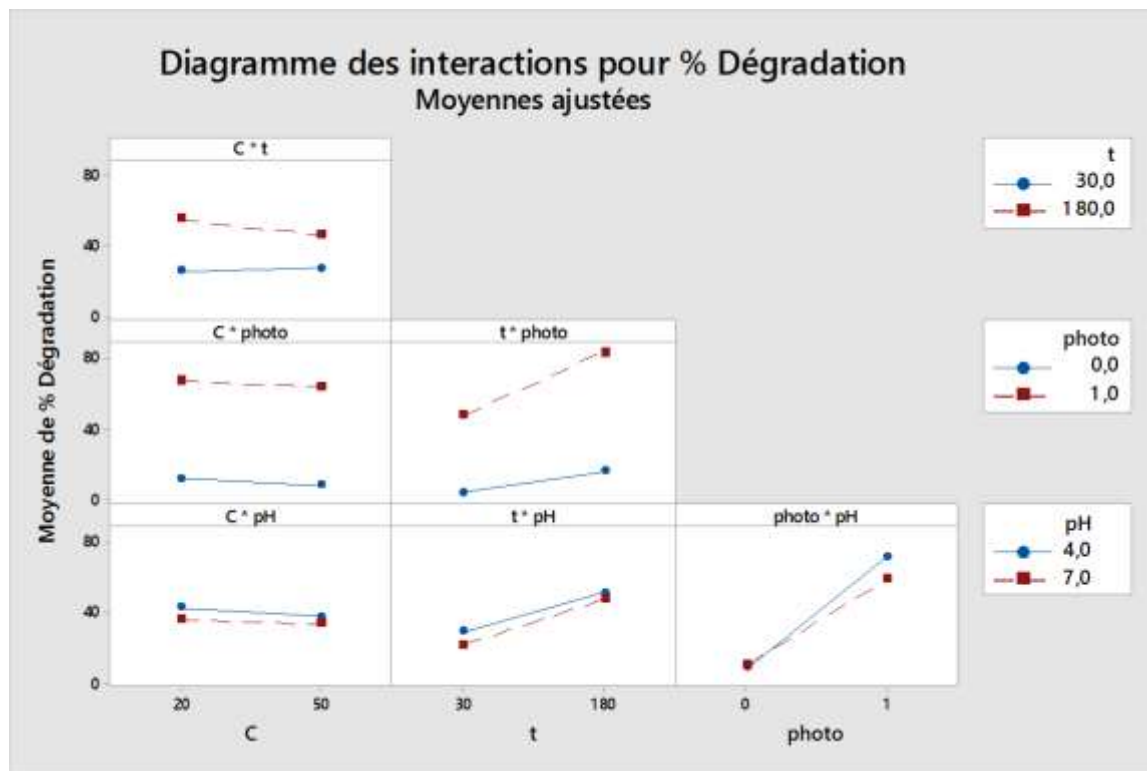


Figure III.6: Diagramme des interactions.

La meilleure interaction, temps*catalyseur, s'explique par le fait que la dégradation augmente plus lorsque le temps passe de 30 à 180 minutes en présence du catalyseur qu'en son absence. Le rendement sans catalyseur est faible, car le chloramphénicol est parmi les produits pharmaceutiques les plus durs à dégrader [6]. Un temps supérieur accorde plus de chance au catalyseur de faciliter sa dégradation, d'où l'écart conséquent en dégradation à 180 minutes en présence et absence de catalyseur, justifiant l'importance de cette interaction.

L'interaction catalyseur*pH indique que la dégradation par photolyse est similaire à pH 4 et pH 7. Par contre, le catalyseur a donné un meilleur rendement à pH 4, confirmant les résultats du chapitre II.

L'interaction concentration*temps indique que la dégradation est quasi identique à 30 minutes pour les concentrations à 20 et 50 mg L⁻¹. Par contre, à 180 minutes, la dégradation

est moins bonne pour une solution plus concentrée qui résistent plus et où le catalyseur se rapproche de sa performance maximale.

Les interactions concentrations*catalyseur et concentration*pH proposent, chacune, deux lignes quasi parallèles. Ce cas indique une absence d'influence de l'interaction sur la réponse et confirme le résultat du diagramme de Pareto.

III.2.8 Modélisation mathématique

La modélisation mathématique est la fonction mathématique qui relie les paramètres à la réponse. La planification des expériences a permis de proposer 2 modèles pour la dégradation de CAP. Le premier en photolyse et le second en photo-catalyse avec ZSM-Cu comme catalyseur.

$$\% \text{ Dégradation} = -16,23 + 0,577 * C + 0,1111 * t + 3,52 * \text{pH} - 0,001897 * C * t - 0,1033 * C * \text{pH} + 0,00522 * t * \text{pH} \quad (\text{III.1})$$

$$\% \text{ Dégradation catalyse) } = 87,5 - 0,639 * C + 0,522 * t - 11,4 * \text{pH} - 0,001282 * t * t - 0,00298 * C * t + 0,1571 * C * \text{pH} + 0,018 * t * \text{pH} \quad (\text{III.2})$$

La planification a donné un R² de 98,72 % et R² ajusté de 96,15 %. Sachant que le R² ajusté ne prenne en considération que les paramètres qui influencent réellement la réponse, ce résultat témoigne de la bonne qualité d'ajustement des 2 modèles. Afin de confirmer ce modèle, il faudra évaluer les erreurs relatives du modèle. Les tableaux III.3 et III.4 regroupent les résultats des erreurs relatifs aux résultats planifiés et non planifiés pour la photolyse et la photo-catalyse respectivement.

Tableau III.3 : Erreurs relatives au modèle de dégradation de CAP par photolyse.

C (mg L ⁻¹)	temps (min)	pH	% dégradation	% dégradation calculé	Err (en %)
50	30	4	7,58	7,154	5,62
20	180	7	24,24	25,234	4,10
50	180	4	12,24	12,723	3,95
50	180	7	11,02	10,607	3,75
20	30	7	7,29	8,779	20,43
50	30	7	2,19	2,689	22,77

Chapitre III : PLAN D'EXPERIENCE

20	180	4	17,42	18,053	3,63
20	60	7	14,39	12,070	16,12
20	120	7	18,66	18,652	0,04
20	120	4	12,79	12,411	2,96

Les erreurs relatives à la dégradation de CAP par photolyse sont globalement satisfaisantes avec une erreur relative moyenne de 8,34 %. Les faibles valeurs du pourcentage de dégradation accentuent les erreurs relatives : A titre d'illustration, un pourcentage de dégradation de 2,19 %, que le modèle a calculé à 2,69 %, donne une erreur relative de 22,77 %. Par conséquent, l'ajustement du modèle et l'erreur relative moyenne confirment la bonne adéquation du modèle de dégradation de CAP par photolyse.

Tableau III.4 : Erreurs relatives au modèle de dégradation de CAP par photo-catalyse.

C (mg L ⁻¹)	temps (min)	pH	% dégradation	% dégradation calculé	Err (en %)
20	30	4	60,83	56,567	7,01
50	180	7	77,20	79,018	2,36
20	180	7	80,96	81,289	0,41
20	180	4	95,37	96,343	1,02
20	30	7	32,94	33,412	1,43
50	30	7	46,31	44,551	3,80
20	90	7	60,79	59,486	2,15
20	120	7	73,23	69,061	5,69
20	60	4	66,02	69,137	4,72
20	90	4	79,70	79,400	0,38

Les erreurs relatives à la dégradation de CAP par photo-catalyse sont très satisfaisantes avec une erreur relative moyenne de 2,90 % pour les résultats planifiés et non planifiés.

Les paramètres d'ajustement R^2 et R^2 ajusté, ainsi que les erreurs relatives moyennes indiquent que les deux modèles obtenus pour la dégradation par photolyse et photo-catalyse sont réussies et décrivent très bien les expérimentations réalisées.

III.3 CONCLUSION

Le plan d'expériences a permis de modéliser la photodégradation du chloramphénicol, selon quatre paramètres opératoires : concentration initiale de la solution, temps de contact, pH de la solution et présence ou absence du catalyseur ZSM-Cu. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques démontrent la complexité de dégrader le CAP sans catalyseur et montrent, par conséquent, le rendement élevé du catalyseur choisi. Ainsi, l'effet du catalyseur est le plus important dans cette étude. La dégradation est meilleure à une concentration et pH bas et l'interprétation des interactions, entre facteurs, a une importance majeure dans sa compréhension. Enfin, la modélisation a offert des erreurs relatives correctes pour la dégradation en absence de catalyseur, et des erreurs relatives insignifiantes pour la dégradation avec catalyseur. Les paramètres d'adéquation sont très satisfaisants et permettent de qualifier ce plan comme optimale pour la dégradation du chloramphénicol.

Références

- [1] I.Yahiaoui, Les plans d'expériences. Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, 2014-2015.
- [2] J. Goupy, Les plans d'expériences, revue MODULAD, 2006.
- [3] F. Ducrot, <https://math.univ-angers.fr/~ducrot/CSG/modelisation200>.
- [4] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010.
http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf
- [5] F. Bertrand. Plans factoriels complets, plans fractionnaires Cas des facteurs ayant deux modalités. IRMA, Université de Strasbourg Strasbourg, France, 2011.
- [6] Support Minitab, <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/.,2019>.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'éliminer un produit pharmaceutique appartenant à la classe des antibiotiques. Il s'agit du chloramphénicol (CAP) qui est très utilisé mais qui s'avère être toxique. Comme moyen d'élimination, nous avons choisi la photodégradation qui fait partie des procédés d'oxydation avancée et qui consiste à irradier une solution par des rayonnements UV. Son principe est basé sur la génération de radicaux OH^\bullet qui sont de potentiels oxydants. Généralement, le traitement par les UV seuls ne suffit pas d'où l'intérêt d'utiliser un catalyseur. Ce dernier est une zéolithe de type MFI (ZSM-5) qui a été échangée par le cuivre, d'où le nom de Cu-ZSM-5.

La dégradation de chloramphénicol en absence de catalyseur a nécessité 4 heures de traitement. L'étude de l'influence de pH sur la photodégradation a conduit à des taux de 25% et 19 % à pH 7 et 4, respectivement. L'élimination de CAP en présence de Cu-ZSM-5 comme catalyseur et en fonction des deux pH a conduit à un taux de dégradation de 95% pour le pH4 et 80 % pour le pH 7 et ce à l'issue de trois heures seulement.

Quelque soit le traitement en absence ou en présence de catalyseur, la dégradation suit une cinétique de pseudo-ordre 1. En présence de catalyseur, les constantes apparentes de vitesses sont nettement supérieures à celles trouvées en photolyse. A titre d'exemple, en présence de Cu-ZSM-5, k_{app} à pH 4 est 20 fois supérieure à celle obtenue en absence de catalyseur.

Au final, l'emploi simultané de la photodégradation et de Cu-ZSM-5 permet de réduire considérablement la durée de la dégradation et augmente le taux de dégradation. L'avantage de la photocatalyse est le fait qu'il y a une importante production de OH^\bullet provenant des rayonnements UV et du catalyseur. La présence de ces radicaux, en excès, explique la dégradation accélérée du CAP. L'activité catalytique de Cu-ZSM-5 n'est pas uniquement due à la génération de radicaux OH^\bullet mais également à son acidité. En effet, Cu-ZSM-5 doit son acidité à la fois à celle de Bronsted grâce au groupes Si-OH ; Al-OH et celle de Lewis à travers l'ion Cu^{2+} .

Résumé

Français

Notre travail avait pour objectif de réaliser la photodégradation d'un produit pharmaceutique de la classe des antibiotiques (le chloramphénicol), en présence et en absence de les zéolithes Cu-ZSM-5. Notre étude a été complétée par une modélisation mathématique par les plans d'expériences utilisant le logiciel Minitab 18. la photodégradation du chloramphénicol(CAP) à raison de 20 mg/L a été entreprise, pour un pH =4 et pH=7 , en fonction du temps d'irradiation par les UV. En absence de catalyseur, on a abouti obtenu un faible taux de dégradation soit 19,03% pour un ph =4 et 25,09 % pour un ph=7, après 4 heures de traitement. En présence de 1 g/L de Cu-ZSM-5, l'élimination de CAP acconduit à un taux de a 80,96% pour un pH=7 et 95,37% pour un ph=4 et ce à l'issu de 2 heures seulement. Les résultats trouvés sont confirmés par la mesure de DCO. Au final, l'emploi simultané de la photodégradation et des catalyseurs hétérogènes Cu-ZSM-5 permet de dégrader le chloramphénicol et également réduire considérablement la durée de la dégradation. Ce résultat a été conforté par les plans d'expériences qui ont montré l'importante du catalyseur dans la photodégradation de CAP.

Anglais

Our work aimed to achieve the photodegradation of a pharmaceutical product belonging to the class of antibiotics (chloramphenicol), in the presence and absence of Cu-ZSM-5 zeolites. Our study was complemented by mathematical modeling using experimental designs with the Minitab 18 software. The photodegradation of chloramphenicol (CAP) at a concentration of 20 mg/L was carried out at pH 4 and pH 7, with varying irradiation times using UV light. In the absence of a catalyst, we obtained a low degradation rate of 19.03% at pH 4 and 25.09% at pH 7 after 4 hours of treatment. In the presence of 1 g/L of Cu-ZSM-5, the removal of CAP resulted in a degradation rate of 80.96% at pH 7 and 95.37% at pH 4, achieved within only 2 hours. These findings were confirmed by chemical oxygen demand (DCO) measurements. Ultimately, the simultaneous use of photodegradation and heterogeneous catalysts, such as Cu-ZSM-5, allows for the degradation of chloramphenicol and significantly reduces the degradation time. This result was further supported by the experimental designs, which demonstrated the importance of the catalyst in the photodegradation of CAP.

