



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم : ..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

### THÈME

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Application d'un matériau argileux dans la photo-dégradation d'un polluant  
pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible**

Présenté par

1-BENAHMED Hayet

2-HACEL Nesrine

Soutenu le 11/06/2024 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examineur :</b>	AZIZ Abdallah	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Rapporteur :</b>	BENALIOUA Bahia	MCA	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadreur</b>	MANSOUR Meriem	MCB	Université de Ain Temouchent

Année Universitaire 2023/2024

# *Remerciements*

Tout d'abord je remercie le Bon Dieu pour sa Bienveillance. Un grand merci à nos parents qui sont à l'aide de toutes formes.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des matériaux «LVM», à l'Université Abdelhamid Ibn Badis à Mostaganem.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** directeur de laboratoire de valorisation des matériaux de nous avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Nous adressons nos respectueux remerciements à madame **BENALIOUA Bahia**, Docteur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a accepté de nous encadrer et de diriger notre projet de fin d'études durant un séjour de 3 mois, et pour sa générosité et sa grande patience dont elle a su faire preuve et qui a toujours montré, et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a consacré malgré ses charges professionnelles et sans elle ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie également madame **MANSOUR Meriem** Docteur à l'université de Ain Temouchent pour son grand aide sur le plan expérimentale et d'avoir participer à la correction de ce manuscrit.

Nous tenons à remercier Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nos vifs remerciements vont à **Monsieur AZIZ Abdallah**, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membres de jury de ce travail.

Nos remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

## Résumé

Les produits pharmaceutiques sont largement consommés par la population et continuellement rejetés dans l'environnement via les stations d'épuration des eaux usées (STEP). Ils constituent une source de contamination du milieu aquatique. Les recherches actuelles démontrent clairement que les technologies classiques de traitement des eaux usées n'éliminent pas suffisamment ces composés et / ou leurs métabolites. Les procédés d'oxydation avancée semblent très efficaces pour l'élimination de ces produits. L'objectif de ce mémoire concerne l'application de la photo catalyse hétérogène sur la dégradation d'un produit pharmaceutique par un nouveau semi-conducteur à base d'argile afin de développer les photos catalyseurs en élargissant leurs domaines d'absorption dans le visible. Dans cette optique, une étude expérimentale a été menée sur la synthèse d'un nouveau photo catalyseur, en effet, ce matériau a montré une efficacité photo catalytique sous la lumière visible avec stabilité photo catalytique élevée après six utilisations. De plus, La cinétiques de la photo-dégradation est plus rapide.

**Mot clés :** photocatalyse hétérogène, semi-conducteur, céfazoline, lumière visible.

## Abstract

Pharmaceuticals are widely consumed by the population and are continuously released into the environment via wastewater treatment plants (STEP). They are a source of pollution of the aquatic environment. Current research clearly shows that conventional wastewater treatment techniques do not adequately remove these compounds and/or their metabolites. Advanced oxidation seems to be very effective for removing these products. The objective of this dissertation concerns the application of heterogeneous photo catalysis on the degradation of a pharmaceutical product by a new clay-based semiconductor in order to develop photo catalysts by broadening their absorption domains in the visible. With this in mind, an experimental study was carried out on the synthesis of a new photo catalyst, in fact, this material showed photo catalytic efficiency under visible light with high photo catalytic stability after six uses. In addition, the kinetics of photo-degradation are faster.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis, semiconductor, cefazolin, visible light.

الملخص

يستهلك السكان المنتجات الصيدلانية على نطاق واسع ويتم إطلاقها باستمرار في البيئة عبر محطات معالجة مياه الصرف الصحي (STEP). أنها تشكل مصدرا لتلوث البيئة المائية. توضح الأبحاث الحالية بوضوح أن تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية لا تزيل هذه المركبات و/أو مستقبلاتها بشكل كافٍ. ويبدو أن عمليات الأكسدة المتقدمة فعالة جدًا في

التخلص من هذه المنتجات. الهدف من هذه الأطروحة يتعلق بتطبيق التحفيز الضوئي غير المتجانس على تحلل منتج صيدلاني بواسطة شبه موصل جديد قائم على الطين من أجل تطوير محفزات ضوئية من خلال توسيع مجالات امتصاصها في المجال المرئي. ومع أخذ هذا في الاعتبار، تم إجراء دراسة تجريبية فيما يتعلق بتركيب محفز ضوئي جديد، في الواقع، أظهرت هذه المادة كفاءة تحفيزية ضوئية تحت الضوء المرئي مع استقرار تحفيزي ضوئي عالي بعد ست استخدامات. وبالإضافة إلى ذلك، فإن حركية التحلل الضوئي تكون أسرع.

**الكلمات المفتاحية:** التحفيز الضوئي غير المتجانس، أشباه الموصلات، سيفازولين، الضوء المرئي.

## Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I.....	3
Les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements .....	3
<b>I-1 : Introduction</b> .....	3
I-2 : Généralité sur les médicaments .....	3
I-2-1 : Définition .....	3
I-2-2 : le cycle de vie des médicaments .....	3
I-3 : Généralités sur les effluents pharmaceutique .....	4
I-3 : Les sources des rejets pharmaceutiques .....	5
I-3-1 : Les sources diffuses .....	5
I-3-2 : Les sources ponctuelles .....	5
I-4 : Origine des effluents pharmaceutiques.....	5
I-4-1 : Les rejets d'origine domestique .....	5
I-4-1-1 : Les rejets des établissements de soins .....	6
I-4-1-2 : Les rejets d'élevages .....	6
I-4-2 : Les rejets d'origine industrielle.....	6
I-4-2-1 : Industrie chimique fine .....	6
I-4-2-2 : Industrie pharmaceutique.....	6
I-5 : Risque des rejets pharmaceutiques .....	7
I-5-1 : Risque environnementale .....	7
I-5-2 : Les risques pour la santé humaine .....	7
I-6 : Procèdes de traitement classique .....	7
I-6-1 : Traitement Physico-chimique .....	7
I-6-1-1 : Coagulation-floculation .....	7
I-6-1-2 : Adsorption .....	8

I-6-1-3 : Filtration sur membrane .....	8
I-6-1-4 : L'osmose inverse .....	8
I-6-2 : Traitement Biologique .....	8
I-6-2-1 : Traitement anaérobie .....	8
I-6-3 : Traitement Chimique.....	9
I-7 : procédés d'oxydation avancée.....	9
I-7-1 : La photo catalyse hétérogène .....	10
I-7-1-1 : Définition .....	10
I-7-1-2 : Le principe de la photo catalyse.....	10
I-8 : Les semi-conducteurs .....	12
I-8-1 : Choix du photo-catalyseur .....	12
I-9 : Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse hétérogène .....	13
Partie A : Matériels et méthodes .....	14
II-A-1 : Introduction.....	14
II-A-2 : Réacteur et source d'irradiation .....	15
II-A-3 : Synthèse du matériau MS1B.....	15
II-A-3-1 : Optimisation des paramètres de synthèse .....	16
a. L'effet de masse de l'argile sur MSB1 .....	16
b. L'effet de la température de traitement thermique du matériau.....	16
II-A-4 : Photo-dégradation de la céfazoline par MS1B .....	17
II-A-4-1 : Cinétique d'adsorption .....	17
II-A-4-2 : Isotherme d'adsorption .....	17
II-A-4-3 : Cinétique de la photo-dégradation.....	17
a. En absence du catalyseur : photolyse directe .....	17
b. En présence du catalyseur .....	17
II-A-4-4 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CFZ .....	17

II-A-4-5 : Identification des espèces responsable à la photo catalyse.....	18
II-A-4-6 : Etude de réutilisation du photo catalyseur.....	18
Partie B : Résultats et discussions .....	19
II-B-1 : Optimisation des paramètres de synthèse.....	19
II-B-1-1 : L'effet de masse de l'argile sur MSB1 .....	19
II.B.1.2. L'effet de la température de traitement thermique .....	19
II-B-1 : Cinétique d'adsorption .....	20
II-B-1-1 : Détermination du temps d'équilibre .....	20
II-B-1-2 : Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	20
☉ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre .....	21
☉ Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	21
II-B-2 : Isotherme d'adsorption.....	22
☉ Modèle d'Isotherme de Langmuir.....	23
☉ Modèle d'isotherme de Freundlich .....	24
II-B-2 : Aspect cinétique de la photo dégradation de la CFZ .....	25
II-B-2-1 : cinétique de la photo-dégradation.....	25
☉ Effet de l'absence du matériau.....	25
☉ Effet de présence du matériau .....	26
☉ Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation .....	27
II-B-3 : Identification des espèces responsable à la photo dégradation .....	30
II.B.4 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de CFZ .....	30
II.B.5 : Etude de réutilisation du matériau .....	31
Conclusion générale .....	32
Références bibliographiques .....	34

### Introduction Générale

L'industrialisation intense qui a eu lieu au cours du dernier siècle a conduit à l'émergence de polluants émergents résistants à la chaleur dans l'environnement. Ces substances, appelées transbiotiques, peuvent provoquer une contamination des organismes vivants. De plus, certains de ces composés sont connus pour provoquer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des organismes vivants (perturbateurs endocriniens). Parmi ces polluants couramment détectés dans les rejets industriels et urbains figurent les hormones et dérivés hormonaux, les composés phénoliques, les antibiotiques, les organochlorés, les produits cosmétiques, etc., qui sont des composés qui provoquent de nombreux troubles chez les animaux aquatiques et constituent une menace pour la santé humaine. En majorité issues du traitement conventionnel des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement est une source d'inquiétude pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés.

La présence de résidus des produits médicamenteux dans les eaux usées depuis un certain nombre d'années est parmi les sujets de préoccupation majeure. Des recherches ont prouvé l'existence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques. L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éliminer ou détruire ces polluants, tels que les procédés classiques, la coagulation-floculation, l'adsorption, le traitement biologique, la séparation membranaire...etc. Cependant, de nombreux types de polluants toxiques tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques car ils sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. Les procédés d'oxydations avancés (POA) apparaissent comme procédés puissants pour le traitement des eaux usées et les eaux contaminées par les composés pharmaceutiques. Ils sont basés sur la formation de radicaux, non sélectifs et très réactifs qui sont très efficaces pour l'oxydation des composés organiques. Parmi les POA, la photo catalyse hétérogène qui apparaît être une technique adaptée pour dégrader et minéraliser les composés organiques.

La photo catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap

l'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la BV et des électrons dans la BC).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau semi-conducteur à base des oxydes métalliques et l'argile à fin d'obtenir un matériau photo actif sous irradiation de la lumière visible et réduire la recombinaison des paires électron/trous. Les propriétés photo catalytique de ce matériau ont été vérifiées par la dégradation photo catalytique sous la lumière visible d'un polluant pharmaceutique « Céfazoline ».

Le manuscrit comporte deux chapitres :

- 1<sup>ier</sup> chapitre : Généralités sur les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements ;
- 2<sup>ème</sup> chapitre : est consacré sur une étude expérimentale sur l'application du matériau dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique par la photocatalyse hétérogène sous irradiation de la lumière visible.

En fin, une conclusion générale, dans laquelle est résumé l'essentiel de nos résultats.

# Chapitre I

## Les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements

### I-1 : Introduction

Les rejets d'effluents pharmaceutiques deviennent de plus en plus importants. En effet, les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives. Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont généralement classées parmi les micropolluants pour plusieurs raisons : d'une part, leurs quantités très faibles dans l'environnement (de l'ordre du ng/L) mais qui n'excluent pas un effet biologique, et d'autre part, si certaines substances pharmaceutiques sont éliminées sous forme inchangée, la plupart sont métabolisés en un ou plusieurs métabolites plus ou moins actifs biologiquement [1].

Les principales sources de contamination sont connues : les rejets domestiques, les rejets associés à l'industrie pharmaceutique, les établissements de soin, les rejets associés aux activités vétérinaires et à la pisciculture et les apports provenant de médicaments non utilisés. Leur élimination dans les stations d'épuration (STEP) a été très étudiée ces dernières années. Elle est très variable en fonction des médicaments : de 100% pour le paracétamol, à des taux d'élimination nuls voire négatifs pour la carbamazépine. Mais peu de travaux concernent également leur impact sur le milieu récepteur et encore moins sur les eaux souterraines, ce qui est pourtant indispensable à l'évaluation de l'exposition humaine [2].

### I-2 : Généralité sur les médicaments

#### I-2-1 : Définition

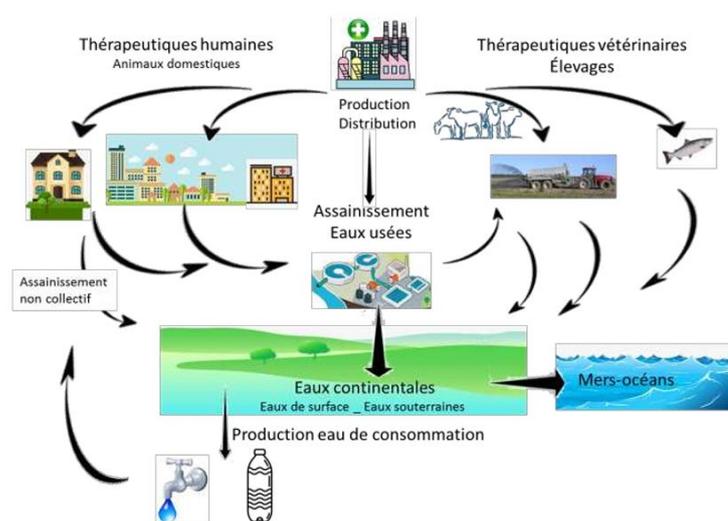
Un médicament c'est toute substance utilisée pour prévenir, atténuer, soigner ou guérir une maladie ou ses symptômes de l'être humain, présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives. Ces produits doivent absolument être sûrs, efficaces, de bonne qualité, être prescrits et utilisés de manières rationnelle [3]. Les médicaments existent sous plusieurs formes (comprimé, ampoule, suppositoire, pommade ou sirop). Ils peuvent être administrés par plusieurs voies (orale, injection, voie rectal ou cutanée) [4].

#### I-2-2 : le cycle de vie des médicaments

La production des médicaments se fait par les industries pharmaceutiques après les différentes étapes de fabrication sous des formes et classes thérapeutique différentes. Ces produits finis seront commercialisés par des pharmacies pour être consommés par des patients qui en ont besoin. La vie d'un médicament ne se termine pas à la consommation mais il sera

## Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements

rejeté soit directement dans l'environnement (par exemple lorsqu'il est rejeté dans les décharges sauvages et cela pour les médicaments non utilisés qui finissent dans les eaux, les sols et les sédiments...) ou indirectement lorsque le médicament est consommé par des patients et qu'il est rejeté dans des eaux usées et atteint les stations d'épuration. Et comme ces dernières ne sont pas équipées pour gérer ce type de déchets ou la décomposition n'est pas fiable à 100% par conséquent ils finissent dans les écosystèmes aquatiques. En conséquence plusieurs organismes seront exposés à la toxicité et à la bioaccumulation [5]. La figure I.1 résume les principaux points d'entrée des principes actifs de médicaments et de leurs métabolites dans l'environnement.



**Figure I. 1:** Schéma de circulation de médicaments et de leurs résidus dans l'environnement.

### I-3 : Généralités sur les effluents pharmaceutique

La présence des produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique ainsi que dans l'eau potable suscite une préoccupation croissante ces dernières années. Les produits pharmaceutiques modernes sont constitués de petites molécules organiques modérément solubles dans l'eau et lipophiles pour être biologiquement actives. Parmi les groupes de composés pharmaceutiques présentant le plus grand intérêt environnemental figurent les antibiotiques en raison de leur utilisation intensive pour le traitement des infections bactériennes dans le monde entier. L'effet le plus dangereux des antibiotiques est le développement de souches bactériennes multi résistantes qui ne peuvent plus être traitées avec les médicaments actuellement connus. Après l'administration, les antibiotiques sont absorbés, métabolisés, et excrétés par l'organisme sous forme inchangée ou sous forme de métabolites.

## **Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements**

---

Les réactions métaboliques introduisent des groupes fonctionnels qui sont attachés aux molécules médicamenteuses pour produire des molécules polaires et hydrophiles qui peuvent être facilement excrétées dans les urines et les selles. Ainsi, ils entrent ensuite dans les stations d'épuration. Cependant, les antibiotiques polaires ne sont pas complètement éliminés. De ce fait, ils sont souvent présents dans les effluents des stations d'épuration ainsi que dans les eaux de surface et souterraines, où ils doivent être éliminés [6]

### **I-3 : Les sources des rejets pharmaceutiques**

Les rejets pharmaceutiques proviennent de différentes sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [7].

#### **I-3-1 : Les sources diffuses**

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers [7].

#### **I-3-2 : Les sources ponctuelles**

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs [7].

### **I-4 : Origine des effluents pharmaceutiques**

#### **I-4-1 : Les rejets d'origine domestique**

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêtabloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % [5].

## **Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements**

---

### I-4-1-1 : Les rejets des établissements de soins

Les hôpitaux génèrent différents types de déchets liquides susceptibles de rejoindre les eaux usées collectées par le réseau d'assainissement tel que :

- **Activités de soins** : Les eaux usées issues des services de soins, contenant des résidus de médicaments, de produits de nettoyage et d'autres substances ;
- **Plateaux techniques** : Les rejets provenant des laboratoires, de l'imagerie médicale, de la médecine nucléaire, etc ;
- **Entretien des locaux** : Les eaux utilisées pour le nettoyage et l'entretien des installations hospitalières ;
- **Cuisines** : Les eaux de cuisine et de lavage des ustensiles ;
- **Blanchisserie** : Les eaux de lavage du linge hospitalier [5].

### I-4-1-2 : Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tylosine). Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez longues mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules [5].

## **I-4-2 : Les rejets d'origine industrielle**

### I-4-2-1 : Industrie chimique fine

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires [7].

### I-4-2-2 : Industrie pharmaceutique

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), en effet, les rejets de substances pharmaceutiques peuvent tout de même se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et de diméthylaminophénazone (jusqu'à 95 µg/L). De même, des rejets de 45 kg/jour de

## **Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements**

---

diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production [7].

### **I-5 : Risque des rejets pharmaceutiques**

#### **I-5-1 : Risque environnementale**

Les risques potentiels liés à la présence de faibles concentrations des composés pharmaceutiques dans l'environnement sont très mal connus. Toutefois, plusieurs études ont révélé des cas de féminisation de certains poissons dans les eaux douces et les milieux marins. Ces phénomènes de perturbation du système endocrinien pourraient provenir de l'exposition de certains poissons à des hormones de synthèse féminines ou d'autres composés d'origine industrielle ou agricole présents dans les milieux [8].

#### **I-5-2 : Les risques pour la santé humaine**

Le risque principal est directement lié au développement des bactéries résistantes aux antibiotiques. Ce risque est réel et des mesures existent pour prévenir la présence d'antibiotiques dans le milieu aquatique issus de médicaments par contact avec l'eau ou par consommation d'eau et/ou du poisson. Il a été déterminé que les doses susceptibles de figurer dans la « paire d'étuis » sont toujours dans les doses recommandées. Des effets toxiques restent possibles. Au moment de l'exposition et risque d'accumulation dans la chaîne alimentaire et dans le système organique [8].

### **I-6 : Procèdes de traitement classique**

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution [9].

#### **I-6-1 : Traitement Physico-chimique**

Consiste en une décantation qui permet d'enlever une partie des matières en suspension dans l'eau. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que coagulation-floculation, l'adsorption, filtration membranaire et l'osmose inverse [10].

##### I-6-1-1 : Coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation permet de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Elle est caractérisée par

## **Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements**

---

l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires [10].

### I-6-1-2 : Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase chargée en composés organiques ou inorganiques (liquide ou gazeuse) (l'adsorbat) et une phase solide(adsorbant) [10].

### I-6-1-3 : Filtration sur membrane

Les filtrations membranaires sont des opérations de séparation utilisant un gradient de pression en tant que force motrice. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui contient les impuretés organiques [11].

### I-6-1-4 : L'osmose inverse

Le principe de l'osmose inverse pour le traitement de l'eau est de faire passer cette eau à travers une membrane ultrafine (jusqu'à  $10^{-3}$  micron) afin de ne laisser passer que les molécules d'eau [9].

## **I-6-2 : Traitement Biologique**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Il concerne les polluants organiques biodégradables, son principe repose sur l'activité des micro-organismes en aérobie [11].

### I-6-2-1 : Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés en dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [9].

### I-6-2-1 : Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, d'autres composés organiques en particulier le méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations

d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage [9].

### I-6-3 : Traitement Chimique

Il existe plusieurs procédés chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

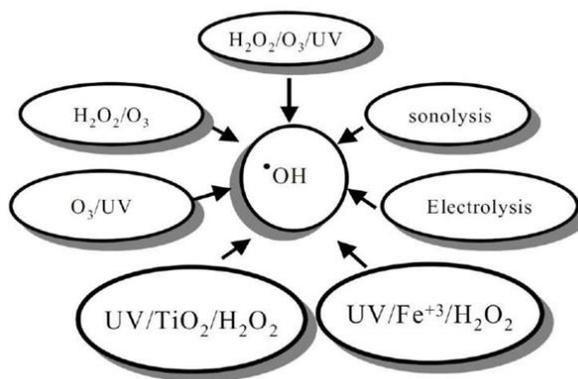
- Les procédés classiques d'oxydation chimique ;
- Les procédés d'oxydation avancée.

### I-7 : procédés d'oxydation avancée

Au cours des vingt dernières années, les procédés d'oxydation avancée ont connu une évolution rapide dans le domaine du traitement des eaux. Ces techniques font partie de la dernière génération de techniques développées dans ce domaine. L'objectif est de minéraliser complètement les polluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques. Lorsque la concentration des polluants est trop élevée pour une minéralisation totale, elles visent au moins à la dégradation des molécules plus toxique en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes conventionnel (séparation, transfert de matière, ...), De plus, elles fonctionnent à température ambiante et pression atmosphérique [12]. Les POA sont fondés sur la génération des radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) pour dégrader les polluants organiques. Ces radicaux sont caractérisés par une très forte réactivité et un grand pouvoir oxydant, de plus, ils sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques [13].

Les POA conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la  $\text{DCO} \leq 5 \text{ g L}^{-1}$ . L'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprises entre 20 et  $200 \text{ g L}^{-1}$  et au-delà de  $200 \text{ g L}^{-1}$  l'incinération se révèle être la technique la plus efficace. Une large gamme de POA est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la figure I.1. Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables.



**Figure I. 2 : présentation des principaux procédés avancés d'oxydation**

L'utilisation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans la dépollution des eaux est justifiée par des avantages dont certains sont consignés dans le tableau I-1 [14].

**Tableau I. 1 : les Avantages et les inconvénients des POA.**

Avantages	Inconvénients
Production in situ de radicaux réactifs	Procédés émergents
Pas ou peu de produits chimiques utilisés	Problèmes économiques
Minéralisation des polluants	Contraintes techniques
Pas de production des boues	Non adapté au traitement de grands volumes
Dégradation rapide	

### I-7-1 : La photo catalyse hétérogène

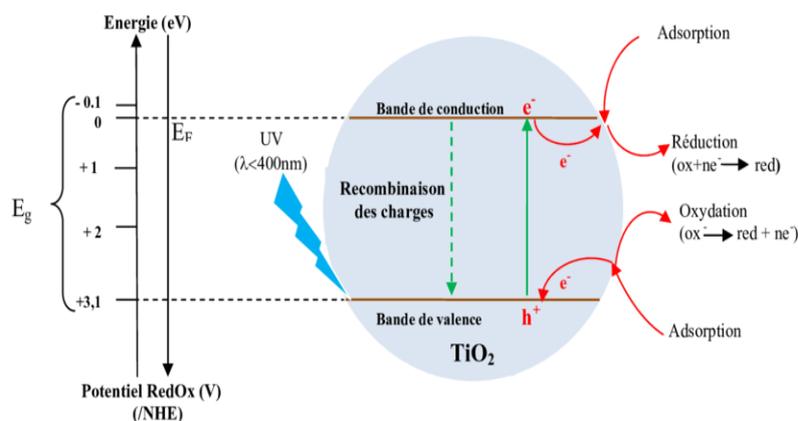
#### I-7-1-1 : Définition

La photo catalyse hétérogène s'avère très puissante pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur (photo-catalyseur) par une énergie photonique ( $h\nu$ ) supérieure ou égale à celle de la bande interdite. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [15]. Le traitement de l'eau par la photo catalyse hétérogène utilise la partie énergétique la plus élevée du spectre solaire ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) pour induire des réactions d'oxydation.

#### I-7-1-2 : Le principe de la photo catalyse

La photo catalyseur hétérogène est fondée sur l'absorption par un semi-conducteur, de photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite, qui permet de

faire passer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (figure I.3), des lacunes électroniques communément appelées trous ( $h^+$ ), sont ainsi générées dans la bande de valence et un système d'oxydoréduction est créé, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron prouve que les espèces chimique qui en résultent réagissent avant que transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photo catalytique peuvent ainsi être engendrées [16].



**Figure I. 3 :** Principe de la photocatalyse hétérogène avec semi-conducteur.

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

1. Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption d'au moins d'un réactif ;
3. Réactions en phase adsorbée ;
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide [17].

Les paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ), formées réagissent avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



- Un trou  $h^+$  site d'oxydation qui réagisse avec les donneurs d'électrons comme un polluant organique pour l'oxyder directement ou donner le radical hydroxyle à partir des espèces adsorbées comme  $H_2O$  et  $OH^-$  selon ces deux réactions :





Les  $OH^*$  radicalaires se forment non seulement via les trous de la BV mais également via les électrons de la BC. En effet, les électrons de la BC vont réagir avec l'oxygène présent dans le fluide pour former les anions super-oxydes ( $O_2^{\bullet-}$ ) selon la réaction suivante :



Les anions super-oxydes vont conduire à la formation des radicaux ( $HO_2^{\bullet}$ ,  $OH^*$ ) selon la chaîne réactionnelle qui suit :



Ces intermédiaires (ion radical super-oxyde, hyper-oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction ( $CO_2$ ,  $H_2O$  et sels minéraux) [13].



### **I-8 : Les semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs à base des oxydes métalliques sont beaucoup utilisés dans le domaine de la photocatalyse hétérogène à cause de leurs propriétés photo-catalytiques, et leurs résistances à la photo-corrosion.

Les semi-conducteurs tels que  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  ont montré une meilleures performances photo catalytiques et sont classés parmi les meilleurs photo-catalyseurs, en particulier sa stabilité et sa non toxicité. En fonction des applications recherchées la gamme de la longueur d'onde d'irradiation a son importance. Mais la corrosion reste le principal inconvénient à éviter [18].

#### **I-8-1 : Choix du photo-catalyseur**

Les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique doivent répondre à certaines conditions très sélectifs pour être choisis : l'activité catalytique, l'insolubilité, la non-toxicité. Le  $TiO_2$  est le plus utilisé grâce à la possibilité de son utilisation avec la lumière solaire ce qui

## Chapitre I : les effluents pharmaceutiques et leurs méthodes de traitements

réduit le coût. Le tableau I-2 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés sont.

**Tableau I. 2 :** propriétés optiques et électroniques de quelques semi-conducteurs

Semi-conducteur	Potentiel de la BV V / ESH	Potentiel de la BC V / ESH	Energie de la bande gap (eV)	$\lambda_{exc}$ (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	+3,8	318

### I-9 : Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse hétérogène

#### a) Les avantages de La photo catalyse

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température ambiante et pression atmosphérique ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [18].

#### b) Les inconvénients de la photo catalyse

- Limitation par le transfert de masse ;
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction ;
- Colmatage des filtres ;
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée pour le cas des réacteurs fonctionnant avec une lampe [19].

# Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

## Partie A : Matériels et méthodes

### II-A-1 : Introduction

Actuellement, l'utilisation des antibiotiques présente une menace principale dans la pollution des eaux. La céfazoline (CFZ) est l'un des antibiotiques qui est intensément utilisée pour les applications humaines et vétérinaires.

La céfazoline (CFZ) est de la famille des céphalosporines de première génération, Sa formule chimique est de  $C_{14}H_{14}N_8O_4S_3$ . Sa solubilité dans l'eau est de  $214 \text{ mg l}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Elle traite plusieurs maladies comme l'estomac bactérien, l'infection des voies urinaires et la valvule cardiaque coronarienne. La CFZ a été observé dans les effluents de station d'épuration et dans les eaux de surface. Cependant, sa présence dans l'environnement constitue une grande menace pour l'écosystème. L'Organisation mondiale de la santé a annoncé son rapport selon lequel la concentration admissible des déchets médicamenteux dans les eaux souterraines est inférieure à  $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  et la concentration des déchets traités de l'eau potable est d'environ  $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

trois voies de dégradation photo catalytique de la céfazolin (CFZ) ont été mises en évidence en présence d'un photo catalyseur (schéma 1) [20].

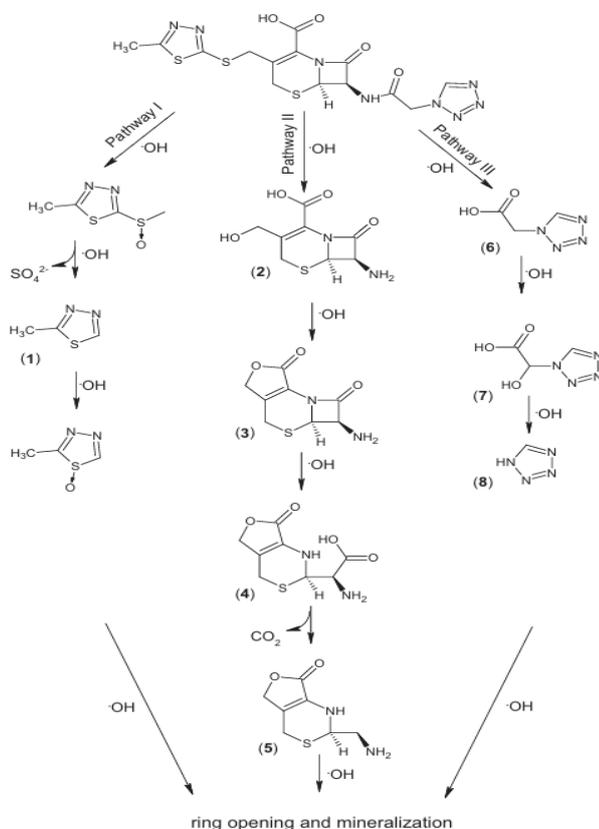
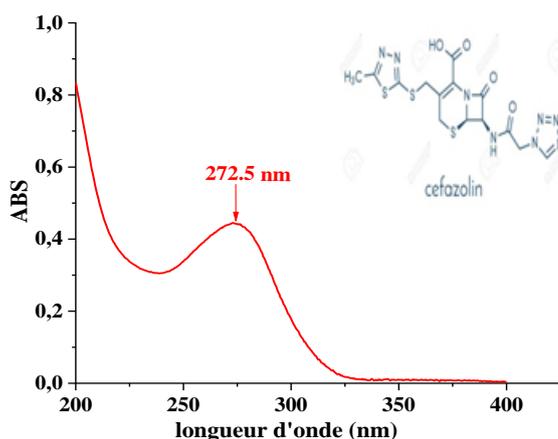


Schéma 1 : Mécanisme de dégradation photo catalytique de la céfazolin.



**Figure. II.A. 1:** Structure et spectre UV-vis de céfazoline à 15 mg/L.

La figure II.A.1 montre le spectre de balayage entre 200 et 400 nm d'une solution aqueuse de la céfazoline obtenu à pH naturel égal à 6,75. Le spectre exhibe le maximum d'absorption dans la région UV exactement à 272.5 nm.

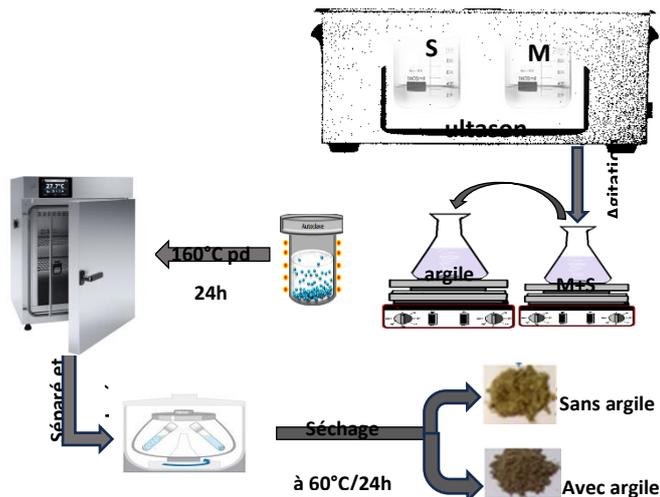
### II-A-2 : Réacteur et source d'irradiation

#### ➤ Réacteur à lampe visible

Le photo-réacteur utilisé est un réacteur agité, la source d'irradiation artificielle est une lampe visible à 500 Watts de marque Tungsram disposées à la surface latérale du photo réacteur. Un béccher à double paroi muni d'un système de refroidissement est installé autour de cette lampe pour éviter l'échauffement d'agitateur et par la suite du milieu réactionnel.

### II-A-3 : Synthèse du matériau MS1B

La synthèse du matériau MS1B a été faite par dissolution de deux sels métalliques différents avec des taux différents en présence et en absence de l'argile. Une solution contenant une masse d'un sels « M » dissoute dans l'éthanol a été mélangée avec une autre solution contenant une masse d'un autre sels métallique « S » dissoute dans une solution de l'éthanol, le mélange obtenu a été ajouté à une argile qui a été dispersée dans de l'eau distillée. Le mélange a été mis dans l'autoclave et par la suite dans l'étuve à 160°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois puis séché à 60°C pendant une nuit. Ce matériau est noté MS1B. Ce dernier a été subit à un traitement thermique à différentes températures (350, 450, 500°C) pendant deux heures. Schéma 1 illustre le processus général de la synthèse de notre matériau. La synthèse a été faite sans et avec différentes masses d'argile et sont noté : (MS0B, MS1B-P50, MS1B-P100, MS1B-P200, MS1B-P300), et à différentes températures de calcinations.



**Figure. II.A. 2:** Schéma du processus général de la synthèse des matériaux.

### II-A-3-1 : Optimisation des paramètres de synthèse

#### a. L'effet de masse de l'argile sur MSB1

Dont le but de déterminer l'effet de la masse de l'argile sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé à différentes masses de l'argile sur MS1B (0, 50, 100, 200, 300mg) pour obtenir le MS1B à différentes masse, L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de céfazoline à 20 mg/L à pH naturel (pH=6,75). Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, le mélange a été irradié pendant 180 min par la lumière visible. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analyser à 272,5nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis JASCO V-730, le taux de photo dégradation est calculé par la formule suivante :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \qquad \text{Eq.II.A.1}$$

#### b. L'effet de la température de traitement thermique du matériau

Afin de déterminer la température optimale de calcination de matériau pour une meilleure activité photo-catalytique. Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle à différentes températures (350, 450, 500°C) pendant 2 heures. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau et 100mL de solution de céfazoline avec MS1B non calciné et calciné à différentes températures. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant a été analysée comme précédemment.

## **Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible**

### **II-A-4 : Photo-dégradation de la céfazoline par MS1B**

#### **II-A-4-1 : Cinétique d'adsorption**

Afin de vérifier le phénomène d'adsorption dans le mécanisme d'élimination de la céfazolin par le matériau (MS1B). Une solution de CFZ à une concentration de 17 mg/L et à un pH naturel (pH=6,75) a été menée dans un bécher de 250mL avec un rapport solide/solution de 1g/L. La solution a été mise sous agitation pendant 120 min à l'ombre. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 120 min puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en antibiotique dans les surnageant après centrifugation sont analysées à 272,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV vis JASCO V-730.

#### **II-A-4-2 : Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel avec un rapport solide/solution de 1 g/L en présence de MS1B. La concentration de CFZ a été variée de 10 à 45mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 min à l'abri de la lumière. La solution a été séparées par centrifugation et les concentrations de l'antibiotique dans les surnageants sont analysées comme précédemment.

#### **II-A-4-3 : Cinétique de la photo-dégradation**

##### a. En absence du catalyseur : photolyse directe

Pour vérifier la stabilité de la CFZ vis-à-vis des irradiations de la lumière visible, une étude photo catalytique a été réalisée en absence du matériau. En effet, une solution de CFZ à 10 mg/L à pH naturel et à température ambiante. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 14 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 7 ml sont effectués chaque instant (t) et analysé à 272,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

##### b. En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo dégradation de CFZ en présence du catalyseur (MS1B) avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée dans les mêmes conditions que la photolyse directe à différentes concentrations entre 15 et 45 mg/L, à un pH naturel et température ambiante. Des prélèvements d'environ 6 à 7 ml sont effectués à différents temps de contact. Les solutions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/min et les surnageant sont analysés à 272,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

#### **II-A-4-4 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CFZ**

Le pH de la solution a une grande influence et il joue un rôle important dans le processus la photo dégradation de la CFZ. L'étude de l'effet de pH de la solution sur la dégradation de la CFZ a été effectuée avec une concentration de 15 mg/L avec différents milieux de pH de la solution (acide pH=3,08, basique pH= 9,89) et un rapport solide/solution de 1g/L. les solutions acide et basique ont été ajustés par l'ajout de HCl (0,1N) et NaOH (0,1N) respectivement.

## **Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible**

---

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 180 min puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en antibiotique dans les surnageant après centrifugation sont analysées comme précédemment.

### **II-A-4-5 : Identification des espèces responsable à la photo catalyse**

La photo dégradation des composés organiques peut être effectuée par des espèces radicalaires de façon individuelle ou pas. Ces espèces radicalaires peuvent être identifiées séparément par l'introduction de piègeurs de radicaux (scavengers). L'Etude de l'identification des espèces actives a été réalisée pour une concentration de 17 mg/L en CFZ à pH naturel et un rapport solide/solution de 1 g/L en présence de quatre piègeurs : méthanol (1 mmol/L) comme piègeur des radicaux suroxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), l'éthanol (1 mmol/L) pour les radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ), oxalate de sodium (1 mmol/L) en tant que piègeur des trous( $h^+$ ).

### **II-A-4-6 : Etude de réutilisation du photo catalyseur**

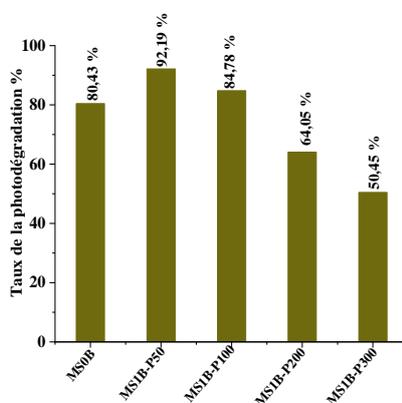
La stabilité du photo-catalyseur a été vérifiée par son efficacité photo catalytique en fonction du nombre de réutilisation sur la dégradation de la CFZ dans les mêmes conditions pendant 180 min pour chaque utilisation.

## Partie B : Résultats et discussions

### II-B-1 : Optimisation des paramètres de synthèse

#### II-B-1-1 : L'effet de masse de l'argile sur MSB1

Les résultats de l'efficacité de l'activité photo catalytique des matériaux synthétisés en fonction de différentes masses d'argile sont tracés sous forme d'histogramme, et présentés dans la figure II-B-1. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique est meilleur pour le matériau MS1B-P50. En effet, des taux de photo dégradation est de 80,43, 92,19, 84,78, 64, et 50,45% ont été obtenus avec MS0B, MS1B-P50, MS1B-P100, MS1B-P200 et MS1B-P300 respectivement.



**Figure. II.B. 1:** Effet de masse de support sur le taux de la photo-dégradation de la CFZ à 20 mg/L.

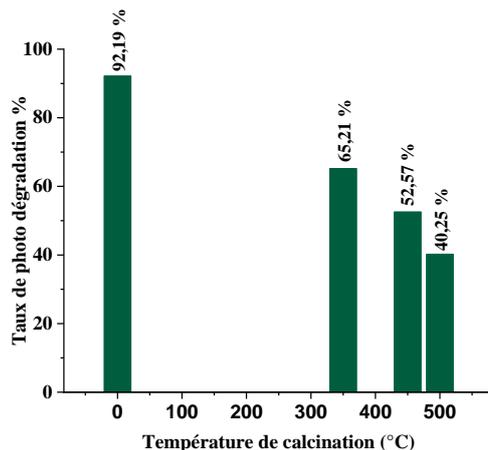
D'après les résultats de l'optimisation de l'effet de masse de l'argile sur le matériau, la suite de l'étude de l'application sous irradiation de la lumière visible a été réalisée avec le matériau MS1B-P50.

#### II.B.1.2. L'effet de la température de traitement thermique

Les résultats de l'effet de la température de calcination sur l'efficacité photo-catalytique de MS1B-P50 sous irradiation de la lumière visible sont tracée sous forme d'histogramme dans la figure II.B.2. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité est meilleure avec le matériau MS1B-P50 non calciné (NC) par rapport à celui calciné à différentes températures.

En revanche, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la température de calcination. En effet, des taux de photo dégradation de la CFZ est de 92,19 ; 65,21 ; 52,57 ; et 40,25%, pour MS1B-P50 non calciné et calciné à 350, 450, 500°C respectivement.

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible



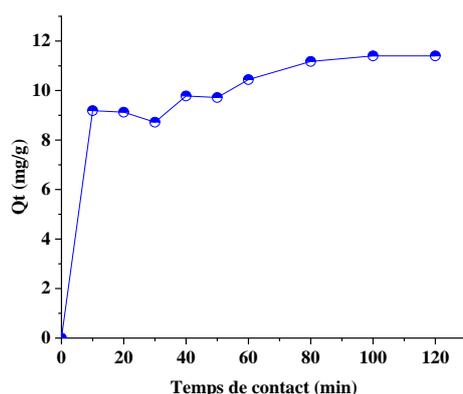
**Figure. II.B. 2:** Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-dégradation de la CFZ à 20 mg/L.

D'après ces résultats, la suite de l'étude de l'application photo catalytique a été réalisée par le matériau MS1B-P50 non calciné.

### II-B-1 : Cinétique d'adsorption

#### II-B-1-1 : Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la CFZ par MS1B-P50, sont tracés et présentés dans la figure II-B-3. A partir du tracé, on observe que l'adsorption de CFZ est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Cette rapidité est probablement due aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides. De plus, La quantité maximale adsorbée du matériau vis-à-vis CFZ est de 10,39mg/g pour une concentration en antibiotique de 17 mg/l.



**Figure. II.B. 3 :** Cinétique d'adsorption de la CFZ par MS1B-P50.

#### II-B-1-2 : Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire les modèles de la cinétique d'adsorption. Ces derniers sont en générale des lois cinétiques du premier ou second ordre.

## **Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible**

### **☞ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [10]. :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. II.B.1}$$

En intégrant l'équation II-1 entre les instants t=0 et t=t on obtient l'équation :

$$\text{Log}_{10}(Q_e - Q_t) = \text{Log}_{10}Q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad \text{Eq. II.B.2}$$

Avec :

$Q_e$  et  $Q_t$  (mg/g) respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre à l'instant (t).

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

### **☞ Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. II.B.3}$$

Avec :

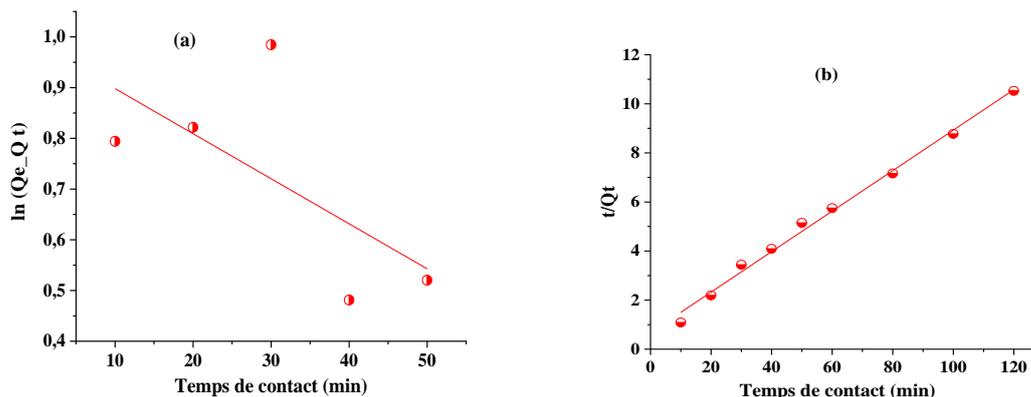
$k_2$ : ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1}$ ) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre se fait par le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps de l'équation II.B.4, tel que  $1/Q_e$  représente la pente et  $1/k_2Q_e^2$  l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue à partir de la forme linéarisée donnée par l'équation II.B.3 :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Eq. II.B.4}$$

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement ;

$k_2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact. Les tracés des résultats d'adsorption de CFZ selon les deux modèles sont présentés dans la Figure II.B.4.

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible



**Figure. II.B. 4:** Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-second ordre (b) à l'adsorption de CFZ par MS1B-P50.

A partir des tracés, les paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminés et sont regroupés dans le tableau II-B-1. A partir des valeurs de coefficient de corrélation ( $R^2$ ), les résultats de la cinétique d'adsorption sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de  $R^2$  du pseudo second ordre sont supérieures à 0,98. De plus, la valeur de la quantité maximale adsorbée théoriquement est proche à celles de l'expérimentale.

**Tableau II.B. 1 :** les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la CFZ par MS1B-P50.

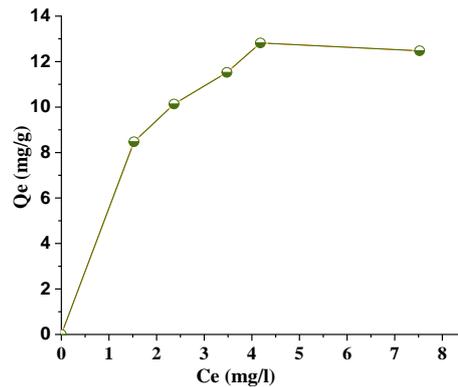
Matériaux	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		$k_1$ ( $\text{mn}^{-1}$ )	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ ( $(\text{mg/g})^{-1}\text{mn}^{-1}$ )	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	$R^2$
<b>MS1B-P50</b>	10,3891	0,0212	2,5726	0,4457	0,0100	12,1212	0,9939

$Q_{e, \text{exp}}$  : quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre ;

$Q_{e, \text{the}}$  : quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

### II-B-2 : Isotherme d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir.



**Figure. II.B. 5:** Isotherme d'adsorption de la CFZ par MS1B-P50

☞ Modèle d'Isotherme de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{bC_p}{1+bC_p} \quad \text{Eq. II.B.5}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Eq. II.B.6}$$

Avec :  $Q_m$  et  $b$  : constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.  
 $C_e$  : concentration de la substance à l'équilibre.  $Q_e$  : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide. En portant  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$ , une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/b Q_m$  est obtenue (Figure II.B.6 (a)), à partir du tracé de cette droite, les deux paramètres du modèle  $Q_m$  et  $b$  ont été déterminés. Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $b$ , ont un sens physique. La valeur de  $b$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide, certains auteurs considèrent la constante  $b$  comme un coefficient de distribution du soluté entre le solide et la solution, et la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [13]. L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

### ☞ Modèle d'isotherme de Freundlich

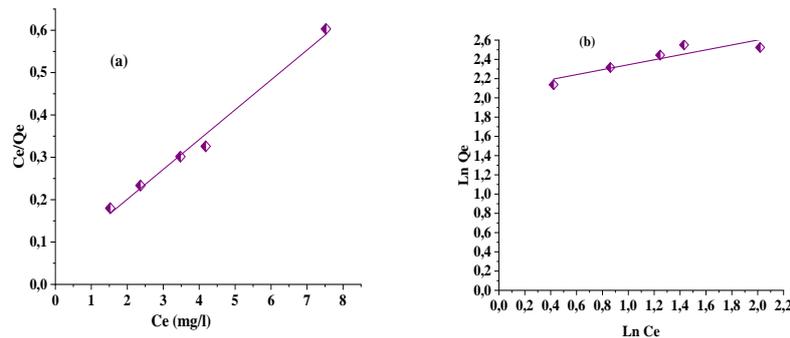
C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'isotherme d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des molécules de faibles concentrations par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. II.B.7}$$

Avec :  $Q_e$  : la Quantité adsorbée par gramme du solide,  $C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,  $K$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln} Q_e = \text{Ln} K + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad \text{Eq. II.B.8}$$

En traçant  $\text{Ln}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Ln}(C_e)$ , une droite de pente  $1/n$  et de l'ordonnée à l'origine  $\text{Ln}(K)$  est obtenue (Figure II.B.6 (b)).



**Figure. II.B. 6 :** Représentation des résultats d'adsorption de CFZ par MS1B-P50 selon le modèle de Langmuir (a) et Freundlich (b).

A partir des tracés, les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau II.B.2.

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

**Tableau II.B. 2:** les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la CFZ par MS1B-P50.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	N	K	R <sup>2</sup>	B (L/g)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>MS1B-P50</b>	3,6240	8,1639	0,6207	0,07	14,1653	0,9889

Les remarques qui ont été faites à partir des graphes de la figure II.B.6 (a) et (b) sont :

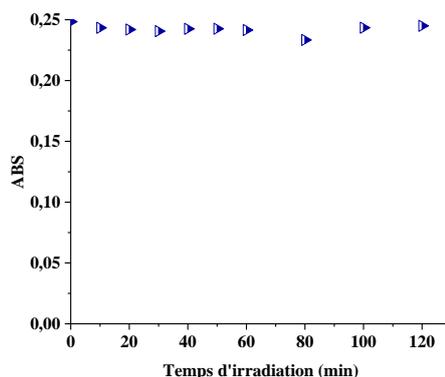
- ✓ Les résultats d'élimination de CFZ par le MS1B-P50 sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ( $R^2 > 0,98$ ) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.
- ✓ Il en ressort également du tableau II.B.2 que la capacité d'adsorption de MS1B-P50 vis-à-vis la CFZ est supérieur, ce qui nous indique que le matériau possède une affinité de sorption vis-à-vis la CFZ.

### II-B-2 : Aspect cinétique de la photo dégradation de la CFZ

#### II-B-2-1 : cinétique de la photo-dégradation

##### ☞ Effet de l'absence du matériau

La cinétique de la photo dégradation de la CFZ par photolyse direct pendant 120 minutes est présentée dans la figure II.B.3. A partir du graphe ; il apparait que la CFZ résiste bien aux irradiations de la lumière visible avec un taux de dégradation de 6,03%., et ceci reste inchangeable même après 180 min d'irradiation.

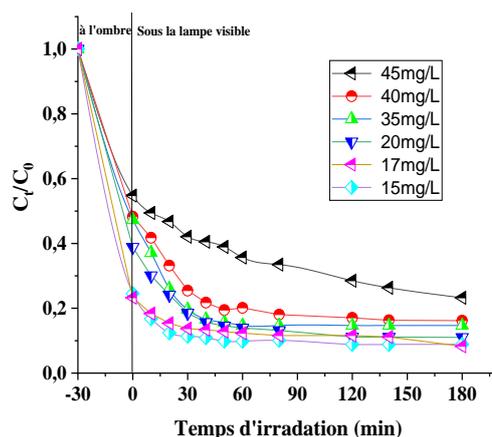


**Figure. II.B. 7:** Cinétique de la photo dégradation de la CFZ en absence du matériau : ( $C_i$  (CFZ)= 10 mg/L,  $V = 100$  mL, sous la lampe visible)

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

### ➤ Effet de présence du matériau

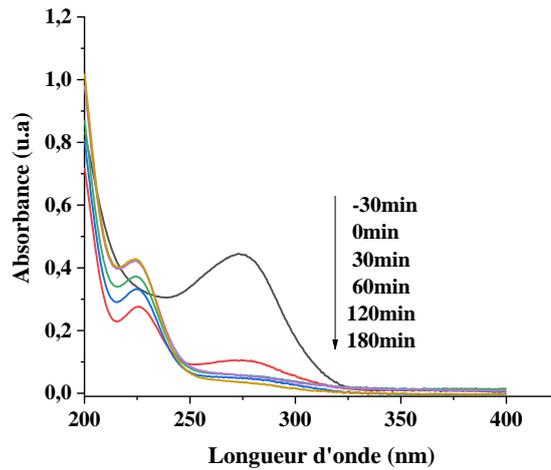
L'étude de cinétique de la photo dégradation de CFZ en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en CFZ de 15 à 45 mg/L à pH naturel. Les résultats obtenus en présence du matériau sont présentés dans la figure II.B.8. Les courbes tracées montrent que pour chaque concentration de l'antibiotique, la photo dégradation est plus rapide et meilleure. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 15mg/L de CFZ, le temps de photo-dégradation avec MS1B-P50 est de 180 minutes avec un taux de 92,19% en comparant avec la littérature [21-23]. P. Gholami et al [21] ont obtenus un temps de photo dégradation de CFZ de 180min et un taux de 85,5% mais avec une concentration de 3mmol/l, Y. Chen et al [22] ont trouvés un taux de photo dégradation de 42,45% après 180min d'irradiation avec une concentration en CFZ de 10mg/l. K. K. Abbas et al [50] ont obtenus après 300 min et une concentration de 2mg/l un taux 98,5%.



**Figure. II.B. 8:** Cinétique de dégradation photo-catalytique de CFZ par MS1B-P50 à différentes concentrations.

La figure II.B.9 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse à 20mg/L lors de sa photo-dégradation avec MS1B-P50.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photo dégradation de CFZ par MS1B-P50 sous irradiation de la lumière visible montre que l'antibiotique se dégrade complètement en présence MS1B-P50 après 180 min d'irradiation.



**Figure. II.B. 9:** Spectre de balayage de CFZ à 20 mg/L après photo dégradation en présence de MS1B-P50 à 1 g/L sous l'irradiation visible d'une lampe Tungstène 500 W.

➤ Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photo dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad \text{Eq. II.B.9}$$

Où :

V : Vitesse de dégradation photo-catalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) ;

Kapp : Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

C : Concentration en solution du Produits (mg/L) ;

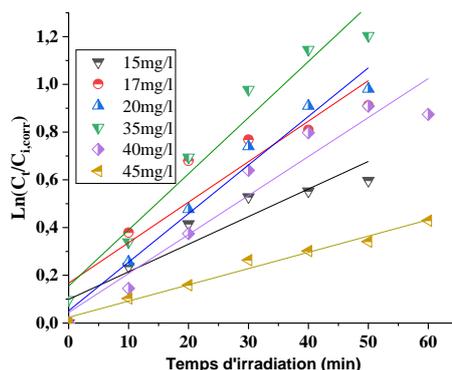
t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de l'équation II.B.9 (avec la limitation :  $C_t=C_{icorr}$  quand  $t = 0$ ) aboutit à l'équation suivante :

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_{icorr}} = K_{app}t \quad \text{Eq. II.B.10}$$

Les résultats de la photo dégradation par MS1B-P50 sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans les figures II.B.10. Pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur  $k_{app}$  a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible



**Figure. II.B. 10:** Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de CFZ par MS1B-P50.

Le tableau II.B.3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques  $k_{app}$  et les vitesses de concentrations initiales  $r_0$  à différentes concentrations initiales de CFZ avec le rapport solide/liquide de 1g/L et pH naturel. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en antibiotique avec des coefficients de corrélations ( $R^2$ ) supérieurs à 0,96 dont l'intervalle de concentration initial (de 15 à 45 mg/L).

**Tableau II.B. 3:** L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photo-dégradation.

Matériau	[CFZ] <sub>i</sub> (mg/L)	[CFZ] <sub>icorr</sub> (mg/L)	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$V_0$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
MS1B-P50	15	3,4764606	0,0143	0,9576	0,0497
	17	4,181299	0,0215	0,9502	0,0898
	20	8,5258566	0,0218	0,9909	0,1858
	35	15,719332	0,0277	0,9794	0,4354
	40	17,185667	0,0174	0,9800	0,3338
	45	22,690617	0,0074	0,9924	0,0429

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photo-catalytique hétérogène [23, 24]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés :

$$V_0 = K_{app} C_{i, corr} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i, corr}}{1 + K_{ads} C_{i, corr}} \quad \text{Eq. II.B.11}$$

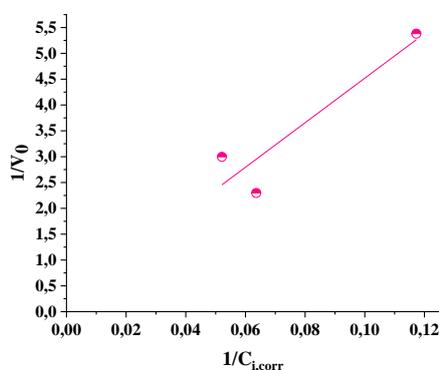
La linéarisation de l'équation II.B.11 donne l'équation II.B.12 indiquant la relation entre  $1/V_0$  et  $1/C_{0eq}$ .

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

$$1/V_0 = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}} \quad \text{Eq. II.B.12}$$

Où :  $V_0$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) est la vitesse initiale de dégradation photo-catalytique,  $K_{L-H}$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse),  $K_{ads}$  la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en  $\text{L mg}^{-1}$ , et  $C_{i,cor}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'ombre).

L'application du model linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du  $1/V_0$  en fonction de  $1/C_{i,cor}$  représenté sur la figure II.B.11.



**Figure.II.B. 11:** Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photo dégradation de CFZ par MS1B-P50 sous la lampe visible.

Les valeurs de  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau II.B.4. Les valeurs de  $K_{L-H}$  sont  $87,7192 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour MS1B-P50.

**Tableau II.B. 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo dégradation de CFZ par MS1B-P50 sous la lampe visible.**

Matériaux	$k_{LH}$ ( $\text{mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$
MS1B-P50	4,878	0,0038	0,8598

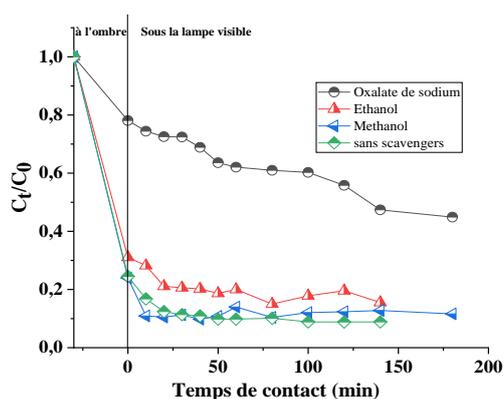
La première observation faite est que la valeur de la constante  $K_{L-H}$  est nettement supérieure à celle de  $K_{ads}$ . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, de multiples hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence. Lin et al, [25] supposent que cette augmentation de  $K_{L-H}$  est due à une photo adsorption, alors que selon Cunningham et al, [26,27], la réaction de photo dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Les valeurs de  $K_{L-H}$  sont  $4,918 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour MS1B-P50. Les résultats indiquent

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

que MS1B-P50 est plus efficace que d'autres matériaux qui ont été déjà étudiés W-ZnO\_450 [13], Bi-Zn-TiO<sub>2</sub>[9], BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO [25].

### II-B-3 : Identification des espèces responsables à la photo dégradation

Les radicaux superoxydes, HO<sup>•</sup>, les trous et les électrons photo-générés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière mutuelle ou individuelle dans la dégradation photo-catalytique des polluants organiques. L'ajout des scavengers (inhibiteurs d'espèces actives) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation [28-30]. La figure II.B.12 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la dégradation photo catalytique par MS1B-P50 sous la lumière visible. Une dégradation a été obtenue 180 min sans aucun scavengers. L'addition de d'oxalate de sodium (en tant que piègeur de trou) diminue le taux de la dégradation, en effet après 180 min d'irradiation seulement 55,11% a été obtenus. De plus, un taux d'environ 84,47% était atteint durant le même temps d'irradiation lorsque l'éthanol (comme scavengers de HO<sup>•</sup>) est ajouté. Cependant, l'ajout du méthanol (comme piègeur de radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) n'a pas influé sur la photo-dégradation par rapport à celui sans scavenger. Ce résultat indique tout d'abord que les trous h<sup>+</sup> est l'espèce active responsable majoritairement de la dégradation avec une contribution modérée de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et HO<sup>•</sup>.



**Figure. II.B. 12:** Identification des espèces actives avec différents scavengers sur la photo-dégradation de CFZ à 17 mg/L sous la lumière visible en présence de MS1B-P50.

### II.B.4 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de CFZ

Les résultats de la photo dégradation de CFZ sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la figure II.B.13. D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de photo dégradation de CFZ, Le taux de

## Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la photo-dégradation d'un polluant pharmaceutique sous irradiation de la lumière visible

dégradation de CFZ est de 91,19% pour un pH naturel (pH=6,75), après 180 min d'irradiation, cependant, ce taux diminue durant la même période à pH basique (pH=9,89) avec un taux de 74,68%, et diminue davantage à pH acide (pH=3,08) (29,30%).

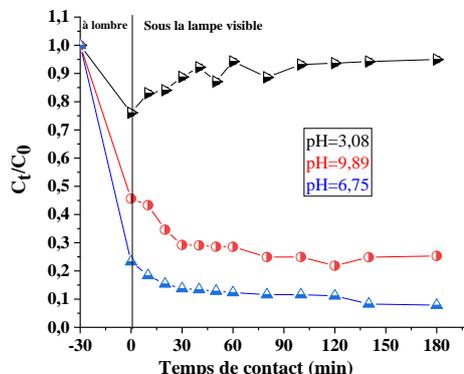


Figure.II.B. 13: Effet du pH de la solution sur la photo dégradation par le MS1B-P50.

### II.B.5 : Etude de réutilisation du matériau

La stabilité du matériau comme photo-catalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après six cycles. Le photo-catalyseur présente une très bonne efficacité, et stable même après cinq utilisations. En effet, le taux de la photo-dégradation après 3h dans chaque cycle était inchangé et le matériau reste efficace même après cinq utilisations.

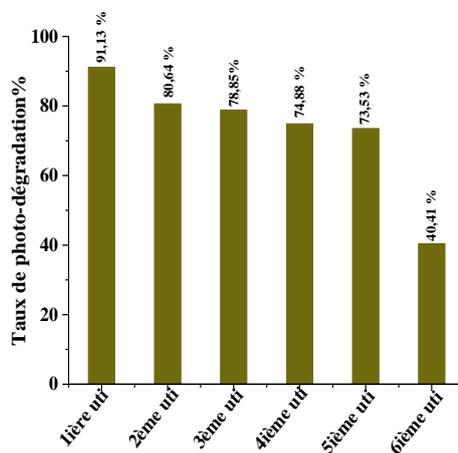


Figure.II.B. 14: Etude de la stabilité de MS1B-P50 dans la dégradation photo-catalytique de CFZ après Six utilisations sous la lumière visible, ([CFZ]<sub>i</sub>=17 mg/L, pH=6,75 ; rapport solide/solution = 1g/L).

### Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier un procédé d'oxydation avancé en particulier la photo catalyse en milieu hétérogène.

Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la préparation du matériau MS1B-P50 afin de développer des semi-conducteurs applicables dans le domaine du visible et le deuxième sur l'application du matériau synthétisé dans la photo dégradation de la Céfazoline (CFZ) choisi comme polluant pharmaceutique, largement employées dans l'industrie pharmaceutique, et les hôpitaux. Les résultats obtenus montrent que la photo catalyse hétérogène permettent de dégrader efficacement la CFZ, ils ont prouvé que :

Les résultats de l'optimisation de l'effet de masse de l'argile sur le matériau montrent une meilleur activité photo catalytique avec le matériau MS1B-P50.

Les résultats de l'effet de la température de calcination (NC, 350, 450, et 500 °C) ont montré que l'efficacité photo-catalytique est meilleur avec le MS1B-P50 non calciné.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de la CFZ par le MS1B-P50 a révélé une cinétique d'adsorption rapide.

En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec MS1B-P50. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis la CFZ est d'environ 12,12 mg/g.

Les résultats des isothermes d'adsorption avec MS1B-P50 est de type I, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude de la photo-dégradation de la CFZ, en absence du matériau, il apparait que la CFZ résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-dégradation d'environ 6,03% a été obtenu pour une concentration de 10mg/L après 180 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-dégradation de la CFZ d'une concentration de 15mg/L après 180 minutes d'irradiation avec un taux de 92,19.

L'étude de l'identification des espèces actives dans la photo-dégradation de la CFZ a démontré que le trou «  $h^+$  » est l'espèce active majoritairement responsable de la dégradation photo catalytique de l'antibiotique avec une contribution modérée et minime de «  $O_2^{\bullet-}$  » et  $OH^{\bullet}$ .

Les résultats de l'effet du pH montrent que la photo-dégradation de la CFZ est meilleure avec un pH neutre (6,75) avec un taux de dégradation de 91,19% après 180 min d'irradiation.

La stabilité photo catalytique de MS1B-P50 sous irradiation de la lumière visible a été testée après cinq cycles. Le photo-catalyseur présente une très petite diminution du taux de dégradation, en effet un taux de dégradation de 73,53 % est atteint après cinquième utilisations.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Lévi. Contamination des eaux par les résidus de médicaments et stratégies de prévention contamination of waters by drug residues and prevention strategies, Actualités Pharmaceutiques, 59, 2020, 18-23.
- [2] Z. bouguebina, contribution à l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère *Daphnia magna*, mémoire de master, (2014), université UFM Constantine, Algérie.
- [3] F. Belel, process de fabrication et contrôle de qualité de planadix Extra (500mg paracétamol,65mg caféine), mémoire de master, (2016). Université Constantine 1. Algérie.
- [4] H. Boukhors, optimisation de la dégradation d'atorvastatine calcium par photocatalyse, mémoire de master, (2022), université de mohamed el bachir el ibrahimi-bordj bouarreridj, Algérie.
- [5] M. Harbi, Gestion des déchets pharmaceutiques de saidal, mémoire de master, (2020), universite badji mokhtar - annaba badji mokhtar – annaba, Algérie.
- [6] H. Nichani, W. Hafoudin, étude de la dégradation d'un produit pharmaceutique par des procédés d'oxydation avancée, mémoire de master, (2021), université ahmed draia, adrar ,Algérie.
- [7] J. M. haguenoer, les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique, 2010, société France dans la santé publique. France.
- [8] C. Trehel, gestion du risque de contamination croisée en industrie pharmaceutique, thèse de doctorat en pharmacie, (2015), Université de Bordeaux, France.
- [9] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse, thèse de doctorat, 2016, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [10] W. Djelti, Etude de l'élimination photo-catalytique d'une pollution colorante en solution aqueuse, mémoire de master, 2020, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [11] F. Abdelkader, Etude de la décoloration par la photo-catalyse hétérogène de la rhodamine B sous les rayons visibles, mémoire de master, (2017), Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.

- [12] R. Boulanouar, Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques : source, risque et élimination, mémoire master, (2022), Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- [13] I. Benyamina, contribution à l'élimination d'un polluant organique à partir d'une solution aqueuse par la photocatalyse hétérogène, thèse de doctorat en-sciences, 2020, université de Mostaganem, Algérie.
- [14] F. Rif, Etude de l'élimination par photo-réduction de chrome hexa valentsous la lumière visible en présence de TiO<sub>2</sub> dopé par Zn et Bi, mémoire master, (2015), Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem, Algérie.
- [15] S. Chergui, Bouafia, R. Alloune, procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables, 163-170, (2007).
- [16] Y. Yamin, Elaboration de photo catalyseurs à base de nanotubes de TiO<sub>2</sub> modifiés par WO<sub>3</sub> et ZnO: applications à l'élimination de méthyléthylcétone et de l'H<sub>2</sub>S sous illumination UV-A et solaire, thèse de doctorat, 2013, université de Strasbourg. France.
- [17] S. Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bac tériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), thèse de doctorat. Université Claude Bernard- Lyon I, 2012. France.
- [18] B. Fourloul, Etude comparative de la dégradation photo catalytique de la Rhodamine B par des matériaux synthétisés différemment, mémoire de master, (2019), Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [19] M. alim, dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène, mémoire de master, (2013), école nationale polytechnique, Alger, Algérie.
- [20] Y. Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar, Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT, Chem. Eng. Journal, 184 (2012) 113-124.
- [21] P. Gholami, A. Khataee, A. Bhatnagar, Photocatalytic degradation of antibiotic and hydrogen production using diatom-templated 3D WO<sub>3-x</sub>@ mesoporous carbon nanohybrid under visible light irradiation, J. Clea. Prod., 275, 2020, 124157.

- [22] Y. Chena, H. Tian, W. Zhua, X. Zhang, R. Lia, C. Chen, Y. Huang, L-Cysteine directing synthesis of BiOBr nanosheets for efficient cefazolin photodegradation: The pivotal role of thiol, *J. Hazard. Mat.* 414 (2021) 125544.
- [23] K. K. Abbas, K. M. Shabeeb, A. A. A. Aljanabi, A. M. H. Abdulkadhim Al-Ghaban, Photocatalytic degradation of Cefazolin over spherical nanoparticles of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 mesoporous nanoheterojunction under simulated solar light, *Envi. Techn. Inno.*, 20 (2020) 101070.
- [24] E. Evgenidou, K. Fytianos and I. Poulios, Semiconductor -sensitized photodegradation of dichlorovos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.* 59 (2005) 81-89.
- [25] B. Benalioua, I. Benyamina, M. Mansour, K. Mensir, A. Bentoumi. B. Boury, synthesis of a new multi-heterojunction photocatalyst BiOI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO and its photocatalytic efficiency in the degradation of rhodamine B under visible light. *Des. Wat. Treat.*, 281(2023)265-275.
- [26] H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [27] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. Factors influencing efficiencies of TiO<sub>2</sub>-sensitized photodegradation. Part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [28] F. T. Li, X. J. Wang, Y. Zhao, J. X. Liu, Y. J. Hao, R.-H. Liu, D. S. Zhao, Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated, N–B–F-tri-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> via a microwave route, *Appl. Catal. B.* 144 (2014) 442-453.
- [29] L. M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Dona-Rodriguez, P. Falaras, A.M.T. Silva, TiO<sub>2</sub>, surface modified TiO<sub>2</sub> and graphene oxide-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 17-23.
- [30] I. Benyamina, K. Manseri, M. Mansour, B. Benalioua, Abdelhadi Bentouami, Bruno Boury, New Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light, *Applied Surface Science.* 483 (2019) 859-869.