



Faculty of Sciences and Technology

Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2025

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie CHIMIQUE

THÈME

**Dégradation photo catalytique de la Cefazolin par un
matériau composite supporté sur une argile sous irradiation
de la lumière visible**

Présenté par

LASSAL Ikram

RAHMOUNI Yousra

Soutenu le 17/06/ 2025 devant le jury composé de :

Président :	AZIZ Abdallah	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BESSAHA Fatiha	Professeure	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENALIOUA Bahia	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	BENAYADA Yacine	Doctorant	Université de Mostaganem

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène.....	3
I.1 : Introduction.....	3
I.2 : Notion de gap direct et indirect	4
I.3 : Différents types de semi-conducteur	4
I.3.1 : Semi-conducteur intrinsèque	4
I.3.2 : Semi-conducteur extrinsèque	4
I.4 : Applications des semi-conducteurs.....	5
I.4.1 : Sources de la lumière	5
I.4.1.1 : Diodes électroluminescentes	5
I.4.1.2 : Lasers	5
I.4.1.3 : Photovoltaïque	5
I.5 : Semi-conducteurs à propriétés photo catalytiques.....	5
I.5.1: Choix d'un semi-conducteur	7
I.6 : La photocatalyse hétérogène et le mécanisme réactionnel.....	7
I.7. Application de la photocatalyse hétérogène.....	8
I.7.1 : Application environnementale	8
I.7.1.1 : Traitement de l'eau.....	8
I.7.1.2 : Traitement de l'air	8
I.7.1.3 : Les surfaces autonettoyantes et antibuée.....	9
I.7.2 : Application énergétique	9
I.7.2.1 : Production d'hydrogène à partir d'un alcool.....	9
I.7.2.2 : Production d'hydrogène à partir de l'eau.....	9
I.7.2.3 : La réduction de CO ₂	10
I.8 : Conclusion	10
Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible.....	11
Partie A : Matériels et méthodes.....	11
II.A.1 : Introduction	11
II.A.2 : Réacteur et source d'irradiation.....	13
II.A.3 : Synthèse du matériau B_M_Y_Arg	13
II.A.3.1 : Optimisation des paramètres de synthèse	14

a) L'effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg	14
b) Le choix du polluant	14
II.A.4: Photo-dégradation de la céfazoline par B_M_Y_Arg	14
II.A.4.1 : Cinétique d'adsorption.....	14
II.A.4.2 : Isotherme d'adsorption	15
II.A.4.3 : Cinétique de la photo-dégradation	15
II.A.4.3.1 : En absence du catalyseur : photolyse directe.....	15
II.A.4.3.2 : En présence du catalyseur	15
II.A.4.4: Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CFZ	15
II.A.4.5: Identification des espèces responsable à la photo dégradation.....	15
II.A.4.6 : Etude de réutilisation du photo catalyseur	16
Partie B : Résultats et discussions.....	16
II.B.1 : Optimisation des paramètres de synthèse.....	16
II.B.1.1 : L'effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg.....	16
II.B.1.2 : Le choix du polluant	17
II.B.2. Photo dégradation de la cefazoline par le matériau synthétisé B_M _{20%} _Y_Arg.....	17
II.B.2.1 : Cinétique d'adsorption.....	17
a) Détermination du temps d'équilibre	17
c) Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	18
II.B.2.2 : Isotherme d'adsorption.....	20
II.B.2.3 : Cinétique de la photo dégradation de la CFZ.....	21
a) Etude de l'effet de l'absence du matériau.....	21
b) Effet de présence du matériau	22
II.B.2.4 : Modélisation de la cinétique de la photo dégradation de la CFZ.....	23
a) Selon le modèle du premier ordre	23
b) Selon le modèle Langmuir-Hinshelwood.....	24
II.B.5 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CFZ.....	26
II.B.6 : Identification des espèces responsable à la photo dégradation	26
II.B.7 : Etude de réutilisation du matériau.....	27
Conclusion générale	28
Références bibliographiques	30

Listes des figures

Figure I. 1: Structure de bandes d'un isolant, semi-conducteurs et d'un conducteur.	4
Figure I. 2: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs.	6
Figure I. 3: Principe général de la photocatalyse hétérogène.	7
Figure I. 4: Principaux applications de la photo catalyse hétérogène.	8
Figure. II.A. 1: Structure et spectre UV-vis de céfazoline à 15 mg/L	13
Figure II.B. 1: Effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg sur le taux de la photo-dégradation de la CFZ à 10mg/L	16
Figure II.B. 2: Taux de la photo dégradation en fonction des polluants à 10 mg/l sous la lumière	17
Figure II.B. 3: Cinétique d'adsorption de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg	18
Figure II.B. 4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg	19
Figure II.B. 5: Isotherme d'adsorption de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg	20
Figure II.B. 6: Représentation des résultats d'adsorption de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg selon le modèle de Freundlich (a) et Langmuir (b)	21
Figure II.B. 7 : Cinétique de la photo dégradation de la CFZ en absence du matériau : ([CFZ]= 5 mg/L, sous la lampe visible).	22
Figure II.B. 8: Cinétique de dégradation photo catalytique de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg à différentes concentrations.....	22
Figure II.B. 9: Spectre de balayage de la CFZ à 10 mg/L après photo dégradation en présence de B_M _{20%} _Y_Arg à 1 g/L sous irradiation visible d'une lampe Tungstène 500 W	23
Figure II.B. 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg	24
Figure II.B. 11: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-dégradation de la CFZ par B_M _{20%} _Y_Arg.....	25
Figure II.B. 12: Effet du pH de la solution sur la photo dégradation par le B_M _{20%} _Y_Arg.....	26
Figure II.B. 13: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo dégradation de la CFZ à 10 mg/L sous la lumière visible en présence de B_M _{20%} _Y_Arg.....	27
Figure II.B. 14: Etude de la stabilité du matériau dans la dégradation photo-catalytique de la CFZ après quatre utilisations sous la lumière visible, (Ci = 10 mg/L, pH = 6,3, rapport solide/solution = 1g/L)..	27

Listes des tableaux

Tableau I. 1: propriétés optiques et électroniques de quelques semi-conducteurs	7
Tableau.II.A. 1: Propriétés physicochimique de la céfazoline.....	13
Tableau II.B. 1: les paramètres cinétiques des deux modèles appliqués à l'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg.	19
Tableau II.B. 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la CFZ par le matériau	21
Tableau II.B. 3: L'effet de la concentration initiale de la CFZ et de matériau sur la cinétique de la photo-dégradation.	24
Tableau II.B. 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo dégradation de CFZ par B_M20%_Y_Arg sous la lampe visible.....	25

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 réalisé 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 **AZIZ Abdallah** directeur de laboratoire de valorisation des matériaux de nous avoir accueillie an sein de son laboratoire.

Nous exprimons nos plus sincères remerciements à Madame **BENALIOUA Bahia**, maitre de conférences « A » 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 trois mois. Nous lui sommes profondément reconnaissants pour sa générosité, sa grande patience, ainsi que pour sa disponibilité constante tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous s'adressons également nos remerciements à monsieur **BENAYADA Mohamed Yacine**, pour son co-encadrant et son soutien et ses encouragements.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **AZIZ Abdallah**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Nous adressons nos vifs remerciements à madame **BESSAHA Fatiha**, Professeure à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les membres de laboratoire de valorisation des matériaux, en particulier à Madame **DAOUD Meriem**, ingénieur de Laboratoire de « LVM », ainsi aux doctorants **HENNI Lahouaria** , **DJELTI Wafa**, **BENZAIDI Orkia** et bien d'autres. Nous les remercions chaleureusement pour leur aide précieuse, leurs conseils avisés, leur soutien constant, ainsi que pour leur sympathie et leur courtoisie tout au long de notre travail.

Dédicace

Tout d'abord, nous remercions Allah, le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail.

♥ Je dédie ma remise de diplôme, mon père qui peut être fier et trouver ici résultat de longues années de sacrifice et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit

♥ A ma chère Maman, tu m'as donné la vie, tu m'as élevé, tu t'es battu pour moi mais tu m'as surtout aimé inconditionnellement.

A ♥ mon bras droit, mon frère Mohamed amine, pour leur appuie et leurs encouragements et sa femme Rabha, à ses jeunes enfants

♥ A mes chères sœurs wahiba, kanza, souad, chahrazed, fatiha, qui n'ont pas cessé de mon conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

♥ A mon collègue yousra, à mes copines, mes compagnons et mon soutien dans toutes les situations.

IKRAM

Dédicace

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux

Je dédie ce modeste mémoire à ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon bonheur et ma réussite.

♥ A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

♥ A mon cher Papa, Pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifié afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

♥ A mes sœurs yasmine et maissa, ikram merci beaucoup pour tous les efforts.

♥ A mon frères tadj edinne.

♥ A mes copines, mes compagnons et mon soutien dans toutes les situation Salima et Soumia, Mariem, Rabiaa, Noura.

♥ A ma copine Ikram.

Enfin, je remercie tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin dans ce travail.

YOUSRA

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs ont connu un essor considérable, devenant des matériaux incontournables dans de nombreux domaines technologiques. Leur capacité unique à contrôler le flux des électrons a révolutionné des secteurs aussi variés que l'électronique, l'énergie, les télécommunications, et l'environnement. Dans l'industrie électronique, sont à la base de tous les circuits intégrés, microprocesseurs, capteurs et dispositifs numériques modernes. Parallèlement, dans le domaine de l'énergie, les semi-conducteurs jouent un rôle crucial dans la conversion photovoltaïque. Les panneaux solaires à base de silicium, tellure de cadmium...ect, permettent de transformer la lumière solaire en électricité de manière efficace et durable. En environnement, l'intérêt pour les semi-conducteurs s'est accru avec l'émergence des technologies de photocatalyse, utilisées pour la dégradation des polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau, l'air et les sols.

Les photo catalyseurs tels que le TiO_2 , ZnO ou WO_3 sont généralement actifs dans la région UV (qui représente 4% de la lumière solaire), et sont capables de générer des espèces oxydantes radicalaires qui minéralisent les contaminants. Ces technologies apparaissent aujourd'hui comme des alternatives prometteuses aux traitements conventionnels, notamment dans le contexte des pollutions émergentes (résidus pharmaceutiques, pesticides, colorants...). Mais ces matériaux ne sont pas assez efficaces pour une utilisation industrielle. C'est pourquoi diverses techniques et semiconducteurs ont été essayés et testés pour améliorer l'efficacité des photo catalyseurs dans la région visible et ainsi augmenter la production d'hydrogène ou réduire le temps nécessaire à la purification des eaux usées.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est focalisé sur la synthèse d'un nouveau semi-conducteur dans le but d'améliorer ces propriétés photo catalytique, élargissant sa gamme spectrale dans la région du visible, réduire la vitesse de recombinaison des paires e^-/h^+ , et lui permettant finalement d'être utilisé dans la photo catalyse hétérogène. Aujourd'hui, les antibiotiques occupent une place centrale en santé humaine et vétérinaire, mais leur usage massif, souvent excessif ou inapproprié, a entraîné des conséquences environnementales et sanitaires préoccupantes. Une part importante des antibiotiques administrés n'est pas entièrement métabolisée par les organismes vivants et est excrétée sous forme inchangée ou sous forme de métabolites actifs, rejoignant ainsi les réseaux d'assainissement et les milieux naturels. Ces molécules se retrouvent désormais dans diverses matrices environnementales : eaux usées, eaux de surface, eaux souterraines, sols, où elles peuvent persister et favoriser l'émergence des bactéries résistantes, un phénomène classé parmi les menaces sanitaires

Introduction générale

majeures par l’OMS. De plus, leur présence dans l’environnement peut perturber les écosystèmes aquatiques et affecter la faune microbienne.

Dans cette chronologie des idées, pour vérifier les propriétés photo catalytiques de ce matériau, nous avons choisi un polluant pharmaceutique, plus précisément la céfazoline « CFZ » qui est un antibiotique peu métabolisé dans l’organisme et est excrétée majoritairement sous forme inchangée par les reins, ce qui en fait un polluant émergent d’intérêt croissant. Et son élimination par les procédés conventionnels n’est pas toujours efficace. A cet effet, nous nous sommes intéressés à sa dégradation par la photo catalyse hétérogène sous irradiation de la lumière visible.

Ce mémoire se divise en deux parties décrits comme suit :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les semi-conducteurs et leurs applications dans la photo catalyse hétérogène.
- Le deuxième chapitre expose résultats d’application du matériau préparé (B_M20%_Y_Arg) sur la photo dégradation de la céfazoline dans le but de développer des tests photo catalytiques sur le matériau synthétisé permettant d’évaluer son efficacité sous irradiation de la lumière visible.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

I.1 : Introduction

Les semi-conducteurs sont le plus souvent des solides cristallins dont la conductivité électrique dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont des bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température [1].

Les semi-conducteurs sont généralement sous forme des oxydes métalliques selon leurs propriétés photo catalytiques, ils ont été reconnus comme des catalyseurs pour diverses applications. Ces semi-conducteurs se présentent sous forme des oxydes, des sulfures, des composites et des oxydes complexes, quelques exemples notables de ces solides semiconducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène environnementale comprennent TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , Fe_2O_3 , AgNbO_3 et SrTiO_3 . Ces composés ont montré des propriétés photochimiques variées [2].

Les propriétés électroniques des matériaux sont généralement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent le comportement d'un électron qui évolue dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons.

Dans un isolant, le niveau d'énergie de la bande de conduction est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence (figure I. 1). Le saut d'électron entre la bande de valence et la bande de conduction appelé la bande interdite (E_g) est plus rapide si ces deux bandes sont plus proches. Dans un semi-conducteur la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible. Une augmentation de température ou excitation par une source lumineuse permet de faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction [3]. Dans le cas d'un conducteur la bande de conduction est partiellement remplie. Le matériau contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

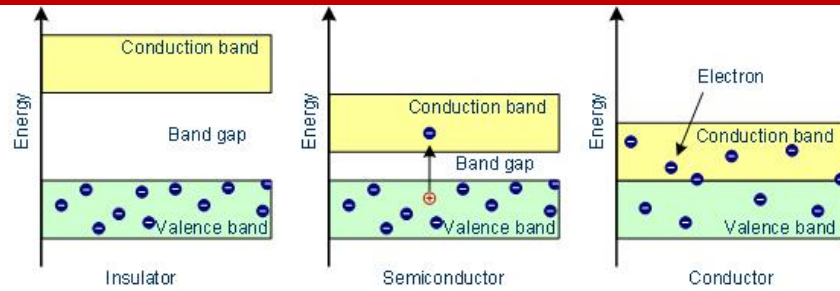


Figure I. 1: Structure de bandes d'un isolant, semi-conducteurs et d'un conducteur.

I.2 : Notion de gap direct et indirect

Le gap est en fait l'énergie séparant la bande de valence et celle de conduction.

➤ Gap direct :

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k .

➤ Gap indirect :

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [4].

I.3 : Différents types de semi-conducteur

En raison de leur capacité à conduire le courant électrique, les semi-conducteurs sont des matériaux qui se situent entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs purs (intrinsèques) ne sont ni de bons conducteurs ni de bons isolants. Les éléments semi-conducteurs les plus couramment utilisés sont le silicium, le germanium et le carbone. Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un est un semi-conducteur pur, et l'autre est un semi-conducteur dopé, appelé semi-conducteur extrinsèque.

I.3.1 : Semi-conducteur intrinsèque

Ce sont des semi-conducteurs très purs et bien cristallisés avec un réseau parfaitement périodique et en même temps ont une très faible teneur en impuretés (moins de 1 atome pour 10¹³ atomes de l'élément semi-conducteur), ils se comportent comme des isolants à très basse température, et leur conductivité augmente avec la température [5].

I.3.2 : Semi-conducteur extrinsèque

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques dopés avec des impuretés spécifiques qui leur confèrent des propriétés électriques adaptées aux

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

applications électroniques (diodes, transistors, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.) [5].

I.4 : Applications des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, biologique et le diagnostic médical.

I.4.1 : Sources de la lumière

I.4.1.1 : Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optoélectronique. Ils peuvent être utilisés comme base pour la fabrication de diodes électroluminescentes et ont la capacité d'être intégrés dans des matériaux hybrides organiques et inorganiques.

I.4.1.2 : Lasers

Le principe du laser repose sur la conversion de l'énergie de pompage en énergie lumineuse à l'aide d'un amplificateur optique intégré au sein d'une cavité résonante.

I.4.1.3 : Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. Les cellules solaires demeurant trop coûteuses pour une exploitation à grande échelle, le défi actuel consiste à développer des matériaux plus économiques. Dans ce contexte, une équipe de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne a mis au point un nouveau type de cellules reposant sur des films semi-conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane (TiO₂). L'absorption de la lumière est assurée par un colorant spécifiquement sélectionné, chimiquement adsorbé à la surface du semi-conducteur nanocristallin de TiO₂.

I.5 : Semi-conducteurs à propriétés photo catalytiques

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photo catalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donné par la relation suivante [6].

$$\lambda = \frac{1240}{E_g(eV)} \quad \text{Eq.I.1}$$

Eg : l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante :

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

I.5.1: Choix d'un semi-conducteur

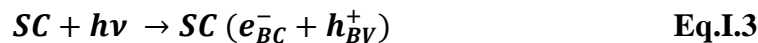
Les semi-conducteurs présentant des propriétés photo catalytique doivent répondre à certaines conditions très sélectifs pour être choisis, notamment l'activité catalytique, l'insolubilité, la non-toxicité. Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé grâce à la possibilité de son utilisation avec la lumière solaire ce qui réduit le coût. Le tableau I-1 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés en photo catalyse hétérogène.

Tableau I. 1: 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)	λ_{exc} (nm)
TiO_2	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO_2	+4,1	+0,3	+3,8	318
CdS	+2,1	-0,4	+2,5	496
WO_3	+3,0	+0,2	+2,8	443

I.6 : La photocatalyse hétérogène et le mécanisme réactionnel

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à la lumière dont l'énergie est supérieure ou égale à sa bande interdite, des paires électron-trou se forment selon la réaction suivante :



- Les électrons (e^-) sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction.
- Les trous (h^+) laissés dans la bande de valence peuvent oxyder des molécules adsorbées à la surface du photo catalyseur.

Ces charges migrent ensuite vers la surface du catalyseur, où elles participent aux réactions d'oxydoréduction impliquant des espèces réactives comme les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et les anions superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), favorisant ainsi la décomposition des polluants organiques ou la réduction de l'eau en hydrogène comme le montre la figure I.3 [8].

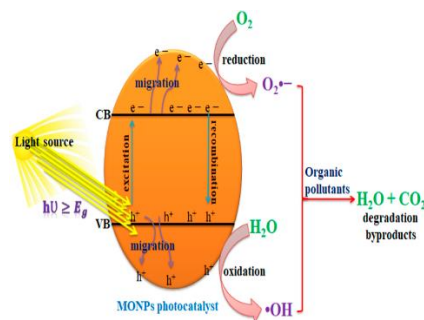


Figure I. 3: Principe général de la photocatalyse hétérogène.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

I.7. Application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène trouve des applications dans de nombreux domaines de recherche, en particulier dans le domaine de l'environnement. Elle est notamment utilisée pour le traitement des eaux, permettant la dégradation de divers polluants tels que les pesticides, les insecticides, les composés azotés ou encore les colorants. En plus du traitement des eaux, cette technologie est également exploitée pour la purification de l'air, la fabrication de surfaces autonettoyantes (verres, bétons, ciments, etc.), ainsi que dans le domaine de l'énergie. Parmi les applications énergétiques, on peut citer la production d'hydrogène, l'utilisation de l'énergie solaire pour la photodissociation de l'eau, ainsi que la réduction du CO₂ [9].

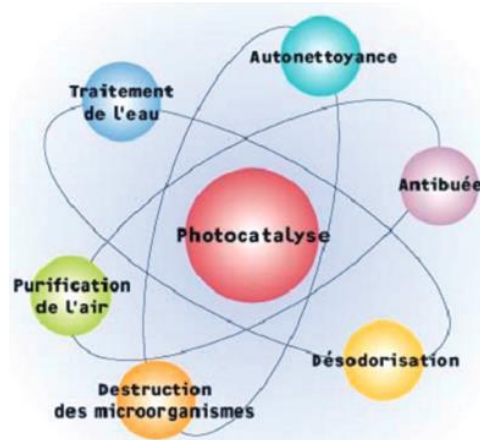


Figure I. 4: Principaux applications de la photo catalyse hétérogène.

I.7.1 : Application environnementale

I.7.1.1 : Traitement de l'eau

La pollution de l'eau peut être provoquée par diverses sources de pollution, les rejets agricoles (des pesticides, des engrais), La dépollution de l'eau consiste soit à la photo dégradation de polluants organiques ou à la photo-réduction des polluants inorganiques [10].

I.7.1.2 : Traitement de l'air

Les principales sources de pollution atmosphérique proviennent de l'activité industrielle et des moyens de transport. Afin de réduire l'impact de ces polluants, différentes méthodes de traitement de l'air sont mises en œuvre. Celles-ci permettent de dégrader plusieurs substances toxiques présentes dans l'atmosphère, telles que le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le monoxyde de carbone (CO), ainsi que, de manière générale, les composés organiques volatils (COV), comme les solvants organiques [11].



Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène

I.7.1.3 : Les surfaces autonettoyantes et antibuée

La surface d'un film de dioxyde de titane (TiO₂), lorsqu'elle est exposée aux rayons UV, est capable d'éliminer les contaminants organiques fixés sur le vitrage. Ce phénomène repose sur une action photo catalytique et non sur un effet mécanique. En plus de ses propriétés autonettoyantes, le TiO₂ rend les surfaces super hydrophiles, empêchant ainsi la formation de buée en favorisant l'étalement uniforme de l'eau.

Ce traitement n'est pas limité aux vitrages : il peut également être appliqué à d'autres matériaux comme les céramiques, plastiques, bétons, ciments, carrelages et textiles [11].

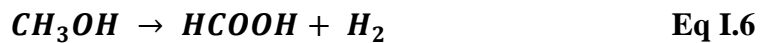
I.7.2 : Application énergétique

I.7.2.1 : Production d'hydrogène à partir d'un alcool

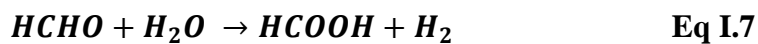
La production d'hydrogène à partir d'alcools purs, tels que le méthanol, peut être réalisée par photocatalyse, un procédé activé sous lumière (souvent UV). Ce processus implique des réactions successives de réforme photo catalytique, permettant la conversion de l'alcool en hydrogène (H₂) et en composés intermédiaires comme les aldéhydes, les cétones ou le dioxyde de carbone (CO₂) [12].

L'une des voies les plus étudiées est la déshydrogénation du méthanol (CH₃OH), qui suit généralement ces étapes :

✚ *Déshydrogénation du méthanol :*



✚ *Formation d'acide formique (HCOOH) et libération d'hydrogène :*



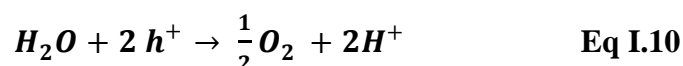
✚ *Décomposition de l'acide formique :*



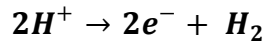
Au total, ce procédé permet une libération efficace d'hydrogène, une source d'énergie propre, tout en valorisant des composés organiques comme les alcools.

I.7.2.2 : Production d'hydrogène à partir de l'eau

Connue par « Water splitting » la réaction thermodynamiquement impossible de production de H₂ à partir de H₂O peut être possible soit par un procédé électrochimique ou soit par un procédé photo-catalytique. L'objectif de ce dernier est d'utiliser l'énergie solaire en présence d'un photo-catalyseur pour obtenir de l'hydrogène qui servira à la production de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit [12].



Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs à propriétés photo catalytique et leurs rôles dans la photocatalyse hétérogène



Eq I.11

I.7.2.3 : La réduction de CO₂

La réduction par photo catalyse du dioxyde de carbone, molécule thermodynamiquement inerte et très stable, a pour objectif de réduire sa quantité dans l'atmosphère tout en le valorisant par la synthèse de combustibles (solar fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces réactions assimilées à une photosynthèse artificielle aboutissent à la production d'acide formique, de formaldéhyde, de méthanol, de méthane, mais aussi de monoxyde de carbone.

La photo catalyse hétérogène aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures comme: la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical, application pharmaceutiques et biopharmaceutiques, la protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles [13].

I.8 : Conclusion

Après leur libération de la paire de trous, les semi-conducteurs sont cruciaux pour convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique en photocatalyse hétérogène. Ils provoquent des réactions d'oxydoréduction en irradiant une fois qu'ils ont généré des paires électron-trou. Les applications de ces réactions sont nombreuses, allant du traitement de l'eau à la dépollution de l'air et à la production d'hydrogène. Les semi-conducteurs ont de nombreuses caractéristiques que leur efficacité dépend et incluent la largeur de leur bande interdite, leur stabilité chimique, et leurs charges photoinduites bien séparées. En- way largement utilisé TiO₂ offre des toutes ces fonctionnalités. Cependant, les scientifiques ont étudié d'autres matériaux et solutions, telles que le dopage, pour élargir le spectre d'absorption dans le visible et ainsi la réactivité du photo catalyseur.

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible.

Partie A : Matériels et méthodes

II.A.1 : Introduction

Depuis quelques années, les entreprises pharmaceutiques exposent une large variété de produits ainsi que des sous-produits complexes de déchets toxiques qui ne sont pas facilement dégradables et qui sont rejetés dans l'environnement. Par conséquent, ces substances pharmaceutiques provoquent une contamination des milieux aquatiques par ces molécules stables. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et parfois de leurs propriétés intrinsèques [14]

Les produits pharmaceutiques sont des médicaments formés de molécules organiques très stables et répondent à des normes internationales. Ils sont classés selon leur fonctions ; tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, antihistaminiques, les fortifiants...[15].

La céfazoline (CFZ) appartient à la classe des antibiotiques céphalosporines de première génération. Elle est utilisée à la fois en médecine humaine et vétérinaire, étant autorisée dès l'âge de 1^{er} mois chez l'enfant. Elle est utilisée pour traiter des infections bactériennes graves, touchant les poumons, les os, l'estomac, les valvules cardiaques et les voies urinaires [16].

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 $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ et la concentration des déchets traités de l'eau potable est d'environ $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ [16].

La molécule de céfazoline est décomposée en trois principaux sous-produits intermédiaires : le tétrazole-COOH, le dihydrothiazine/ β -lactame et le thiadiazole.

Le mécanisme de la dégradation des sous-produits intermédiaires a également été proposé en détail comme illustré dans le Schéma 1 en présence d'un photo catalyseur. Trois voies réactionnelles possibles ont été envisagées :

1. La première voie (I) correspond à une réaction d'hydroxylation dans laquelle les trous positifs h^+ attaquent le tétrazole-COOH intermédiaire. Le radical OH^{\bullet} est particulièrement adapté pour rompre les liaisons entre les atomes d'azote dans le cycle tétrazole, qui possède de fortes propriétés électrophiles.

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

- La deuxième voie (II) implique l'oxydation du cycle β -lactame/dihydrothiazine par le radical $O_2^{\cdot-}$. La lactonisation se produit par la réaction entre le radical $O_2^{\cdot-}$ et les groupes carboxyles, formant une lactone comme sous-produit [17]. Par ailleurs, le cycle dihydrothiazine est fragmenté par une oxydation supplémentaire, entraînant la rupture du cycle β -lactame.
- La troisième voie (III) correspond à l'attaque du cycle thiadiazole par le radical OH^{\cdot} , conduisant à la formation du composé 5-méthyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, comme le montre le Schéma 2. Ce composé est totalement converti en sous-produits moins nocifs par la poursuite de la dégradation du cycle thiadiazole. Les composés résultants sont l'azote sous forme de nitrate (NO_3^-), le soufre sous forme de sulfate (SO_4^{2-}), ainsi que du dioxyde de carbone (CO_2), libéré dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Le tableau II.A.1 présente les propriétés physico-chimiques de la céfazoline.

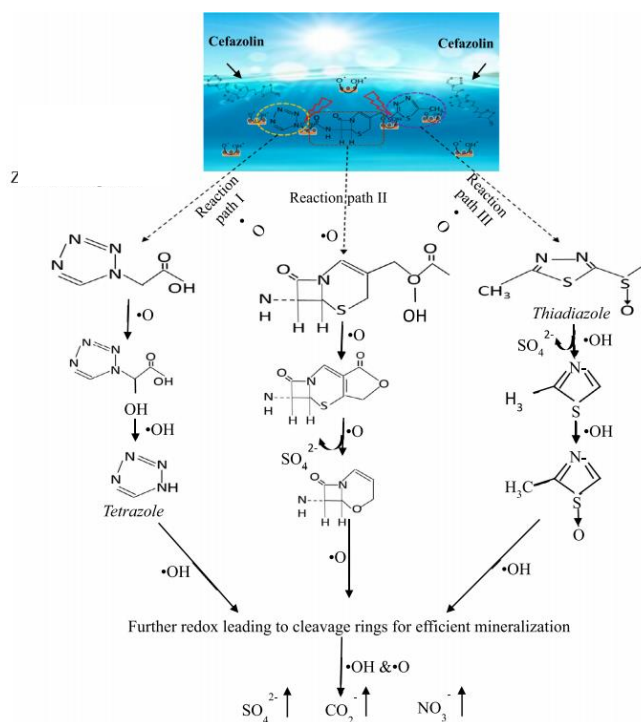


Schéma 1 : Mécanisme de dégradation photo catalytique de la céfazoline.

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

Tableau.II.A. 1: Propriétés physicochimique de la céfazoline.

Parameters	Caractéristiques
Formule brute	$C_{14}H_{13}N_8NaO_4S_3$
Masse molaire (g/mol)	454,51
Aspect physique	solide blanc à blanc cassé
Nom commercial	Cefazal
Nom chimique	(6R,7R)-3-[(5-méthyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thiométhyl]-8-oxo-7-[2-(1H-tétrazol-1-yl)acétamido]-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ène-2-carboxylique acide

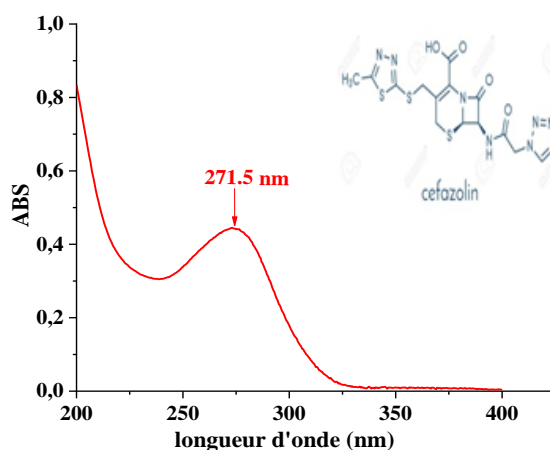


Figure. II.A. 1: Structure et spectre UV-vis de céfazoline à 15 mg/L

La structure et le spectre d'absorption de la solution de la CFZ à 15mg/L sont présentés dans la Figure. II.A.1, obtenus en balayant les longueurs d'onde de 200 nm à 400 nm. Le spectre montre une bande d'absorption caractéristique dans la région ultraviolette exactement à 271,5 nm.

II.A.2 : Réacteur et source d'irradiation

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 B_M_Y_Arg

La synthèse du matériau B_M_Y_Arg a été faite par dissolution des trois sources de métaux différents avec des pourcentages molaires différents du « M » en présence d'argile (Arg). Une solution contenant une masse d'un oxyde métallique « B » a été mélangée avec une autre solution contenant un mélange de deux sources métalliques différents « M » et « Y » en

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

modifiant le pourcentage molaire du « M » (10, 20, 30%) pour chaque synthèse, 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 B_M_(10,20,30%)_Y_Arg.

II.A.3.1 : Optimisation des paramètres de synthèse

a) L'effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg

Dont le but de déterminer l'effet du pourcentage molaire du « M » sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé à différents pourcentages de « M » sur B_M_Y_Arg (10, 20, et 30%) pour obtenir le B_M_(10,20,30%)_Y_Arg à différents pourcentages, L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 50 mg de chaque matériau dans 50 ml d'une solution de la CFZ à 10 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-désorption. Une fois l'équilibre est atteint, le mélange a été mis sous irradiation de la lumière visible pendant 165 min. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 30 min et le surnageant a été analysé à 271,5nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis Jasco, le taux de photo dégradation est calculé par la formule suivante :

$$\frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100\% \quad \text{Eq.II.A.1}$$

b) Le choix du polluant

Dont le but de choisir le polluant pour la suite de notre étude, des tests préliminaires ont été réalisés avec quatre polluant différents : la rhodamine B, le chrome hexavalent, céfazoline, et Ibuprofène. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 50 mg du matériau dans 50 ml d'une solution de différents polluants à 10 mg/L à pH naturel comme précédemment. 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 est atteint, le mélange a été mis sous irradiation pendant 165 min. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 30 min et le surnageant a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

II.A.4: Photo-dégradation de la céfazoline par B_M_Y_Arg

II.A.4.1 : Cinétique d'adsorption

Pour étudier le phénomène d'adsorption dans le mécanisme d'élimination de la CFZ par B_M_Y_Arg, une solution de CFZ à une concentration initiale de 15 mg/L et à un pH naturel de 6,34 a été mise dans un bécher de 250 ml avec un rapport solide/solution de 1 g/L. La solution a été agitée à l'ombre pendant 120 minutes. Des prélèvements ont été réalisés à des intervalles

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

réguliers durant cette période, puis centrifugés. Les concentrations d'antibiotique à l'équilibre ont été déterminées après centrifugation par spectrophotométrie UV-visible à 271,5 nm.

II.A.4.2 : Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies à pH naturel, avec un rapport solide/solution de 1 g/L en présence de B_M_Y_Arg. La concentration de CFZ a été variée entre 7,5 et 25 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'abri de la lumière, la solution a été séparée par centrifugation, puis les concentrations de la CFZ dans les surnageants ont été analysées selon la méthode décrite précédemment.

II.A.4.3 : Cinétique de la photo-dégradation

II.A.4.3.1 : En absence du catalyseur : photolyse directe

Pour évaluer la stabilité de la CFZ face à l'irradiation par la lumière visible, une étude photo catalytique a été menée en absence du matériau. Une solution de CFZ à 5 mg/L, à pH naturel et à température ambiante, a été exposée à une lampe visible de 500 W placée à 14 cm de la solution. Des prélèvements d'environ 5 ml ont été réalisés à différents instants (t) et analysés à 271,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

II.A.4.3.2 : En présence du catalyseur

L'étude cinétique de la photo dégradation de la CFZ en présence du catalyseur B_M_Y_Arg, avec un rapport solide/solution de 1 g/L, a été réalisée dans les mêmes conditions que la photolyse directe, pour des concentrations variant de 7,5 à 25 mg/L, à pH naturel et à température ambiante. Des prélèvements d'environ 5 ml ont été effectués à différents temps. Les solutions ont été séparées par centrifugation à 4000 tours/min, puis les concentrations de CFZ dans les surnageants ont été analysées à 271,5 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

L'étude de l'effet du pH sur la dégradation photo catalytique de la CFZ a été réalisée avec une concentration de 15 mg/L, en utilisant deux milieux de pH acide (pH=3,44) et basique (pH=9,70), avec un rapport solide/solution de 1g/L. Les solutions acide et basique ont été ajustées respectivement par addition de HCl (0,1N) et NaOH (0,1N). Des échantillons ont été prélevés à des intervalles réguliers pendant 165 minutes, puis centrifugés. Les concentrations en CFZ dans les surnageants après centrifugation ont été analysées comme précédemment.

II.A.4.5: Identification des espèces responsable à la photo dégradation

La dégradation photo catalytique des polluants organiques peut être assurée par différentes espèces radicalaires, agissant d'une manière individuelle ou combinée. Ces espèces

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

radicalaires peuvent être identifiées séparément par l'utilisation de piègeurs spécifiques (les scavengers). Dans cette étude une solution de la CFZ à une concentration de 10 mg/L et à pH naturel, avec un rapport solide/solution de 1g/L, quatre scavengers ont été testés pour identifier l'espèce responsable à la photo dégradation de la CFZ : le méthanol (1 mmol/L) comme piègeur des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), l'éthanol (1 mmol/L) pour les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}), et l'oxalate de sodium (1 mmol/L) en tant que piègeur des trous positifs (h^+).

II.A.4.6 : Etude de réutilisation du photo catalyseur

La réutilisation de B_M_Y_Arg dans la photo-dégradation de la CFZ ont été effectuées avec une concentration initiale de 10mg/L à un pH naturel (pH=6,34), et avec un rapport solide/solution de 1g/L. Après irradiation de 165 min sous la lumière visible, le photo catalyseur a été séparé par centrifugation, séché à 60°C pendant une nuit, puis il a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 10 mg/L de la CFZ dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de quatre fois.

Partie B : Résultats et discussions

II.B.1 : Optimisation des paramètres de synthèse

II.B.1.1 : L'effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg

L'efficacité de l'activité photo catalytique des matériaux préparés en fonction du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II.B.1. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau dont le pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg est de 20%. En effet, des taux de photo dégradation de la CFZ est de 32,54 ; 89,70 ; et 52,93% ont été obtenus avec B_M_{10%}_Y_Arg, B_M_{20%}_Y_Arg, B_M_{30%}_Y_Arg respectivement.

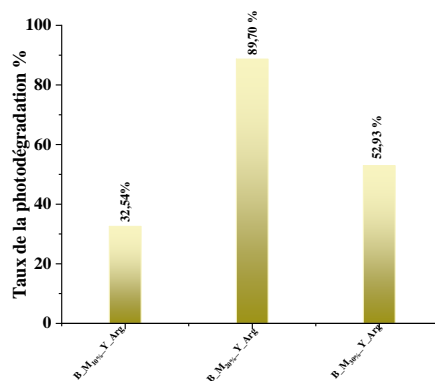


Figure II.B. 1: Effet du pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg sur le taux de la photo-dégradation de la CFZ à 10mg/L

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

II.B.1.2 : Le choix du polluant

L'efficacité de l'activité photo catalytique de B_M20%_Y_Arg sous irradiation de la lumière visible en fonction des quatre polluants choisis, la rhodamine B, le chrome hexavalent, céfazoline, et Ibuprofène est tracé sous forme d'histogramme dans la figure II.B.2. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité de l'activité photo catalytique est meilleure avec la RhB, CFZ, et ibuprofène par rapport à celle du Cr(VI). En effet, des taux de photo dégradation de 99,59 après 90 min ; 89,70 ; 91,40 ; et 45,18 % avec B_M20%_Y_Arg pendant 180 min sous irradiation de la lumière visible.

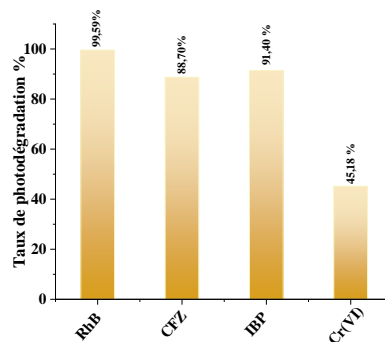


Figure II.B. 2: Taux de la photo dégradation en fonction des polluants à 10 mg/l sous la lumière Visible

D'après ces résultats, la suite de notre étude de l'application photo catalytique a été réalisée par le matériau B_M20%_Y_Arg et avec céfazoline comme polluant.

II.B.2. Photo dégradation de la céfazoline par le matériau synthétisé B_M20%_Y_Arg

II.B.2.1 : Cinétique d'adsorption

a) Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg, sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure II.B.3. A partir de tracé, il en ressort que l'adsorption est rapide, en effet ; l'équilibre est atteint en bout de 30 minutes. Cette rapidité peut être s'expliquer par le phénomène de sorption physique à la surface qui sont généralement très rapides, par ailleurs, La quantité maximale adsorbée de la CFZ vis-à-vis le matériau est de 4,68 mg/g et ce pour une concentration initiale en antibiotique de 15mg/l.

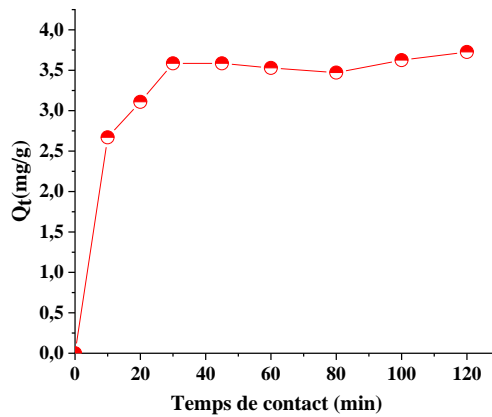


Figure II.B. 3: Cinétique d'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg

c) Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont proposés dans la littérature pour modéliser la cinétique d'adsorption. Ces modèles reposent généralement sur des lois cinétiques de pseudo premier ou de second ordre.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

L'équation différentielle décrivant le modèle cinétique du premier ordre s'écrit comme suit [18] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. II.B.1}$$

Où :

Q_e (mg/g) : la quantité adsorbée à l'équilibre ;

Q_t (mg/g) : la quantité adsorbée à l'instant t ;

k_1 (min^{-1}) : la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

En intégrant l'équation II.B.1 entre $t=0$ et $t=t$, on obtient la relation suivante :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log } Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. II.B.2}$$

Avec :

Q_e et Q_t en (mg/g) représentent respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t , k_1 (min^{-1}) est la constante cinétique caractérisant la vitesse de la réaction d'adsorption.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du modèle cinétique du pseudo-second ordre est de la forme :

$$\frac{dQ}{tQ} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. II.B.3}$$

Après intégration de l'équation II.B.3 on obtient une forme linéaire d'équation suivante [18]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. II.B.4}$$

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps donne une droite dont la pente est égale à $1/Q_e$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $1/k_2 Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent respectivement les quantités de soluté adsorbées (en mg par gramme d'adsorbant) à l'équilibre et à l'instant t , k_2 (en $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est la constante cinétique apparente du modèle pseudo-second ordre, et t est le temps de contact en minute. L'application de ces deux modèles cinétiques sont présentées dans les figures II.B.4 (a) et (b).

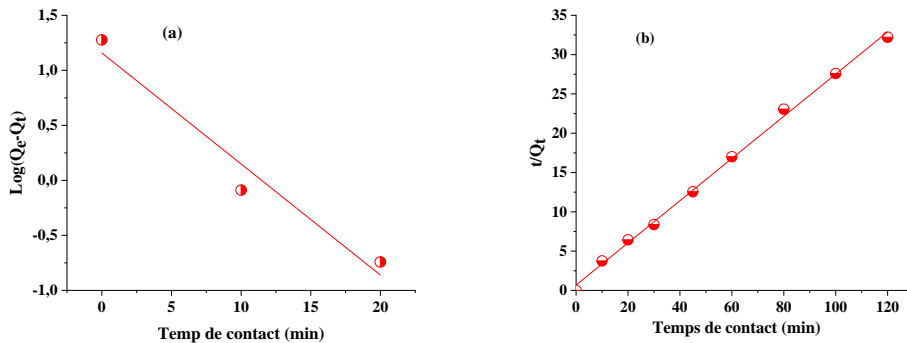


Figure II.B. 4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés de la figures III.B.4 (a) et (b) et sont regroupés dans le tableau II.B.1. Selon les coefficients de corrélation (R^2) des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second-ordre qu'avec celui de pseudo-premier ordre.

En effet, le coefficient de corrélation R^2 du pseudo second ordre est supérieur à 0,99. De plus, les capacités d'adsorption théorique déterminée par le modèle de pseudo-second ordre sont très proches à des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont différentes.

Tableau II.B. 1: les paramètres cinétiques des deux modèles appliqués à l'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg.

Matériau	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{e\ thé}$ (mg /g)	R^2	k_2 (min^{-1})	$Q_{e\ thé}$ (mg/g)	R^2
B_M20%_Y_Arg	4,68	0,2424	3,2825	0,9202	0,0030	4,4257	0,9984

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

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

II.B.2.2 : Isotherme d'adsorption

Les résultats de l'isotherme d'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure II.B.5. A partir du tracé, il en ressort que la courbe suit une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats.

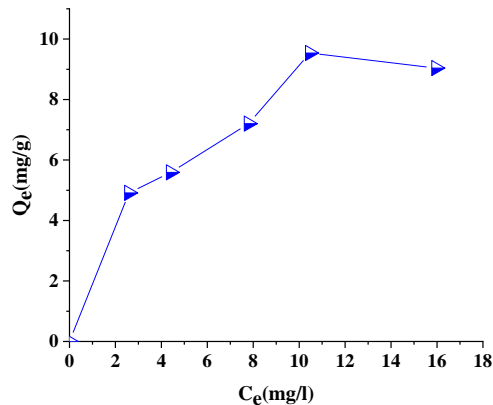


Figure II.B. 5: Isotherme d'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption, deux modèles d'adsorption les plus usuellement appliqués peuvent être utilisés. Le modèle de Freundlich, et celui de Langmuir, dont les équations sont données ci-dessous.

➤ **Modèle de Langmuir**

Cette isotherme peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{Eq.II.B.5}$$

Q_{\max} et b constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée ;

C_e : concentration de la substance à l'équilibre ;

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq.II.B.6}$$

➤ **Modèle de Freundlich**

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

X/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide ;

C_e : concentration la substance à l'équilibre;

K et n : constante à une température donnée ;

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques :

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

$$\ln(x/m) = (1/n) \ln C_e + \ln K \quad \text{Eq.II.B.8}$$

Les résultats de l'isotherme linéarisé selon les deux modèles sont présentés dans la figure II.B.6 (a) et (b).

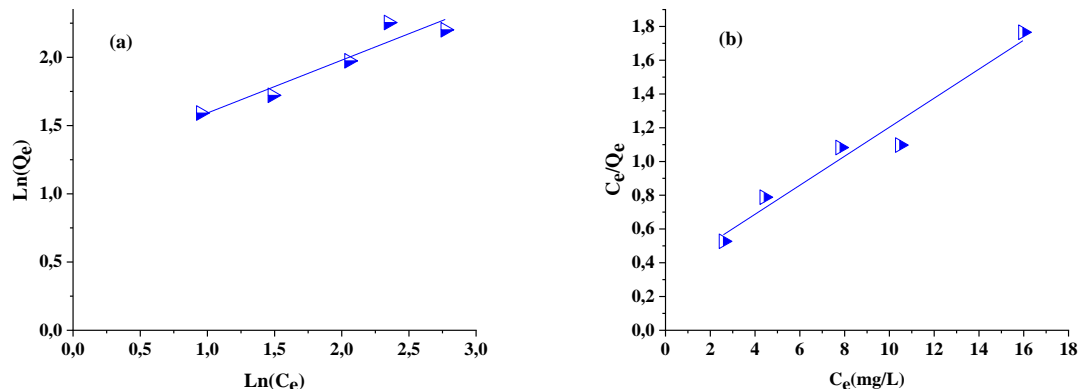


Figure II.B. 6: Représentation des résultats d'adsorption de la CFZ par B_M20%_Y_Arg selon le modèle de Freundlich (a) et Langmuir (b)

les paramètres des deux modèles à partir de leurs équations linéaires ont été déterminés et sont regroupés dans le tableau II.B.2.

Tableau II.B. 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la CFZ par le matériau

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	N	K	R ²	B	Q _{max}	R ²
B_M20%_Y_Arg	1,6843	2,1357	0,9011	0,2813	10,6279	0,9679

Les constatations faites à partir des graphes de la figure II.B.6 révèlent que :

- ✓ Les résultats d'élimination de la CFZ par B_M20%_Y_Arg sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (tableau II.B.2) du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,95$) sont supérieures à celles du modèle de Freundlich.
- ✓ Il en ressort également que la capacité d'adsorption maximale de B_M20%_Y_Arg 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.2.3 : Cinétique de la photo dégradation de la CFZ

a) Etude de l'effet de l'absence du matériau

La cinétique de la photo dégradation par photolyse direct pendant 180 minutes (en absence du matériau) est représentée dans la figure II.B.7. Il apparaît à partir du graphe de la

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

figure que la CFZ résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de dégradation de 9,68% a été obtenu après 180 minutes d'irradiation sous la lampe visible.

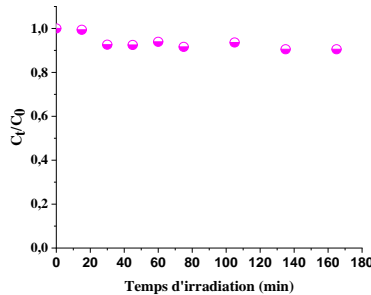


Figure II.B. 7 : Cinétique de la photo dégradation de la CFZ en absence du matériau : ([CFZ]= 5 mg/L, sous la lampe visible).

b) Effet de présence du matériau

L'étude de cinétique de réaction de la photo dégradation de la CFZ en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en CFZ de 7,5 à 25 mg/l avec un rapport solide solution égale à un et à pH naturel. La figure II.B.8 rapporte la cinétique de la photo dégradation de la CFZ par B_M_{20%}_Y_Arg en fonction du temps. Les courbes montrent que la dégradation de la CFZ sous irradiations de la lumière visible et en présence du matériau meilleur est rapide pour différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination vari selon la concentration initiale. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 10 mg/L de la CFZ, le temps de photo-dégradation avec B_M_{20%}_Y_Arg est de 180 minutes avec un taux de 89,70% en comparant avec la littérature [19, 16]. Y. Chen et al [19] ont obtenus un temps de photo dégradation de la CFZ de 180 min et un taux de 87%, avec une concentration de 10 mg/l et sous irradiation de la lampe Xenon à 300W, K. K. Abbas et al [16] ont trouvés un taux de photo dégradation de 46% après 300min d'irradiation avec une concentration en CFZ de 2mg/l avec une lampe de 550 W et une intensité de 100 mW/cm².

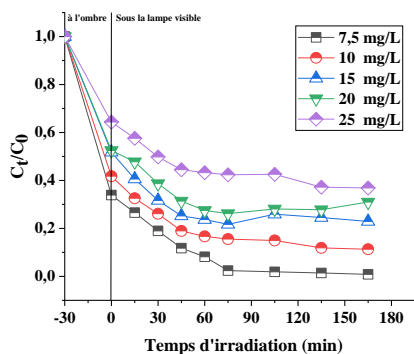


Figure II.B. 8: Cinétique de dégradation photo catalytique de la CFZ par B_M_{20%}_Y_Arg à différentes concentrations

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

La figure II.B.9 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse à 10mg/L lors de sa photo-dégradation avec B_M20%_Y_Arg.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photo dégradation de la CFZ par B_M20%_Y_Arg sous irradiation de la lumière visible montre que l'antibiotique se dégrade complètement en présence B_M20%_Y_Arg après 180 min d'irradiation.

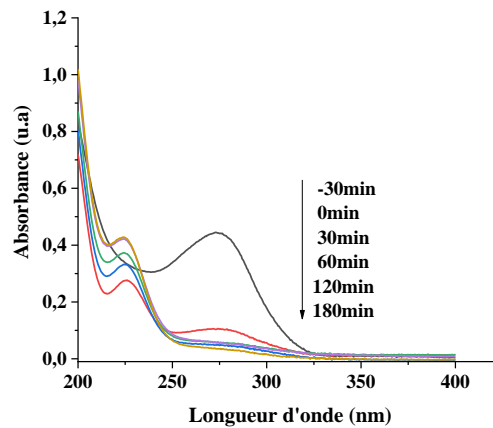


Figure II.B. 9: Spectre de balayage de la CFZ à 10 mg/L après photo dégradation en présence de B_M20%_Y_Arg à 1 g/L sous irradiation visible d'une lampe Tungstène 500 W

II.B.2.4 : Modélisation de la cinétique de la photo dégradation de la CFZ

a) Selon le modèle du premier ordre

Selon plusieurs travaux [20, 21], La vitesse de la cinétique photo catalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrite par le model cinétique du pseudo premier ordre :

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

D'où, K_{app} (min^{-1}) Constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation II.B.9 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{Eq.II.B.10}$$

La figure II.B.10 illustre le traçage de $\ln(C_{i,cor}/C_t)$ en fonction du temps pour la photo-dégradation de la CFZ par le B_M20%_Y_Arg à différentes concentrations initiales. La variation de $\ln(C_{i,cor}/C_t)$ en fonction du temps est une droite dont la pente donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

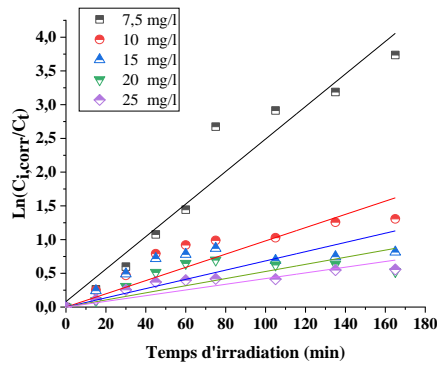


Figure II.B. 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la CFZ par B_M20%_Y_Arg

Le tableau II.B.3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques « k_{app} » et les vitesses initiales « v_0 » à différentes concentrations initiales corrigées en CFZ. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en CFZ avec des coefficients de corrélations (R^2) compris entre 0,8078 et 0,9882 dont l'intervalle de concentration initial (entre 7,5 et 25 mg/L).

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

Matériau	[CFZ] _i (mg/L)	[CFZ] _{i,cor} (mg/L)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2	V_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
B_M20%_Y_Arg	7,5	3,5881	0,0348	0,9882	0,0657
	10	5,4087	0,0269	0,9481	0,0735
	15	6,7970	0,0142	0,8384	0,1039
	20	11,4640	0,0127	0,8078	0,1129
	25	16,9601	0,0073	0,9321	0,1334

[CFZ]_i: Concentration initiale de la CFZ.

[CFZ]_{i,cor}: Concentration initiale corrigée de la CFZ.

b) Selon le modèle Langmuir-Hinshelwood

L'oxydation ou la réduction photo-catalytique est un mécanisme qui se réalise à l'interface solide-liquide. Les paramètres de la cinétique de la dégradation photo-catalytique de la CFZ peuvent être déterminés selon le modèle Langmuir-Hinshelwood qui relie la constante d'adsorption et la constante cinétique dans la même équation qui ressemble au modèle d'adsorption de Langmuir.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est présenté par l'équation suivante :

$$v_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_L - H K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad \text{Eq.II.B.11}$$

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

La linéarisation de l'équation II.B.11 donne l'équation II.B.12 indiquant la relation entre $1/v_0$ et $1/C_{i,corr}$.

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}} \quad \text{Eq II.B.11}$$

Où :

v_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de la dégradation photo-catalytique ;

K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood ;

K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption en L mg^{-1} ;

$C_{i,cor}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale corrigée.

Les tracés de l'inverse de la vitesses initiales en fonction de l'inverse de la concentration initiales corrigées selon le modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood sont présentés dans la figure II.B.11.

La courbe de la figure II.B.11 indique que, la vitesse initiale de la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de solution en CFZ.

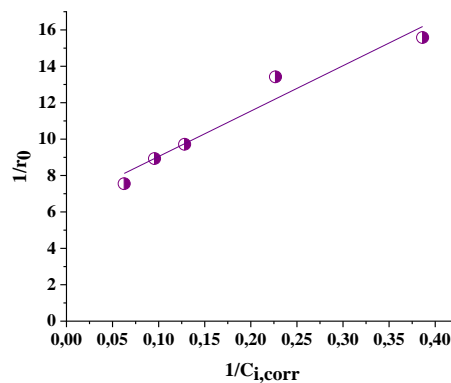


Figure II.B. 11: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-dégradation de la CFZ par B_M20%_Y_Arg

L'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood est vérifiée en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation du tracé dans la figure II.B.11 obtenus avec B_M20%_Y_Arg.

En effet, le tracé de la figure montre une relation linéaire entre $1/v_0$ et $1/C_{i,corr}$, et le coefficients de corrélation est de 0,9646. Les paramètres du modèle ont été déterminés à partir de l'équation du tracé pour le matériau B_M20%_Y_Arg sont regroupés dans le tableau II.B.4.

Tableau II.B. 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo dégradation de CFZ par B_M20%_Y_Arg sous la lampe visible.

Matériau	k_{LH} ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K_{ads} (L mg^{-1})	R^2
B_M20%_Y_Arg	0,2431	0,3199	0,9646

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

- ✓ Les valeurs de KL-H sont $0,2431 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour B_M20%_Y_Arg, en comparant avec d'autres matériaux qui ont été déjà appliqués sur des colorants et à des faibles concentrations, à titre exemples ; $0,092 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour TiO₂-P25 [22], $0,1890 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour BiOI/Bi₂O₃/MgO [23]. Les résultats indiquent que B_M20%_Y_Arg est plus efficace.

II.B.5 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CFZ

Les résultats de la photo dégradation de la CFZ sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont illustrés sous d'histogramme dans la figure II.B.12. D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de photo dégradation de la CFZ, Le taux de dégradation de la CFZ est de 78,13% pour un pH naturel (pH=6,3), après 180 min d'irradiation, cependant, ce taux diminue durant la même période à pH acide (pH=3,08) avec un taux de 72,78% et augmente légèrement pour un pH basique (pH=9,8) avec un taux de 80,23% respectivement.

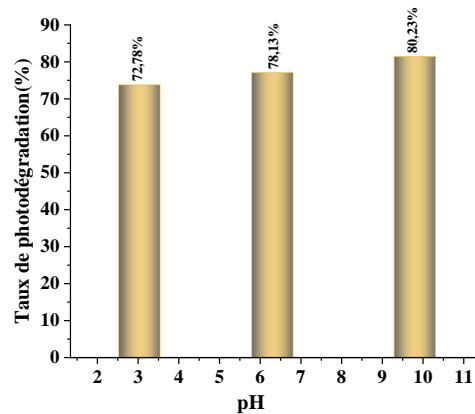


Figure II.B. 12: Effet du pH de la solution sur la photo dégradation par le B_M20%_Y_Arg
II.B.6 : Identification des espèces responsable à la photo dégradation

Les espèces les plus actives dans les réactions photo catalytiques sont les radicaux les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$), les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}), les trous (h^+) et les électrons (e^-) photo-générés qui peuvent contribuer 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. La figure II.B.13 montre le rôle de différents inhibiteurs utilisés pour identifier les espèces actives dans la dégradation photo catalytique de la CFZ par B_M20%_Y_Arg sous la lumière visible, Une dégradation a été obtenue après 180 min avec un taux de 90,70% sans aucun scavengers. L'ajout 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 30,22% a été obtenus. De plus,

Chapitre II : Dégradation photo catalytique de la céfazoline par un matériau composite supporté sur une argile sous irradiation de la lumière visible

un taux d'environ 76,89% était atteint durant le même temps d'irradiation lorsque l'éthanol (comme scavengers de HO•) est ajouté. Cependant, l'addition du méthanol (comme piègeur de radicaux $O_2^{\bullet-}$) a augmenté le taux de la photo dégradation à 92,35% par rapport à celui sans scavenger (89,70%). Ce résultat indique tout d'abord que les trous h^+ est l'espèce active responsable majoritairement de la dégradation avec une contribution modéré des radicaux hydroxyles HO•.

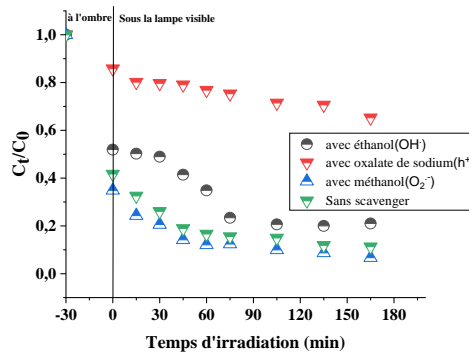


Figure II.B. 13: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo dégradation de la CFZ à 10 mg/L sous la lumière visible en présence de B_M20%_Y_Arg.

II.B.7 : Etude de réutilisation du matériau

La stabilité de B_M20%_Y_Arg comme photo catalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après quatre cycles, et présenté sous forme d'histogramme dans la Figure II.B.14. Le photo catalyseur présente une bonne efficacité photo catalytique, et stable après trois utilisations, il commence a perdu son efficacité dès la quatrième utilisation. En effet, le taux de la photo dégradation est de 89,70 ; 81,07 ; 67,55 ; et 46,93 % après 165 minutes d'irradiation dans quatre cycles.

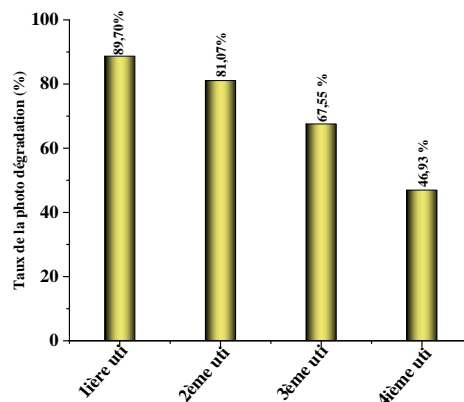


Figure II.B. 14: Etude de la stabilité du matériau dans la dégradation photo-catalytique de la CFZ après quatre utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 10$ mg/L, pH = 6,3, rapport solide/solution = 1g/L).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, mettant en valeur un semi-conducteur modifié dans une application photo catalytique.

Les techniques d'oxydation avancée, et en particulier la photocatalyse hétérogène, se présentent comme des solutions prometteuses pour faire face aux problématiques énergétiques et environnementales, notamment en ce qui concerne la pollution des eaux. Toutefois, l'efficacité de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur photo actif sous la lumière visible. Parmi les matériaux les plus couramment utilisés sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂), dont l'activité est principalement limitée au domaine ultraviolet, lequel ne représente qu'environ 4 % du spectre solaire.

En conséquence, l'objectif majeur de ce travail repose sur la synthèse d'un nouveau semi-conducteur dont le but d'optimiser ses performances photo catalytiques en élargissant son spectre d'absorption dans le domaine du visible, ainsi en diminuant la recombinaison des espèces photo-générés (électron/trou), et l'appliqué dans la dégradation d'un polluant pharmaceutique (Cefazolin). La synthèse du matériau B_M_Y_Arg a été faite par dissolution de trois métaux différents avec des pourcentages molaires différents du « M » en présence et en absence de l'argile. Une solution contenant une masse d'un oxyde métallique « B » a été mélangée avec une autre solution contenant un mélange de deux oxydes métalliques différents « M » et « Y » en modifiant le pourcentage molaire (10, 20, 30%) pour chaque synthèse. Ce matériau a révélé une efficacité photo catalytique dans le domaine de la photo catalyse hétérogène sous irradiation de la lumière visible.

L'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau dont le pourcentage molaire du « M » sur B_M_Y_Arg est de 20%. En effet, des taux de photo dégradation de la CFZ est de 32,54, 89,70, et 52,93% ont été obtenus avec B_M10%_Y_Arg, B_M20%_Y_Arg, B_M30%_Y_Arg respectivement.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de la CFZ par le matériau (B_M20%_Y_Arg) ont révélé une cinétique d'adsorption rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes. 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 le matériau. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis la CFZ est d'environ 4,68 mg/g obtenue avec (B_M20%_Y_Arg).

Les résultats de l'isotherme d'adsorption avec le B_M20%_Y_Arg sont 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 apparaît que la CFZ résiste mieux aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-dégradation d'environ 9,68% a été obtenu pour une concentration de 5 mg/L et ceci reste inchangeable même après 180 min d'irradiation. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-dégradation de la CFZ par le B_M20%_Y_Arg est rapide après un temps d'irradiation de 165 min et avec un taux de 89,70% pour une concentration de 10 mg/L.

Les résultats de l'identification des espèces responsable de la photo-dégradation de la CFZ ont démontrés que le trou « h^+ » est l'espèce active majoritairement responsable de la dégradation photo catalytique de la CFZ avec une contribution modérée des radicaux hydroxyles « HO^\bullet ».

Le matériau a montré une stabilité photo catalytique de B_M20%_Y_Arg sous irradiation de la lumière visible après quatre cycles. Le photo-catalyseur présente une très petite diminution du taux de dégradation, en effet un taux de dégradation de 67,55% est atteint après trois utilisations, ce taux diminue légèrement après la quatrième utilisation avec un taux de 46,93%. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau préparé (B_M20%_Y_Arg) a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la dégradation de la CFZ.

En perspective, la photo catalyse hétérogène s'est révélée être une technologie prometteuse pour la dégradation des polluants organique, notamment les polluants pharmaceutiques dans le traitement des eaux. Cependant, son efficacité ainsi que son impact environnemental doivent faire l'objet d'études approfondies afin d'assurer une application pratique et sécurisée à grande échelle.

Références bibliographiques

- [1] O. Yahiouche, Z. Hamouda, Synthèse des matériaux semi-conducteurs à base de soufre : application en photocatalyse solaire, Mémoire de master, 2018, Université de Ouargla. Algérie.
- [2] I. Benyamina, contribution à l'élimination de polluants organiques a partir de solutions aqueuses par la photo-catalyse hétérogène, thèse de doctorat, 2021, Université de Mostaganem. Algérie.
- [3] W. Rakhrou, Etude et caractérisation des matériaux d'électrode composite à base d'un semi-conducteur métal, thèse de doctorat, 2022. Université de Ouargla. Algérie.
- [4] W. Kahouadji, S. Iamaréne, Synthèse des semi-conducteurs et préparation des mélanges polymère/semi-conducteur en vue d'une application dans le traitement des eaux, Mémoire de master, 2023, Université de Béjaïa. Algérie.
- [5] M. Berding, S. Krishnamurthy, and A. Sher, "Surface Sublimation Energies for MBE Growth of HgTe, CdTe, and ZnTe," (Submitted to the Proceedings of the 1990 U.S. Workshop on the Chemistry and Physics of Mercury Cadmium Telluride and Novel IR Detector Materials).
- [6] K. O. D. O. M. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nano structurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, thèse de doctorat, Université de poitiers, 2011.
- [7] B. Benalioua, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse, thèse de doctorat en science, 2015, Université de Mostaganem, Algérie.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photo-catalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 2008, 63(12), 515-582.
- [9] T. Nakata, T. Ochiai, Murakami, A. Fujishima, photo energy conversion with TiO₂ photo-catalysis: New materials and recent applications. Electrochimica Acta, 84, 103–111 (2012).
- [10] B. Zineb, Etude de la photo-réduction d'un métal lourd sous la lumière visible et solaire par un nouveau semi-conducteur. Mémoire de master, 2022, Université de Mostaganem.
- [11] M. Latroche, Etude de la dégradation photo-catalytique d'un polluant organique par un matériau composite, mémoire de master, 2022. Université de Mostaganem.
- [12] H. H. Moussa. Fodi, synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dope : application photo catalytique sous le soleil, mémoire de master, 2018, université de Mostaganem. Algérie.

- [13] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, photo electro catalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *nature*, 277,637-638, 1979.
- [14] M. Bocaly, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques Synthèse documentaire (2010).
- [15] I. Ferhat, N. Yalaoui, Développement d'un système d'aide à la décision pour la gestion des produits pharmaceutiques en rupture Mémoire Ecole supérieure en sciences appliquées 2020.
- [16] K. K. Abbas, K. M. Shabeeb, A. A. Abbas Aljanabi, A. M. H. Abdulkadhim Al-Ghaban, Photo-catalytic degradation of Cefazolin over spherical nanoparticles of TiO₂/ZSM-5 mesoporous nanoheterojunction under simulated solar light, *Env. Tech. Inno.*, 20, 2020, 101070.
- [17] L. Wang, X. Li, Y. Liu, D. Han, S. Liu, T. Zhang, B. Yu, J. Gong, Insight into the degradation mechanism of cefixime under crystallization condition. *Chin. J. Chem. Eng.* 26, 2018, 1458–1467.
- [18] M. Mansour, synthèse et caractérisations de matériaux base d'oxyde de bismuth. Application à l'adsorption et la photo catalyse, thèse de doctorat en science, 2020, Université de Mostaganem. Algeria.
- [19] Y. Chen, H. Tian, W. Zhu, X. Zhang, R. Li, C. Chen, Y. Huang, L-Cysteine directing synthesis of BiOBr nanosheets for efficient cefazolin photo-degradation: The pivotal role of thiol, *J.of Haz. Mater.* 414, 2021, 125544.
- [20] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53–60.
- [21] S. Senthilkumar, K. Porkodi, Heterogeneous photo-catalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol–gel derived nanocrystalline TiO₂suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184–189.
- [22] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, E. H. Elandaloussi, The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂with high photo-catalytic activity under visible light, *J. Hazar. Mat.*288, 2015, 158-167.
- [23] B. Benalioua, I. Benyamina, M. Mansour, K. Mensri, A.Bentouami, B. Boury, Synthesis of a new multi-heterojunction photo catalyst BiOI/Bi₂O₃/MgO and its photocatalytic efficiency in the degradation of Rhoda mine B under visible light, *Desal. Wat. Treat.*, 281, 2023, 265–275.