

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



Thèse de Doctorat en science

Présentée pour l'obtention du grade Docteur

En Génie des Procédés

Option : Technologie Pharmaceutique

Par : Mr BELAISSA Yahia

Thème de Recherche

**« Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation
d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde
semi-conducteur »**

Soutenu publiquement, le : 12/12 /2018 devant le jury composé de :

M TALEB Ahmed Mourad	Professeur à l'USTHB	Président
M NIBOU Djamel	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M TRARI Mohamed	Professeur à l'USTHB	Co-directeur de thèse
M BENALIOUCHE Fouad	MCA à l'EMP	Examineur
M CHEGROUCHE Salah	Directeur de Recherche au CRND	Examineur
M HADIDI Noureddine	MCA à l'UYF de Médèa	Examineur

Remerciement

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé aux laboratoires suivant : Laboratoire Technologie des Matériaux, dirigé par Monsieur Pr. NIBOU Djamel à USTHB, Laboratoire de Stockage et Valorisation des Energies Renouvelables, dirigé par Monsieur Pr. TRARI Mohamed à USTHB, Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport dirigé par Monsieur Pr. BOUAZIZ Nadjib à UYF, Laboratoire Sciences Chimiques-équipe Chimie et Ingénierie des Procédés à Rennes, France.

C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrai remercier toutes les personnes ayant soutenu mon travail.

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Pr. NIBOU Djamel. pour avoir dirigé mon travail. Je le remercie chaleureusement pour son encadrement et pour son soutien constant tout au long de mes années de thèse.

Mes remerciements vont conjointement à mon co-directeur de thèse, Monsieur Pr. TRARI M. pour sa gentillesse et pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail. Son intérêt, sa disponibilité, son suivi quotidien de mes travaux et ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand profit. Je le remercie infiniment.

Je tiens à remercier. Monsieur le Pr. TALEB Ahmed Mourad, Professeur à l'USTHB/FGMGP, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers les membres du jury qui ont bien voulu consacrer à notre thèse une partie de leur temps. Monsieur Dr. BENALIOUCHE Fouad, MCA à l'EMP, Monsieur le Pr. CHEGROUCHE Salah, Directeur de Recherche au CRND et Mr HADIDI Nouredine MCA à l'UYF de Médéa qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de mon travail.

J'exprime une reconnaissance particulière à Monsieur, Dr. MEKATEL El hadj, pour son aide, son soutien et ses précieux conseils. Mes plus chaleureux remerciements s'adressent également, à toutes les personnes du laboratoire de (chimie solaire, LBMPT...etc.) avec qui j'ai partagées un café, un repas, une discussion ou une console d'ordinateur. Je les remercie tous d'avoir assuré une ambiance particulièrement favorable pour mener à bien mon travail.

Merci.

Introduction Générale.....	P.01
----------------------------	------

PARTIE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction	P.7
1.1 Définition.....	P.7
✓ Médicament	P.7
✓ Antibiotique	P.7
1.2. Le marché algérien des produits pharmaceutiques.....	P.8
1.3. Présence des antibiotiques dans l'environnement	P.9
1.4. Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement.....	P.10
1.5. Devenir dans les STEPs.....	P.11
1.6. Impact des résidus d'antibiotiques	P.11
1.7. La résistance aux antibiotiques.....	P.12
1.8. Réglementation et législation.....	P.13
1.9. Choix d'un polluant modèle.....	P.14
1.9.1. Propriétés physico-chimiques.....	P.14
I.10. Procédés de dépollution.....	P.16
I.10.1. Traitements par les procédés classiques.....	P.16
a) Biodégradation.....	P.17
I.10.1.2. Procédés physico-chimiques.....	P.17
a) L'adsorption.....	P.17
b) Coagulation/Floculation/Séparation.....	P.17
c) L'électrocoagulation.....	P.18
d) Techniques membranaires.....	P.18
I.10.1.3. Procédés d'oxydation classique.....	P.19
I.10.2. Procédés d'oxydation avancée.....	P.19
I.11. Conclusion.....	P.19

Chapitre II : généralités sur les phénomènes d'adsorption, la photocatalyse et leurs combinaisons

II.1. Introduction.....	P.21
II.2. Adsorption.....	P.21
II.2.1. Définition.....	P.21
II.2.2. Différents types d'adsorption.....	P.21
II.2.2.1. Adsorption physique ; physisorption.....	P.21
II.2.2.2. Adsorption chimique ; chimie sorption.....	P.21
II.2.3. Facteurs influençant l'adsorption	P.22
II.3. Isothermes d'adsorption.....	P.22
II.3.1. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	P.23
II.3. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	P.23

II.3.2.1. Modèle de Langmuir.....	P.24
II.3. 2.2. Modèle de Freundlich.....	P.24
II.3.2.3. Modèle de Temkin.....	P.25
II.3.2.4. Isotherme d'Elovich	P.25
II.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	P.26
II.4.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	P.26
II.4.2. Modèle de pseudo deuxième ordre.....	P.26
II.5. Modèles de diffusion.....	P.27
II.5.1. Diffusion externe.....	P.28
II.5.2. Diffusion intra particulaire.....	P.28
II.5.2.1. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.....	P.28
II.5.2.2. Détermination du coefficient de diffusion intra particulaire.....	P.29
a) Première loi de Fick.....	P.29
b) Seconde loi de Fick.....	P.29
II.6. Différents types d'adsorbants	P.31
II.6.1. Généralités sur le charbon actif	P.31
II.6.1.1. Définition	P.31
II.6.1.2. fabrication	P.31
a) Carbonisation (pyrolyse).....	P.31
b) Activation	P.31
II.6.1.3. Structure du charbon actif	P.32
II.6.1.4. Propriétés superficielles du charbon actif	P.32
II.7. Travaux antérieurs de l'adsorption de l'AMX.....	P.32
II.8. Photocatalyse.....	P.33
II.8.1. Introduction	P.33
II.8.2. Principe de la photocatalyse.....	P.33
II.8.3. Matériaux semi-conducteurs.....	P.33
II.8.4. Procédés d'oxydations avancées.....	P.34
II.8.4.1. Procédés d'oxydation en phase homogène.....	P.35
II.8.4.1.1. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques.....	P.35
a) Procédé photo-Fenton	P.35
II.8.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique.....	P.35
a) Sonolyse	P.35
b) La radiolyse.....	P.36
c) La photolyse directe.....	P.36
II.8.4.2. La photo catalyse hétérogène.....	P.36
II.8.5. Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée.....	P.38
II.8.5.1. Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH [*]	P.38
II.8.5.2. Le radical superoxyde (O ₂ [*]).....	P.39
II.8.6. Généralité sur le L'oxyde de Zinc ZnO	P.40

II.8.6.1. Les propriétés du ZnO.....	P.40
II.8.7. Généralité sur L'oxyde de cuivre CuO.....	P.40
II.9. Procédés combinés.....	P.41
II.9.1. Préparation de semi-conducteurs imprégnés.....	P.41
II.10. Travaux antérieurs de l'utilisation d'un système combiné d'élimination de l'AMX.....	P.41
II.11. Conclusion.....	P.42
II.12. Références bibliographiques.....	P.43

Partie 2 ; Chapitre III. Étude expérimentale

III.Aspect 1 : traitement photocatalytique

III.1. Méthodologie expérimentale.....	P.51
III.1.1. Réactifs et matériaux de laboratoire.....	P.51
III.1.2. Matériel biologique.....	P.52
a) . Microorganismes	P.52
b) . Milieux de culture.....	P.52
III.2 Synthèse et caractérisation des catalyseurs	P.52
III.2.1 Synthèse de ZnO, CuO et ZnO /CuO	P.52
III.2.2 Caractérisation des catalyseurs.....	P.52
III.3. Procédure expérimentale et réacteur photocatalytique	P.53
III.4 Activité photo-catalytique	P.54
III.5 Étude paramétrique	P.54
III.6 Technique analytique.....	P.55
III.6.I Méthodes analytiques et mesure de l'activité photo-catalytique.....	P.55
III.6.2 Analyse microbiologique	P.55
III.6.2.1 Protocole d'Analyse microbiologique	P.56
a) .Préparation des solutions	P.56
b) .L'ensemencement.....	P.56
c) .La distribution des disques	P.56
III.6.2.2 Évaluation de l'activité antibactérienne.....	P.57
III.7 Application industrielle	P.57

Aspect 2 : étude de l'élimination du AMX par adsorption

III.8. 1.introduction.....	P.57
III.8.2.Synthèses des matériaux.....	P.57
III.8.2.1 Protocole d'élaboration du charbon actif apartir des NJs.....	P.57
III.8.2.2 Protocole de la synthèse de CuO supporté par le charbon actif.....	P.58
III.8.3. Techniques de caractérisation structurales et microstructurales.....	P.59
III.8.3.1. Caractérisation approchée de la porosité des charbons actifs.....	P.60
a) .Indice d'iode.....	P.60
b) .Macroporosité approchée par le test du bleu de méthylène.....	P.60

c) .Microscope électronique à balayage.....	P.61
III.8.3.2. Caractérisation physico-chimique.....	P.61
a) .Détermination du pH au point de charge nulle (pH _{PZC})	P.61
b) .Le taux de cendre.....	P.62
c) .Diffraction des rayons X.....	P.62
III.8.4. Étude de l'adsorption de l'AMX sur le charbon actif.....	P.62
III.8.4.1. Protocole expérimental.....	P.62
III.8.4.2. Protocole Analytique.....	P.63
III.8.4.3. Étude paramétrique.....	P.63
a) Effet du pH.....	P.64
b) Effet du temps de contact.....	P.64
c) Effet du rapport solide/liquide.....	P.64
d) Effet de la concentration initiale	P.64
e) Effet de la température.....	P.64
III.9. étude de l'élimination du AMX par couplage adsorption /photocatalyse	P.64
III.9.1. Étude de couplage.....	P.65
III.9.2. Étude paramétrique.....	P.65
a) .Optimisation du rapport CuO dans CA.....	P.65
b) . Effet de C ₀ d'AMX sur la cinétique de la photocatalyse	P.66
c) . Effet de réutilisation du CA-CuO	P.66
III.10. Conclusion.....	P.66
III.11. Références bibliographique	P.67

Partie III : Résultats et discussion

Chapitre IV : étude de l'élimination du AMX par photocatalyse.

IV.1. Introduction	P.68
IV.1. Caractérisation du catalyseur	P.68
IV.1. 1. Analyse par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	P.68
IV.1. 2. DRX et analyse morphologique	P.69
IV.1. 3. Analyse de la surface spécifique (BET).....	P.72
IV.1. 4. Propriétés optiques et électrochimiques.....	P.73
IV.1. 5. Mesures de la capacitance.....	P.74
IV.2. activité photo catalytique.....	P.75
IV.2.1. choix d'un photocatalyseur.....	P.76
IV.2.2. Étude d'hétérosystème.....	P.78
IV.2.3. Étude de l'hétérojonction.....	P.79
IV.2.3.1. Effet du PH.....	P.79
IV.2.3.2. Effet de la dose de catalyseur (rapport S/L).....	P.81
IV.2.3.3. Effet de la concentration initiale.....	P.83
IV.3. Mécanisme de la photo-dégradation.....	P.85

IV.3.1. Étude mécanistique.....	P.87
IV.3.2 Étude de la minéralisation du AMX.....	P.87
IV.3.3. Cinétique de la photo dégradation.....	P.89
IV.4 Étude microbiologique.....	P.92
IV.5. Application industrielle.....	P.93
IV.6. Concl usion.....	P.93
Chapitre V : étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption sur le charbon actif	
V.1. Introduction.....	P.94
V.2. Synthèse et Caractérisation de charbon actif, CuO et CA-CuO.....	P.94
V.2.1. Analyse par diffraction des Rayons X	P.94
V.2.2. Techniques de caractérisation structurales et microstructurales.....	P.95
V.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)....	P.95
V.2.2.2. Détermination de la composition chimique par EDS.....	P.97
V.2.2.3 Taux de cendre.....	P.98
V.2.2.4. Détermination du pH de charge nulle (PZC)	P.98
V.2.2.5. Caractérisation approchée de la porosité de CA.....	P.99
✓ Indice de Bleu de méthylène.....	P.99
V.3 Comportement de l'amoxicilline en fonction du pH et de température.....	P.100
V.3.1 stabilité de l'AMX en fonction du pH.....	P.100
V.3.2 stabilité de l'AMX en fonction de la température.....	P.103
V.4. Étude de l'adsorption d'AMX sur le CA.....	P.103
V.4.1. Étude paramétrique.....	P.103
V.4.1.1. Effet du pH sur l'adsorption.....	P.103
V.4.1.2 Effet de la masse du CA	P.105
V.4.1.3. Effet de la concentration initiale C_0	P.106
V.4.1.4. Effet de la température	P.107
V.4.2. Les isothermes d'adsorption.....	P.108
V.4.2.1 Étude de l'équilibre d'adsorption.....	P.108
V.4.2.2 Application des modèles d'adsorption.....	P.109
a) Application du modèle de Freundlich.....	P.110
b) Application du modèle de Langmuir	P.111
c) Application du modèle d'Elovich	P.112
d) .Application du modèle de Timkin	P.113
V.4.3. les cinétiques d'adsorption	P.116
V.4.3. 1. Modèle du pseudo premier ordre	P.117
V.4.3. 2. Modèle du pseudo deuxième ordre.....	P.119
V.4.4. Modèle de diffusion.....	P.122
V.4.4.1. Diffusion externe.....	P.123
V.4.4.2. Intra particulaire.....	P.124
a) Constante de vitesse.....	P.124

b) Coefficient de diffusion	P.125
V.4.5. Étude thermodynamique du processus d'adsorption.....	P.126
V.4.5.1. Détermination des paramètres thermodynamique.....	P.126
V.4.5.2. Détermination de l'énergie d'activation	P.128
V.5. Conclusion.....	P.130
Aspect II.: Etude de l'élimination de l'amoxicilline par couplage d'adsorption /photocatalyse sur le CA-CuO	
VI.1. Etude de l'imprégnation	P.131
VI.3. Étude paramétrique.....	P.132
VI.3.1. Effet de la concentration initiale de l'AMX pour le système CuO-CA	P.132
VI.3.2. Les cycles de réutilisation de CuO-CA.....	P.134
VI.4. Références bibliographiques.....	P.135
Conclusion générale.....	P.140

Résumé :

Actuellement, le plus grand souci pour le développement durable est la recherche de nouveaux procédés de dépollution de l'écosystème, idéalement désigné « sans réactifs, sans déchets ». L'utilisation des nouvelles techniques telles que les procédés d'oxydation avancée, l'adsorption ou la combinaison de ces deux techniques permet d'obtenir un effet synergique très important.

A partir de ce grand problème, nous avons choisi notre travail de recherche. Ce travail vise à étudier et à optimiser les paramètres physicochimiques impliqués dans la démarche de mise en œuvre d'un processus de traitement des eaux contaminées (réel ou synthétique) par un polluant pharmaceutique par différents systèmes, sous une irradiation artificielle et solaire

En premier lieu, l'étude a été consacrée à l'évaluation de l'efficacité d'une hétérojonction système p-CuO/n-ZnO (50:50. %, m/m), les catalyseurs sont synthétisés par voie chimique et caractérisés par DRX, BET, MEB, ATG/DSC et des analyses photo-électrochimiques. La concentration initiale de l'AMX, la nature et la dose de catalyseur, le pH initial de la solution sont optimisées. À la fin de cette partie l'étude, nous avons procédé à l'évaluation de l'efficacité de notre système par une application industrielle

Dans un second lieu, une étude d'adsorption sur le charbon actif synthétisé à partir de la Noix de Jujube activé chimiquement par le H₂SO₄, la caractérisation morphologique et les propriétés physicochimiques de ce dernier ont été évalué par différentes techniques telles que : le MEB-EDS, DRX, et le PZC. L'impact des paramètres physicochimiques sur le processus d'adsorption a été également étudié et optimisé, une étude cinétique et thermodynamique et également évalué.

Afin de tester la combinaison de l'adsorption et de la photocatalyse, une série d'expériences a été réalisée en utilisant CuO imprégné dans le CA à différente teneur en CuO. Le taux global d'élimination obtenu est de 92,56 %. Ce qui prouve l'efficacité de procédé de couplage. À la fin, une étude d'équilibre cinétique et thermodynamique a été faite.

Mots clés : Amoxicilline, hétérojonction système, p -CuO/ n -ZnO, photocatalyse, adsorption, Noix de Jujube, combinaison, imprégné.

Abstract:

Currently, the greatest concern for sustainable development is the search for new processes for the depollution of the ecosystem, ideally referred to as "without reagents, without waste". The use of new techniques such as advanced oxidation processes, adsorption or the combination of these two techniques makes it possible to obtain a very important synergistic effect.

From this big problem we chose our research work. This work aims to study and optimize the physicochemical parameters involved in the implementation process of a contaminated water treatment (real or synthetic) by a pharmaceutical pollutant by different systems, under artificial and solar irradiation

In the first place, the study was devoted to the evaluation of the efficiency of a p-CuO / n-ZnO system heterojunction (50:50%, M / m), the catalysts are synthesized chemically and characterized by DRX, BET, MEB, ATG / DSC and photoelectrochemical analyzes. The initial concentration of the AMX, the nature and the dose of catalyst, the initial pH of the solution are optimized. At the end of this part of the study, we proceeded to evaluate the efficiency of our system by an industrial application

In a second place, an adsorption study on activated carbon synthesized from the chemically activated H₂SO₄ -activated Jujube nut, the morphological characterization and the physicochemical properties of the latter were evaluated by different techniques such as: EDS, DRX, and the PZC. The impact of physicochemical parameters on the adsorption process was also studied and optimized, a kinetic and thermodynamic study and also evaluated.

In order to test the combination of adsorption and photocatalysis, a series of experiments was carried out using CuO impregnated in the CA at different CuO content. The overall elimination rate obtained is 92.56%. This proves the efficiency of the coupling process. In the end, a study of kinetic and thermodynamic equilibrium was made.

Keywords: Amoxicillin, heterojunction system, p -CuO / n -ZnO, photocatalysis, adsorption, Jujube nuts, combination, impregnated

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableau I.1 : Classification des Antibiotiques.....	p.8
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'AMX	p.15
Tableau I.3 : Données de toxicité de l'AMX	p.16
Tableau II-1 : Comparaison entre les deux types d'adsorption.....	p.22
Tableau II.2 : Classification des POAs citées dans la littérature	p.34
Tableau II.3 : Potentiels standard de réduction des oxydants en milieu aqueux.....	p.38
Tableau III.1 : Réactifs utilisés	p.51
Tableau III.2 : Verreries-Matériel de laboratoire.....	p.51
Tableau IV.3 : Constantes de vitesse (k_{app}) à différentes concentrations initiales.....	p.90
Tableau IV.4 : Résultat de l'antibiogramme de la souche E. coli, Staphylococcus-Epide et Pseudomona aerogenose	p.93
Tableau V.1 : Composition chimique de la CA	p.98
Tableau V.2 : Composition chimique de CA-CuO.....	p.98
Tableau V.3 : Caractérisation approchée de la porosité de CA	p.100
Tableau V.4 : Principaux paramètres des modèles d'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.114
Tableau V.5 : Facteur adimensionnel R_L de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.115
Tableau V.6 : Constantes cinétiques d'adsorption de l'AMX pour les deux modèles.....	p.121
Tableau V.7 : Coefficients de diffusion externe de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.123
Tableau V.8 : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.124
Tableau V.9 : Coefficient de diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.125
Tableau V.10 : Valeurs de coefficient de diffusion intra particulaire, coefficient de diffusion externe et valeurs de Biot de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.126
Tableau V.11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de MAX sur le CA.....	p.128
Tableau V.12 : L'énergie d'activation de l'adsorption de l'AMX sur le CA	p.129
Figure II.1 : Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et <i>coll.</i>	p.23
Figure. II.2 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant.....	p.27
Figure. II.3 : Schéma général de la photocatalyse hétérogène sur un semi-conducteur.....	p.37
Figure. III.1 : Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de l'AMX.....	p.54
Figure. IV.1 : Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de CuO et CuO/ZnO dans un système à hétérojonction.....	p.69
Figure. IV.2 : Schémas de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons de CuO et de ZnO /CuO (dans l'hétérojonction)	p.71
Figure. IV.3 : Images du MEB de ZnO (a), CuO (b) et CuO/ZnO en l'hétérojonction (c)	p.72

Figure. IV.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ et courbe de distribution de la taille des pores correspondante (entes) de CuO/ZnO dans un système à hétérojonction.....	p.73
Figure. IV.5 : Transitions optiques de CuO et ZnO /CuO dans un système à hétérojonction (a) les caractéristiques de Mott-schottky de CuO (b)	p.75
Figure. IV.6 : Effet de ZnO, CuO, Mn ₂ O ₃ et un traitement par photolyse sur l'élimination de MAX sous irradiation solaire (50 mg/L) température : 25 °C, (pH~7) vitesse d'agitation 250 tpm.....	p.77
Figure. IV.7 : effet de ZnO (0,5 g/L) sur la dégradation de l'AMX (50 mg/L) température : 25 °C, (pH~7) sous irradiation solaires vitesse d'agitation 250 tpm.....	p.77
Figure. IV.8 : Effet de CuO sur la dégradation de AMX sous une lumière solaire : 25 °C, dose de catalyseur 0,5 g/L, pH~11, AMX 50 mg/L et vitesse d'agitation 250tr/min.....	p.79
Figure. IV.9 : Adsorption (30 min en absence de la lumière) et photocatalyse d'AMX à différents pH, 25 °C, dose de catalyseur (0,5 g/L de CuO/ZnO), AMX (50 mg/L) et vitesse d'agitation (250 tr/min)) sous la lumière du soleil, Insert la détermination de PZC de CuO/ZnO dans le système hétérojonction.....	p.81
Figure. IV.10 : Influence du rapport S/L de CuO/ZnO et la turbidité de la solution sur la dégradation AMX (50 mg/L) : 25 °C, pH ~ 11 à 250 tpm sous la lumière solaire.....	p.82
Figure. IV.11 : Effet de la concentration d'AMX sur la dégradation sur ZnO /CuO : 25 °C, pH ~ 11, dose de catalyseur (0,5 g/L) à 250 tr/min sous la lumière solaire.....	p.84
Figure. IV.12 : Histogramme de comparaison de CuO (1), ZnO (2) et leur combinaison dans le hétéro-système (3) et dans l'hétérojonction (4) ; 25 °C, S/L (0,5 g/L), pH ~ 11, AMX (50 mg/L) et vitesse d'agitation (250 tr/min) sous la lumière du soleil.....	p.85
Figure. IV.13 : Illustration du diagramme de bande d'énergie de p-CuO/n-ZnO dans un système à hétérojonction sous la lumière du soleil.....	p.87
Figure. IV.14 : Chromatogrammes superposés montrant la dégradation d'AMX en lumière visible.et insert analyse SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ et COT.....	p.89
Figure. IV.15 : Cinétique de photodégradation de AMX) à différentes concentrations initiales : Ln (C ₀ /C) en fonction du temps ; (pH~11, T = 25 °C et [S/L] = 0,5 g/L)	p.90
Figure. IV.16 : Tracé de (1/k _{app}) en fonction de la concentration initiale C ₀ [PH ~ 11, T = 25 °C et (S/L) = 0,5 g/L].	p.91
Figure. IV.17 : La cinétique de photodégradation d'AMX sous lumière visible [lampe] et la lumière solaire [10h-14 h]. Insert : le spectre solaire du même jour.....	p.92
Figure. V.1 : Diffractogramme des rayons X des matériaux élaborés : (a) CuO/CA, (b) CuO et (c) CA.....	p.95
Figure. V.2 : Micrographie électronique à balayage des matériaux élaborés CA, (b) CA à 20 % CuO et (c) CA à 15 % CuO.....	p.96
Figure. V.3 : Spectres d'énergie de CA (a) et CA -CuO à 15 % (b)	p.97
Figure. V.4 : Détermination du pH _{PZC} de CA élaboré.....	p.99
Figure. V.5 : Effet de pH sur la stabilité de l'AMX	p.101
Figure. V.6 : Espèces ioniques prédominantes de l'amoxicilline en fonction du pH	p.102
Figure. V.7 : Effet du pH sur l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.104

Figure. V.8 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption d'AMX.....	p.105
Figure V.9 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'adsorption d'AMX	p.106
Figure V.10 : Effet de la Température sur le taux d'adsorption d'AMX	p.107
Figure. V.11 : Taux d'adsorption d'AMX en fonction de temps [$C_0= 100$ mg/L, pH (9, Temps de contact = 3h, vitesse d'agitation = 200 tpm, [S/L] = 1 g/L et $T = 25 \pm 2$ °C)	p.108
Figure.V.12 : Isotherme d'équilibre pour l'adsorption d'AMX en fonction de temps.....	p.109
Figure.V.13 : Isotherme du modèle d'adsorption de Freundlich $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour AMX sur CA [pH ~9, [S/L] = 1 g/L, $C_0= 25$ à 200 mg/L, $T=20$ à 35 °C]	p.110
Figure. V.14 : Isotherme du modèle d'adsorption de Langmuir C_e/Q_e en fonction de C_e pour AMX sur CA [pH ~9, [S/L] = 1 g/L, $C_0= 25$ à 200 mg/L, $T=20$ à 35 °C]	p.111
Figure. V.15 : Isotherme du modèle d'adsorption d'Elovich $\ln (Q_e/C_e)$ en fonction de Q_e pour AMX sur CA [pH ~9 [S/L] = 1 g/L, $C_0= 25$ à 200 mg/L, $T=20$ à 35 °C]	p.112
Figure. V.16 : Isotherme du modèle d'adsorption de Timkin q_e en fonction de $\ln C_e$ de l'adsorption de l'AMX sur CA	p.113
Figure. V.17 : Évolution de la quantité adsorbée de l'AMX en fonction du temps à différentes concentrations initiales sur le CA.....	p.116
Figure. V.18 : Évolution de la quantité adsorbée de l'AMX en fonction du temps à différentes températures sur le CA.....	p.117
Figure V.19 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations.....	p.118
Figure. V.20 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes températures.....	p.118
Figure V.21 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations initiales.....	p.119
Figure. V.22 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations et températures.....	p.120
Figure.V.23 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.123
Figure.V.24 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption de l'AMX sur le CA	p.124
Figure. V.24 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.125
Figure.V.25 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$	p.127
Figure.V.26 : Courbe caractéristique d'Arrhenius pour l'adsorption de l'AMX sur le CA.....	p.129
Figure.VI.1 : Taux de d'élimination de l'AMX en fonction de la quantité de CuO / CA.....	p.131
Figure. VI.2 : Histogramme de comparaison entre les quatre matériaux utilisés en vue d'éliminer l'AMX sous les mêmes conditions.....	p.132
Fig. VI.3 : Taux d'élimination d'AMX en fonction temps (pH~9 ; vitesse d'agitation = 200 tpm ; V=100 mL ; Temps de contact = 3h ; température ambiante).	p.133
Figure.VI.4 : Les Cycles de réutilisation de CuO-CA à 15 %.....	p.134

Introduction Générale

Introduction générale

La « World Commission On Environnement Développement » a défini le développement durable comme « un développement qui répond aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre à leurs propres besoins ». Cette définition est un véritable souci de développement durable, qui conduit à rechercher de nouveaux procédés de dépollution de l'écosystème, idéalement nommé « sans réactif, sans déchet », elle est aussi le plus grand défi posé pour les entreprises pour la gestion et le traitement de certains effluents issus des activités humaines, dont les rejets hospitaliers et/ou industriels. Remarquons que la non-maitrise des nouvelles technologies de dépollution ne fait qu'augmenter les risques de pollution.

La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. D'après des études statistiques une partie importante de la réserve mondiale en eau a été épuisée et/ou contaminée par les industriels de différentes sortes (textile, pétrolier, pharmaceutique... etc.) et malheureusement ces industries sont à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel, ce qui génère un problème de la rareté et l'accessibilité à l'eau douce au niveau mondial.

Le marché algérien du médicament est estimé actuellement à environ trois milliards de dollars soit près de 0,2 % du marché mondial [01], ce chiffre traduit une utilisation intense des produits pharmaceutiques, ces substances biologiquement actives sont souvent métabolisées et rejetées ou excrétées dans les eaux usées. Leur accumulation dans l'environnement constitue une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Les antibiotiques particulièrement, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leur toxicité élevée et la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes, ils affectent aussi le développement naturel ainsi que la croissance et la mobilité d'une grande variété de micro-organismes nécessaires à la vie. Les statistiques de 2010 montrent que la part des germes antibio-résistants était de près de 30 % [02].

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/L au µg/L. La problématique réside dans le contexte de la faible potentialité du traitement des stations d'épurations (STEP) qui utilisent des méthodes conventionnelles (se basant sur des phénomènes biologiques). Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables, ces techniques demeurent inefficaces quant à l'élimination complète des produits pharmaceutiques. L'enjeu est désormais de taille, car il

faudra résoudre en même temps les questions relatives à la qualité des eaux, à leur traitement et envisager leur réutilisation saine, sans risque, pour faire face à la rareté de la ressource en eau.

Pour cela, des méthodes innovantes ont été mises en œuvre pour dégrader et voire même minéraliser complètement les produits organiques récalcitrants. À cet égard, de nombreuses techniques ont été utilisées pour éliminer les traces des antibiotiques et principalement l'Amoxicilline (AMX) des eaux usées comme le processus d'oxydation avancée (POAs). Des méthodes non biologiques ont également été utilisées pour traiter l'AMX, telle la séparation par membrane, l'adsorption, les méthodes électrochimiques et l'ultrason. La combinaison de ces techniques avec POAs permet d'avoir un effet synergique. Les POAs ont été utilisés avec un grand succès dans la dégradation des polluants organiques en raison de son efficacité de traitement très élevée, l'avantage clé des POAs étant leur nature destructive ; ils peuvent être appliqué dans les conditions ambiantes et peuvent conduire à une grande étendue de minéralisation des produits organiques en CO₂. À cet effet, des semi-conducteurs ont été utilisés pour générer des paires électrons/trou (e⁻/h⁺), entraînant des radicaux réactifs OH• et/ou O₂• ces radicaux provoquent l'oxydation destructive des molécules organiques en initiant une série de réactions chimiques.

Les oxydes respectifs de titane et de zinc (TiO₂ et ZnO) sont des catalyseurs bien connus dans de nombreuses réactions photo-catalytiques. ZnO est un photocatalyseur approprié, car il est moins cher et non toxique, mais sa large bande interdite (E_g) nécessite une excitation dans la région Ultra-Violette. Cependant, une excitation significative est fournie par la lumière du soleil qui contient ~ 60 W de lumière UV et représente 5 % du flux total. D'autre part, beaucoup d'efforts ont été faits pour améliorer l'efficacité photocatalytique du ZnO, notamment la diminution de son Gap, par exemple en chargeant avec un métal noble, en dopant avec un non-métal ou on le met en intime contact avec des semi-conducteurs ayant un Gap étroits, le dernier cas inclut l'hétérojonction. À cet égard, le CuO est un matériau à faible coût et non toxique avec une bande interdite étroite de ~ 1,2 eV, qui peut être excité sous la lumière visible. Le CuO seul n'est pas efficace pour dégrader les polluants organiques en raison de son incapacité à produire un nombre suffisant des radicaux OH• et/ou O₂•. Cependant, dans la plupart des travaux de références le CuO a été utilisé comme un sensibilisateur dans les hétérosystèmes avec TiO₂, SnO₂ et ZnO. En effet, le couplage de deux semi-conducteurs avec des positions de bande appropriées peut déplacer les photo-réponses vers des longueurs d'onde plus grandes. Le ZnO couplé avec le CuO a été synthétisé par diverses techniques telles que la co-précipitation, synthèse hydrothermale... etc [03-06]. Dans cette étude, ZnO, CuO et ZnO /CuO couplé ont été préparés par voie chimique ; la méthode est très simple et rentable.

De point de vue pratique les POAs présentent des limitations à savoir le pH du milieu ainsi que la formation des sous-produits difficilement séparables, la technique a un coût très élevé à cause de la grande quantité de réactifs utilisée, de plus dans la plupart des cas l'utilisation de lumière artificielle génère un coût supplémentaire. Cependant, la photo-catalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau et pour qu'elle soit efficace à l'échelle économique, elle doit être combinée avec d'autres technologies qui ont déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption.

L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation d'une hétérojonction system de ZnO/CuO activé par une radiation solaire, et en deuxième volet la combinaison des deux types de traitement pour l'élimination de l'AMX. Ce couplage permet de tester l'efficacité d'un procédé mixte d'adsorption couplée à la photo-catalyse hétérogène par l'utilisation du charbon actif dopé par l'oxyde de cuivre, et les résultats obtenus montrent un effet synergique conduisant à une élimination totale du polluant choisi comme modèle.

Afin de mettre en examen notre travail et pour exposer les résultats trouvés, notre thèse sera organisée en trois parties

Partie I : synthèse bibliographique regroupe deux chapitre

Chapitre I : synthèse bibliographique relative à la présence des médicaments dans la naturelle.

Chapitre II : synthèse bibliographique lie aux procédés de traitement par l'adsorption, la photo-catalyse et leurs combinaisons

Partie II : regroupe l'étude expérimentale et les méthodes d'analyse et de caractérisation

Partie III : regroupe deux chapitres (IV et V) consacrés aux résultats et discussion

Chapitre IV : étude de l'élimination de l'amoxicilline par photo-catalyse

Chapitre V : qui se devise en deux aspects :

Aspect I : étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption sur le CA

Aspect II : Etude de l'élimination de l'amoxicilline par couplage d'adsorption /photo-catalyse sur le CA-CuO

Pour le traitement photo-catalytique, nous présenterons le cadre théorique de l'étude, où un aperçu est donné sur les différents procédés de dépollution notamment les procédés d'oxydation avancées et les différents travaux publiés relatifs à l'utilisation de ces procédés. Le second volet est consacré principalement à une étude d'orientation qui est faite à partir des tests préliminaires sur la photo dégradation de l'AMX par la photolyse. Le troisième volet est consacré à la synthèse et caractérisation de plusieurs semi-conducteurs à savoir le CuO, Mn₂O₃, ZnO et le BaTiO₃. Le

quatrième volet est réservé à une étude détaillée dont le but d’inventorier l’ensemble des facteurs physicochimiques susceptibles d’influencer notre système et une étape d’optimisation ayant pour but de définir un optimum. Après optimisation, une application industrielle a été faite sur l’eau de rinçage du réacteur, sans oublier les tests microbiologiques pour confirmer l’absence de l’AMX dans les eaux traitées par des tests d’inhibition de la croissance en utilisant différents micro-organismes. Ce chapitre (IV) sera achevé par une discussion, une conclusion et perspective.

Pour l’étude de l’Adsorption, et dans un premier lieu, nous présentons un rappel théorique sur le phénomène d’adsorption, par la suite nous dressons une brève étude sur les semi-conducteurs et leur utilisation dans les systèmes combinés. Le deuxième volet de ce chapitre est consacré à la description des moyens expérimentaux, notamment la synthèse du Charbon actif à partir de la Noix du Jujube ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs, des modes opératoires et des techniques expérimentales qui permettront de l’étude de l’adsorption sur le CA, en troisième volet une étude paramétrique, cinétique et thermodynamique a été faite. Le dernier volet est réservé à l’évaluation d’un système combiné d’adsorption/photocatalyse de CuO supporté sur le CA sous une irradiation solaire afin d’examiner l’importance de la combinaison de deux procédés.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

Références bibliographiques

[01] Algérie Eco newsletter 20/06 /2018

[02] European centre for disease prevention and control (ECDC)/European Food Safety Authority/European medicines agency. Joint Interagency Antimicrobial Consumption and Resistance Analysis (JIACRA) [derrière consultation le 30/10/2016]

[03] Ma X , Zhang B , Cong Q , He X , Gao M , Li G . Organic/inorganic nanocomposites of ZnO/CuO/chitosan with improved properties. *Mater Chem Phys* 2016;178:88–97 .

[04] Saravanan R , Karthikeyan S , Gupta VK , Sekaran G , Narayanan V , Stephen A . Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Mater Sci Eng C* 2013;33:91–8 .

[05] Sherly ED , Vijaya Judith J , John Kennedy L . Visible-light-induced photocatalytic performances of ZnO–CuO nanocomposites for degradation of 2,4-dichlorophenol. *Chin J Catal* 2015;36:1263–72 .

[06] Chabane L , Zebbar N , Zeggar M , Aida MS , Kechouane M , Trari M . Effects of CuO film thickness on electrical properties of CuO/ZnO and CuO/ZnS heterojunctions. *Mater Sci Semicond Process* 2015;40:840–7 .

Etude bibliographique

Partie 1

**Les antibiotiques :
Propriétés Physico-Chimiques,
Impacts Environnementaux et
Procédés de dépollution**

Chapitre I

PARTIE 1 :**Chapitre I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans cette partie nous avons abordé dans un premier temps la problématique liée à la présence des traces de médicaments dans les eaux usées et leurs impacts sur l'environnement en général ainsi que sur la santé humaine en particulier. Dans un deuxième temps, nous avons présenté dans un cadre général les principaux procédés utilisés pour le traitement des eaux polluées par les médicaments, ces procédés sont décrits et leurs limites sont mises en évidence, soulignant ainsi la nécessité d'innovation dans ce domaine surtout dans l'association des deux procédés pour avoir un effet synergique et complémentaire. Dans cette étude, nous avons focalisé notre travail sur deux systèmes, un photo-catalytique et l'autre un système combiné d'adsorption et de photocatalyse. Enfin, nous avons bouclé ce chapitre par une petite conclusion

Bactéries : Les bactéries sont des micro-organismes, utiles pour notre vie sur terre, elles ont colonisé tous les milieux (terrestre et aquatique). Certaines peuvent même vivre dans des conditions extrêmes. Inoffensifs dans leur grande majorité et même elles sont très utiles parce qu'elles occupent des niches écologiques qui pourraient être occupées par des bactéries pathogènes. Elles aident également à stimuler le développement d'un système immunitaire sain. Certaines bactéries se sont avérées fatales pour l'humanité, causant des millions de morts.

Bactérie résistante : est la capacité des bactéries à résister aux effets des antibiotiques ou des biocides qui sont censés les tuer ou les contrôler.

Métabolite : Les Métabolites sont les produits intermédiaires des réactions métaboliques catalysées par des enzymes variées qui se produisent naturellement dans des cellules vivantes ou bien sont des produits de la transformation d'une substance médicamenteuse dans l'organisme.

1. Introduction

Le médicament fait partie intégrante de la vie quotidienne de l'homme. Il est l'une des pièces maîtresses du système de santé, même certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société. L'utilisation intense des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire augmente considérablement la possibilité de contaminer l'environnement avec les traces de ces médicaments ou de leurs métabolites. Ces molécules présentent un risque grave sur l'écosystème aquatique et terrestre, notamment le développement des bactéries multi résistantes. Pour cela, plusieurs procédés ont été développés afin d'éliminer ces polluants toxiques, parmi les méthodes de traitement, de dégradation et de minéralisation, les procédés d'oxydation avancée (POA) et l'adsorption qui ont reçu un grand intérêt ces dernières années.

1.1 Définition

✓ **Médicament :**

« On entend par médicament, selon la Loi 85/05 du 16-02-1985 relative à la **Protection** et à la **Promotion** de la **Santé** en art.170. Art.170 de la L.P.P.S, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques ».

Donc le médicament est défini de deux manières :

1. Par sa **composition**, donc une propriété curative ou préventive
2. Par sa **fonction**, il établit un diagnostic ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques

Un médicament contient :

- un **ou association de deux principes actifs**, substance d'origine chimique ou naturelle caractérisée par un mécanisme d'action curative ou préventive précise dans l'organisme.
 - **Des excipients**, substances d'origine chimique ou naturelle ayant notamment pour fonction de rendre le médicament plus attractif et/ou plus facile à avaler en influant sur sa couleur, son goût ou son odeur. Ils peuvent aussi améliorer la dissolution d'un médicament, ou déterminer sa mise en forme. Donc, les excipients favorisent la prise du médicament, mais n'ont pas de réelles fonctions curatives ou préventives.
- ✓ **Antibiotique**

Les antibiotiques sont au sens large, des substances antimicrobiennes peu ou pas toxiques pour l'organisme de sorte que l'on peut les administrer par voie générale. Au sens strict, ce sont des substances antibactériennes à une activité sélective, c'est-à-dire, toxiques pour la bactérie non toxique pour la cellule hôte, ils sont considérés comme l'une des découvertes les plus importantes de la médecine, qui a sauvé et qui sauve des millions de vies chaque année. Il y'a actuellement environ 250 entités chimiques différentes enregistrées pour usage en médecine humaine et vétérinaire [01]

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères, tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique. Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peuvent être divisés en plusieurs classes telles que les macrolides et les tétracyclines (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Classification des Antibiotiques [02]

Classe	Exemple
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Triméthoprim	Triméthoprim
Quinolones	Ciprofloxacine
Phénicol	Chloramphénicol
Macrolides	Tylosine
Tétracyclines	Doxycycline
Bêta-lactamines	Amoxicilline
Glycopeptide	Vancomycine

1.2 Le marché algérien des produits pharmaceutiques

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante, jusqu'à ce jour, la demande nationale en médicaments, n'a pas pu être satisfaite que par le recours, parfois quasi exclusif aux

importations. De 1990 à 2013, la consommation de médicaments a connu une tendance haussière, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, ce montant a été multiplié par 7,73 en 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013. La consommation des produits pharmaceutiques par habitant a progressé de 393,33 % entre 1990 et 2013 en passant de 15 à 74 dollars USD. Les classes thérapeutiques sur lesquelles a porté la demande algérienne de médicaments en 2013 sont l'Infectiologie 19 %, puis Métabolisme -Nutrition -Diabète (18 %), suivis de cardiologie et Angéologie (14 %) et de l'endocrinologie et hormones (9 %). Les tendances de la consommation algérienne rejoignent celles des pays industrialisés du fait notamment du vieillissement de la population et de l'accroissement des maladies de « civilisation » [03].

La consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65 % entre 2000 et 2015, elle est passée de 21,1 milliards de doses quotidiennes déterminées en 2000 à 34,8 milliards en 2015 dans 76 pays dans le monde. À cet égard, une étude publiée dans la revue américaine *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, a révélé que le niveau de consommation d'antibiotiques a particulièrement augmenté dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. L'Algérie a été citée parmi le top 5 des pays dans le monde, où le taux de consommation d'antibiotiques a été évalué à 40 doses quotidiennes déterminées pour 1 000 habitants [04]. D'après cette étude, nous constatons que le taux de consommation d'antibiotiques en Algérie a dépassé les niveaux généralement observés dans les pays à revenu élevé. Face à ce niveau, nous soulignons la nécessité d'une surveillance et un strict contrôle de la consommation d'antibiotiques pour soutenir les politiques visant à réduire son utilisation.

1.3 Présence des antibiotiques dans l'environnement

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue avec une production annuelle entre 100,000 et 200,000 tonnes [05]. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmenté considérablement.

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques, a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et coll. [06], ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface [07], effluents de stations d'épuration et les effluents hospitaliers [08, 09]. Les composés qui ont été trouvés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les β Lactams, les tétracyclines, les macrolides, sulfonamides, les

Amphenicol et les quinolones [10]. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et le maximum est enregistré à $68 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Oxytetracycline dans les eaux de rivière au Japon [11].

D'autres investigations ont montré que la concentration de la sulfaméthazine dans les tissus végétaux était de l'ordre de $0,1$ à $1,2 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [12] ; les concentrations les plus élevées ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre. Par ailleurs, Boxall et coll. [13] ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime étaient présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes.

Les principales sources d'émission sont classées en deux catégories :

1. En premier lieu des sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de :
 - L'industrie pharmaceutique [14] ;
 - Les établissements de soins, des élevages industriels des animaux (l'élimination des antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, et rejoignent les eaux souterraines sans passer par les stations d'épuration) [15] ;
 - L'aquaculture, les antibiotiques sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage, à l'exemple des tétracyclines, qui sont administrées aux élevages aquacoles sous forme de nutriments alimentaires [16] ;
 - Agriculture où les antibiotiques sont utilisés comme des pesticides et agents de contrôle des parasites [17].
2. En deuxième lieu se place les sources d'émissions des Antibiotiques et de leurs métabolites à usage humains transmises par voie urinaire ou digestive, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d'épuration, la plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces. En outre, certains antibiotiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers [18].

1.4 Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement

La persistance des molécules organique de façon générale dans les milieux naturels est liée à deux types de phénomènes : l'adsorption et la dégradation. Ces phénomènes sont influencés par des facteurs naturels dont les plus importants sont les propriétés intrinsèques liées au polluant notamment la solubilité, la polarité et la dégradabilité, ainsi le caractère

écosystémique comme la concentration des populations microbiennes, des matières dissoutes, la température, le pH [19], le degré d'ensoleillement... etc.

L'adsorption sur la matière organique peut être estimée à travers la valeur du log Kow. Les produits qui ont un log Kow élevé (3,9 à 4,8) montrant une affinité importante pour les sols. Ainsi, pour le cas des antibiotiques possédant des fonctions acides et basiques, des interactions ioniques peuvent se produire entre le polluant et les sols [20]. Des études comme celles de Pink et coll. [21] et Bewick et coll. [22] ont montré que certains antibiotiques sont fortement adsorbés sur les sols Kaolinite comme le cas des tétracyclines ainsi que d'autres aminoglycosides et la tylosine

La photodégradation directe ou indirecte est la voie essentielle de la transformation des produits organiques. Elle dépend de l'intensité du rayonnement solaire, de la profondeur de l'eau et de la présence de la matière organique [23]. La photolyse directe de ces produits est liée à leur capacité d'absorption de la lumière solaire tandis que la photolyse indirecte s'effectue sous l'action d'espèces fortement oxydantes ($\text{OH}\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$), générées par l'action du rayonnement solaire sur les photosensibilisateurs naturels, comme les acides humiques ou les nitrates [24]

La biodégradation des composés organiques dans l'environnement est due à l'action des micro-organismes vivants, qui par leurs systèmes enzymatiques, provoquent une transformation chimique des micropolluants [01]. Les *B*-lactamines peuvent être dégradés par des enzymes présentes dans les bactéries (*B*lactamases). Cependant, des tests de biodégradation pratiqués sur des antibiotiques ont montré une biodégradation lente à l'exception de la pénicilline G [25]. Gattiser et coll. [26] ont trouvé que l'Ampicilline, l'Oxytétracycline, la Doxycycline et le Thiamphénicol sont biodégradables alors que la Josamycine est résistante.

1.5 Devenir dans les STEPs

Des recherches scientifiques ont étudié l'élimination des produits pharmaceutiques au cours du traitement des eaux usées pour évaluer l'efficacité de réduction de ces substances. 90 % des substances se retrouvent dans les rejets en sortie de stations d'épurations conventionnelles à des concentrations supérieures à 100 ng/L, avec un rendement d'élimination par les boues activées à moins de 30 % comme le cas de carbamazépine [27].

1.6 Impact des résidus d'antibiotiques

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes sur l'être humain et les organismes vivants de façon directe et indirecte que ce soit dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés.

Les effets sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines tels que la pénicilline G entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Les tétracyclines peuvent causer l'apparition de taches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. [01].

De plus, les traces des antibiotiques peuvent inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des micro-organismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique et pour l'écosystème, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [28]. Polubesova et coll. [29] ont montré que la présence d'antibiotiques comme les tétracyclines et les sulfonamides peut provoquer même des perturbations dans le processus de traitement de l'eau basé sur l'activité bactérienne. J. Luis Campos et coll. [30], S.D. Costanzo [31] ont montré que certains antibiotiques tels que l'érythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent complètement l'activité des communautés microbiennes et stimulent ainsi le phénomène de la résistance aux antibiotiques. Cette dernière représente une vraie menace pour la santé humaine.

1.7 La résistance aux antibiotiques

Les antibiotiques tuent les bactéries, ou bloquent leur prolifération. Les bactéries résistantes développent des gènes leur permettant d'échapper à l'action de ces antibiotiques et deviennent insensible à ces drogues. Nous parlons alors de résistance aux antibiotiques ou aux antibactériens.

Les bactéries résistantes (BR) provoquent chez l'homme ou l'animal des infections plus difficiles à traiter que celles dues à des bactéries non résistantes. Les BR les plus inquiétantes sont les entérobactéries multirésistantes, comme *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*, ce sont des bactéries du tube digestif responsables d'un très grand nombre d'infections ; les staphylocoques dorés résistants à la méthicilline, les bacilles tuberculeux multirésistants, les *Acinetobacter baumannii* qui sont, des bactéries infectant les poumons de personnes atteintes de mucoviscidose et qui sont responsables d'infections nosocomiales (acquises en milieu de soin de santé, en particulier les hôpitaux et les cliniques)[32].

L'AMX est une molécule qui peut être hydrolysée par un grand nombre de β -lactamases. Mosca et coll. [33] ont rapporté que 12,5 % des souches de *Fusobacterium nucleatum* et 17,9 % souches de *Prevotella* isolées de sites parodontaux étaient résistantes à l'AMX. M. Foti et coll [34]. ont étudié la résistance antimicrobienne de 31 antibiotiques, et les plus fortes résistances ont été détectées dans la carbénicilline (100 %), la céphalothine (92,6 %), l'oxytétracycline (81,3 %) et l'amoxicilline (77,8 %).

1.8 Réglementation et législation

Tous les règlements concernant les évacuations d'eaux usées ont un objectif commun de protection de la santé et de l'environnement

Le 30 avril 2014, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a publié son premier rapport mondial sur la résistance aux antimicrobiens - dont la résistance aux antibiotiques-, qui souligne que « cette grave menace n'est plus une prévision, mais bien une réalité dans chaque région du monde ». Ajoutant que, si rien n'est fait, le monde s'achemine vers une ère post antibiotique, « où des infections courantes et des blessures mineures qui ont été soignées depuis des décennies pourraient à nouveau tuer ». Ce problème est considéré comme une urgence pour cette organisation internationale qui a publié le 27 février 2017 une liste de bactéries contre laquelle il est urgent d'avoir de nouveaux antibiotiques.

En Algérie et pour les rejets pharmaceutiques industriels et/ou hospitaliers dans les milieux aquatiques, il n'y a pas de réglementation spécifique, contrairement à certaines molécules issues de l'industrie dont les rejets sont réglementés et les quantités retrouvées dans l'eau sont fixées et normalisées par le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Cependant, à l'échelle mondiale, il existe des valeurs seuils quant aux résidus de médicament, particulièrement pour les antibiotiques

La convention OSPAR (98/249/CE) relative aux rejets de substances dangereuses a pour objectif de prévenir et d'éliminer la pollution contre les effets néfastes des activités humaines, sa liste de produits chimiques prioritaires contient 19 molécules de médicaments comme le clotrimazole, le midazolam (un anesthésique) ou l'acide niflumique [35].

La directive européenne (UE n° 37/2010) du 22 décembre 2009 consistait à établir une procédure pour la fixation des limites maximales de résidus de médicaments vétérinaires dans

les aliments d'origine animale, pour l'amoxicilline par exemple, toutes les espèces productrices d'aliments sont concernées et les limites maximales de résidus (LMR) sont de 50 µg/kg dans les muscles, les graisses, le foie... etc. et de 4 µg/kg dans le lait [35].

1.9 Choix d'un polluant modèle

Les antibiotiques, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leur toxicité élevée et la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes. C'est pour ces raisons, notre investigation se focalise sur l'Amoxicilline, cette molécule a été choisie à cause de sa forte utilisation sur l'échelle mondiale (cinquième molécule pharmaceutique et le premier antibiotique le plus vendu [35]), leur faible biodégradabilité dans l'environnement et pour ses graves impacts environnementaux.

L'amoxicilline est un antibiotique β-lactamine, bactéricide de la famille des aminopénicillines, dérivé de l'acide 6-amino pénicillinique, sa structure comprend un cycle bêta-lactame et un cycle thiazolidine, commun à l'ensemble des pénicillines. Il est indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles et agit contre les bactéries gram-positives et gram-négatives [36]. C'est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants. Il est commercialisé en Algérie en tant que médicament générique soit seul sous les noms d'Amoxypen ® ...etc., disponible à plusieurs dosages ou en association avec d'autres molécules comme l'acide clavulanique pour le cas de l'Augmentin®.

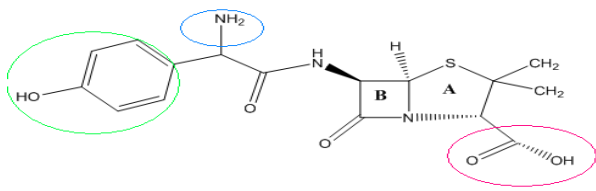
En tant que matière première, l'AMX existe sous 2 formes :

- ❖ Sous forme de tri hydratée, de formule : $C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$
- ❖ Sous forme de sel sodique, de formule : $C_{16}H_{19}N_3O_5S, Na$

1.9.1. Propriétés physico-chimiques :

Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus, mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques. La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pKa), log kw,... etc., ces caractéristiques sont présentées dans le (Tableau I-2).

Tableau I -2. Propriétés physico-chimiques de l'AMX [37]

Nom	AMOXICILLINE
Structure chimique	 <p>A : Cycle thiazolidine ; B : Cycle β— lactame; — : Groupement amine ; — : Groupement acide carboxylique ; — : Groupement hydroxyphényle.</p>
Classe thérapeutique / Famille	antibiotique /bêta Lactame
Nom IUPAC	(2S, 5 R, 6 R)-6- {[(2R)-2-Amino -2-(4- hydroxy phényl) acétyl] amino} -3,3-diméthyl -7- oxo-4-thia -1- cyclo [3.2.0] heptane -2- carboxylique.
Formule brute	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₈ S
Masse molaire	419,45 g/mol
PKa	2,4 ; 7,4 ; 9,6
Solubilité dans l'eau	3430 mg/L
log Kow	0.87
λ _{max}	232 nm

Amoxicilline, à part son activité antibactérienne, il est très toxique envers certaines algues. Ces toxicités sont prouvées par Andreozi et coll. [38], les résultats de ses expériences indiquent que l'AMX présente une toxicité élevée pour l'algue bleue-vert *S. leopoliensi* avec EC₅₀ 2,22 ug/L par contre la chlorophyte *P. subcapitata* est insensible dans la gamme de concentrations de 50 ng/L à 50 mg/L. également X Pan et coll. [39] ont signalé des effets toxiques de ce composé envers les algues *Synechocystis sp*, essentiellement par l'inhibition de la photosynthèse. Par contre, L. B. Brito et coll [40]. ont prouvé que l'AMX n'a provoqué

aucune mortalité significative chez le poisson-zèbre à des concentrations ≤ 100 mg/L lors d'une exposition prolongée. Oliveira et coll. [41] ont évalué la toxicité aiguë d'AMX sur des embryons et des larves de poisson-zèbre et ont indiqué que l'AMX à des concentrations ≤ 1125 mg/L n'induisait aucune mortalité significative chez le poisson-zèbre après une exposition de courte durée.

Quelques valeurs de EC_{50} , relevées dans la littérature ont été rassemblées dans le Tableau I.3

Tableau I.3 : Données de toxicité de l'AMX [42].

Organisme testé (matrice)	Famille	EC50 (ug/L)
<i>S. leopoliensis</i>	Algues bleu verte	2,22
<i>Microcystis aeruginosa</i>	cyanobactéries	3,7
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Algues vertes	250
<i>Rhodomonas salina</i>	Algues vertes	320

EC_{50} = la concentration qui induit 50 % d'effet.

I.10. Procédés de dépollution

La plupart des stations d'épuration ne sont pas conçues pour le traitement des eaux usées contenant des antibiotiques. Cependant, des solutions pratiques et économiques doivent être réalisées afin de réduire la quantité journalière de ces composés organiques versés dans la nature. Pour cela, la dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Le traitement doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de polluants ou atteindre des concentrations très réduites dans les effluents liquides. Le choix de telle technique de traitement dépend de la concentration des polluants dans l'effluent et du coût du procédé.

I.10.1. Traitements par les procédés classiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques

nécessitent de ce fait un traitement ultérieur. Ces procédés peuvent être classés selon la nature des phénomènes mis en jeu, c'est-à-dire, soit des procédés biologiques ou physico-chimiques.

I.10.1.1. Procédés Biologique

a) Biodégradation

Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformé en sous-produits de dégradation), en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de micro-organismes utilisés. En raison de l'effet négatif de l'AMX sur une large gamme de bactéries, ce produit est considéré comme difficilement biodégradable. La biodégradation de l'AMX a été étudiée par Guo et coll. [43] dans laquelle deux types de boues ont été testés, l'AMX a été partiellement éliminé avec un taux de 61,16 % après 120 h de traitement.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

I.10.1.2 Procédés physico-chimiques

a) L'adsorption

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes, elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Coetsier et coll. [44] ont étudié l'adsorption de 12 molécules pharmaceutiques dont l'AMX sur le charbon actif à base de noix de coco à une concentration de 50 mg/L, la concentration initiale de ces produits dans la solution est de 100 µg/L. Une cinétique rapide est observée pour l'ensemble des molécules, le pourcentage d'élimination de l'AMX atteint 83 % après 30 minutes de contact.

b) Coagulation/Floculation/Séparation

La coagulation/floculation/séparation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées ; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules

colloïdales qui ne peuvent décanter elles-mêmes, elle implique le plus souvent l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al (III) ou Fe (III), qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs.

Vieno et coll. [45] ont étudié l'efficacité de ces techniques en vue d'éliminer certains types d'antibiotiques tels que les macrolides, sulfonamides, quinolones, et triméthoprim. Selon les résultats obtenus, les taux d'élimination de ces antibiotiques ne dépassent pas 30 %. Rappelons que ces procédés libèrent une importante quantité de boues, leur régénération ou réutilisation reste la seule issue, mais nécessite des investissements supplémentaires.

c) *L'électrocoagulation*

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que ceux rencontrés dans des rejets contenant des métaux lourds, des composés organiques, des huiles et des suspensions.

B. Ensano et coll. [46] ont étudié l'élimination par l'électrocoagulation des 03 molécules pharmaceutiques à savoir le diclofénac, la carbamazépine et l'amoxicilline, ces médicaments ont été choisis comme étant représentatifs de médicaments très consommés, fréquemment détectés dans les ressources en eau. La concentration initiale de ces produits dans la solution est de 10 mg/L, le pourcentage d'élimination de l'AMX atteint 77 % après 38 heures de traitement.

d) *Techniques membranaires*

La séparation membranaire est largement utilisée pour le traitement des effluents industriels contenant les mélanges de sels, d'acides et de solvants. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés au traitement des antibiotiques par nanofiltration ou par osmose inverse. Dans la plupart des études, les pourcentages d'élimination, obtenus pour

les différents types de membrane, dépassent les 90 %. M Homayoonfal et coll. [47] ont obtenu un pourcentage très élevé en utilisant un procédé membranaire pour la séparation de l'AMX.

L'inconvénient de ce procédé est que les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules en suspension qui bloquent la surface de la membrane.

I.10.1.3 Procédés d'oxydation classiques

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, le permanganate... etc. L'inconvénient de ces procédés réside dans l'incorporation d'une quantité importante d'oxydants et la formation des dérivés chlorés. Cette dernière est confirmée par Adams et coll. [48] qui ont détecté la formation des sous-produits chlorés, qui pouvaient avoir une toxicité plus élevée que les composés cibles, ce qui limite de plus en plus son utilisation, ce qui a poussé à son remplacement par l'ozone dont les sous-produits d'oxydation ont l'avantage d'être biodégradables. Andreozzi et coll. [38] ont montré que l'AMX peut être dégradé par l'ozonation, cependant différents composés intermédiaires ont été formés et la minéralisation est faible même pour une longue durée de traitement. Nuno F.F. Moreira et coll. [49], ont étudié l'élimination de AMX et le Diclofénac par Ozonation, une dégradation complète des deux polluants a été observée en moins de 20 minutes, mais le traitement a entraîné des valeurs modestes en terme de réduction du carbone organique total (<6 % et 41 %, respectivement en 180 min).

I.10.2. Procédés d'oxydation avancée

Vu l'importance de ce système dans les procédés de dépollution, nous avons réservé le chapitre (II) pour traiter en détail ces procédés.

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les médicaments plus précisément les antibiotiques, leurs présences dans l'écosystème aquatique et surtout leurs impacts environnementaux. Ces données mettent en évidence la nécessité de traiter ces contaminants. Diverses technologies existent pour ces fins telles que la précipitation, traitement biologique, l'électrocoagulation, et les technologies de séparation membranaire. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés (que ce soit économique

ou énergétique) et, dans certains cas, sont limitées en terme de rendement d'élimination. Rappelons, également qu'une technique de traitement adaptée aux médicaments doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits, qui pouvant être plus dangereux que les composés initiaux. Dans ce contexte, l'utilisation d'adsorbants naturels et des semi-conducteurs synthétiques constitue une alternative intéressante par rapport aux autres techniques.

**Généralités sur l'adsorption, la
photo-catalyse et leurs combinaisons**

Chapitre II

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption, la photocatalyse et leurs combinaisons

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement l'ensemble des connaissances qui seront utiles pour la suite de notre travail. Nous commencerons par quelques rappels sur l'adsorption et la photocatalyse, pour mieux définir l'importance de ces deux processus, les conditions d'équilibre et les paramètres à optimiser pour un procédé de dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques de façon généralisée sans oublier la modélisation cinétique des deux phénomènes.

II.2. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

II.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide au cours duquel les molécules contenues dans un fluide et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface de l'adsorbant. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des forces qui lient l'adsorbat à l'adsorbant [50].

II.2.2. Différents types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.2.2.1. Adsorption physique ; physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, à l'exemple les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, car elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole [50].

II.2.2.2. Adsorption chimique ; chimie sorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, nous assistons donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [50].

Le **tableau II-1** Comparaison entre les deux types d'adsorption [51].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Nature de	liaisons faible force de Van der Waals	Liaison forte ; grande affinité adsorbat/adsorbant
La désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre de sites de la surface (généralement monocouche)
Chaleur d'adsorption	De 100 à 1000 KJ/mol	Ne passe pas 50 KJ/mol
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

II.2.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire .

I.3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté à une température constante.

II.3.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbée) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption, ces isothermes sont obtenues par la représentation de quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté. Il en résulte différents types d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. L'IUPAC a répertorié huit types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse tandis que Giles et Smith en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)[53]. Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Ces différents types sont représentés par la figure II.1

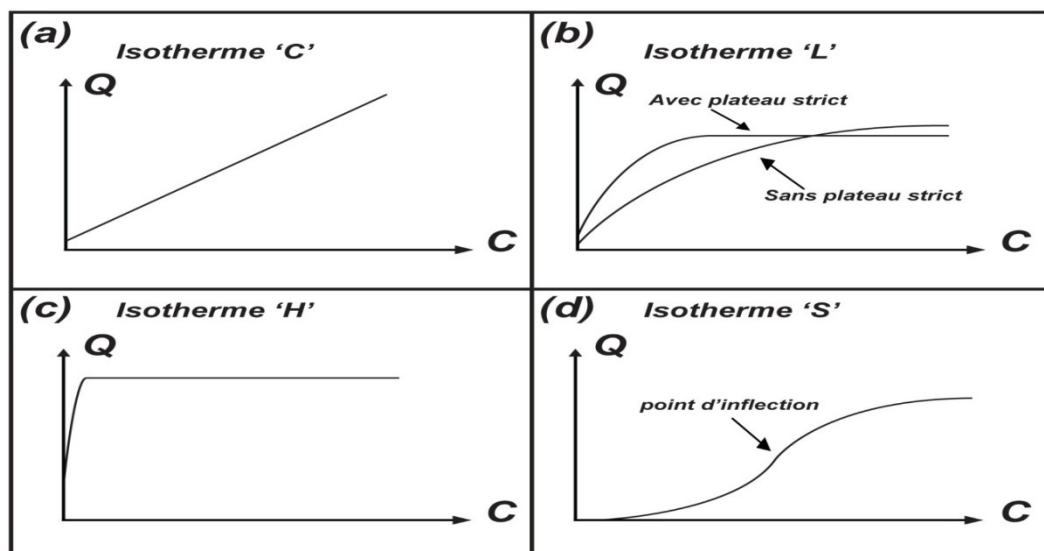


Figure II.1 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Giles et coll.

[53].

II.3. 2.Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Les modèles les plus répandus sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

II.3.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à une surface monocouche d'un adsorbant, il s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [54] :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Éq II.1})$$

Où :

b Constante d'isotherme de Langmuir (L/mg) ;

C_e : Concentration de l'analyte à l'équilibre (mg/L) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est exprimée par l'équation suivante [54] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Éq II.2})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (II.3) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} - \frac{1}{C_e}$$

La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; 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 monomoléculaire [54]

II.3. 2.2. Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme (c'est une équation empirique) est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso poreux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation **II.3** [55] :

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Éq II.3})$$

Où :

k_F (L/g) et $(1/n)$: constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorption.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Éq II.4})$$

Dans cette équation $(1/n)$, représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $(1/n)$ est égal à 1, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_f traduit l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [54].

II.3.2.3. Modèle de Temkin [56]

Le modèle de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. Le modèle de Temkin a été utilisé sous la forme suivante [79] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T C_e) \quad (\text{Éq II.5})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln k_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{Éq II.6})$$

Où :

b_T : Variation de l'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$) ;

C_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L) ;

k_T : Constante d'isotherme de Temkin (L/g) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J/mol K$) ;

T : Température de la solution (K).

Le tracé de la courbe de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination des constantes de Temkin b_T et k_T .

II.3.2.4. Modèle d'Elovich [57]

La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de sites disponibles varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. Il est décrit par la relation :

$$\frac{qe}{qm} = Ke \cdot Ce \cdot \exp\left(\frac{qe}{qm}\right) \quad (\text{Éq II.7})$$

K_e : la constante d'équilibre d'Elovich ($L \text{ mg}^{-1}$)

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g).

La linéarisation de l'équation (II.7) donne :

$$\ln\left(\frac{qe}{Ce}\right) = \ln(Ke \cdot qm) + \left(\frac{qe}{qm}\right) \quad (\text{Éq II.8})$$

Où q_m (mg g^{-1}) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, K ($L \cdot \text{mg}^{-1}$) est la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

II.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La dernière étape est la réaction d'adsorption ; elle implique la fixation du soluté sur les sites actifs du solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposée au transfert). Par ailleurs, elle est régie par le régime de turbulence, la concentration de la solution, la quantité et les caractéristiques (porosité et surface spécifique) de l'adsorbant et le nombre de sites actifs disponibles.

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour expliquer le mécanisme du processus d'adsorption.

II.4.1. Modèle de pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, établie par Lagergren, est de la forme [58] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Éq II.9})$$

Avec q_e et q_t (mg/g) respectivement les quantités de l'adsorbat à l'équilibre à un temps « t », et k_1 (min^{-1}) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

À partir de la représentation graphique de la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t, on peut déterminer k_1 et q_e .

II.4.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

Pour les réactions du pseudo deuxième ordre, l'équation (II.10) suggérée par Ho et Mckay décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption [59] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Éq II.10})$$

La constante de vitesse du pseudo deuxième ordre notée k_2 (g/mg.min) est déterminée, à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentante t/q_t en fonction de t.

II.5. Modèles de diffusion [60].

Les cinétiques de fixation sont également un paramètre important dans l'évaluation des performances d'un adsorbant. Schématiquement, la fixation comprend trois phases de transfert de matière et une phase réactionnelle (Figure III.2) :

- ✓ Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide qui entoure les particules.
- ✓ Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- ✓ La diffusion à l'intérieur de l'adsorbant dans le réseau poreux (la diffusion intraparticulaire).
- ✓ La réaction proprement dite (pouvant inclure différents mécanismes, adsorption, complexation, échange d'ions.....)

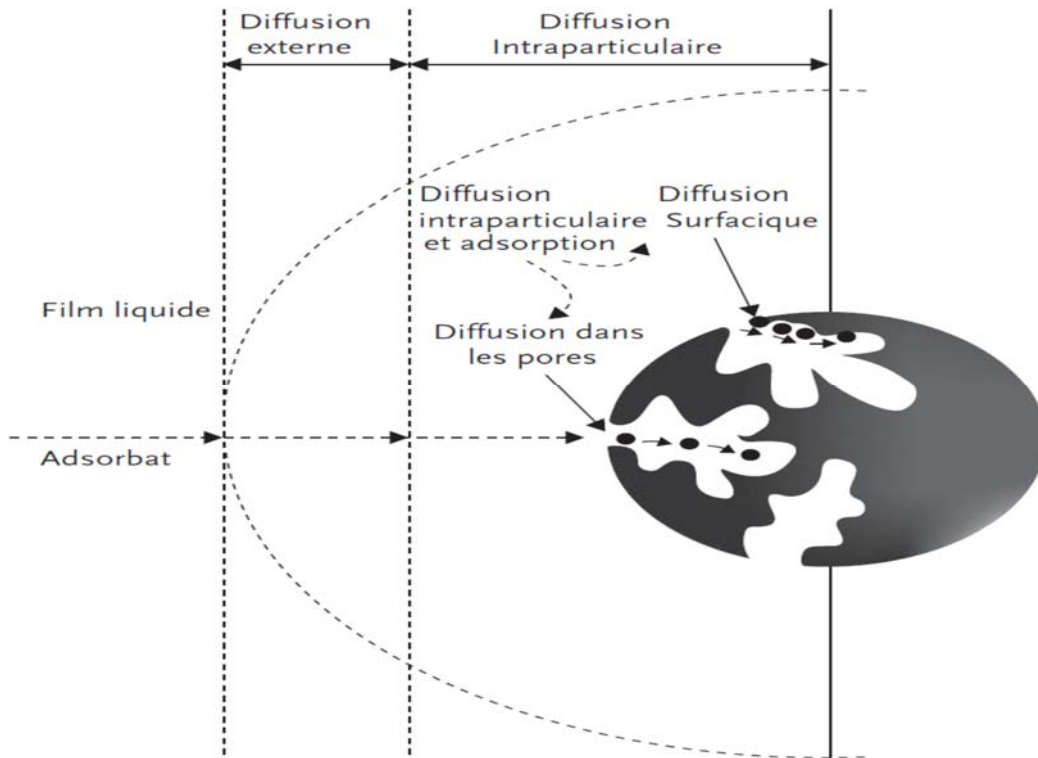


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un grain [61].

II.5.1. Diffusion externe [62]

La diffusion externe est modélisée à partir de la relation proposée par Funazkri et coll. [81]. La variation de la concentration en soluté dans la phase liquide peut être mise en équation comme suit :

$$V \frac{dC_t}{dt} = -k_f S (C_t - C_s) \quad (\text{Éq II.11})$$

Où :

C_s : La concentration du soluté à la surface de l'adsorbant (mg/L) ;

C_t : Concentration en soluté dans la phase liquide au temps t (mg/L) ;

S : Surface d'échange concernée par la diffusion externe (cm^2) ;

k_f : Coefficient de diffusion externe (cm/s) ;

V : Volume de la solution (L).

Après intégration de l'équation (II.11) pour les conditions aux limites : $C_s = 0$ et $C_t = C_o$ à $t = 0$ et $C_t = C_t$ à $t = t$, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = -k_f \left(\frac{S}{V}\right) t \quad (\text{Éq II.12})$$

Dans le cas des particules sphériques, le rapport $\left(\frac{S}{V}\right)$ prend la forme suivante :

$$\left(\frac{S}{V}\right) = \frac{3F}{\rho d_p} \quad (\text{Éq II.13})$$

Où :

- ρ : Masse volumique l'adsorbant (g/cm^3) ;
- F : Concentration de l'adsorbant (g/L) ;
- d_p : Diamètre moyen des particules (cm).

Le coefficient de diffusion externe (k_f) est obtenu à partir de la pente de la courbe linéaire $\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right)$ en fonction du temps.

II.5.2. Diffusion intra particulaire

II.5.2.1). Détermination de la constante de vitesse de diffusion intra particulaire

L'adsorption est un phénomène complexe, qui suit généralement un chemin faisant intervenir la combinaison d'adsorption de surface et la diffusion dans les pores. L'extension d'une diffusion particulaire au procédé total peut être évaluée par le modèle de Weber et Morris [62] :

$$q_t = k_{int} t^{0.5} + c \quad (\text{Éq II.14})$$

Où :

- k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg/g min}^{0.5}$) ;
- c : Paramètre de Weber et Morris ;
- q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe (q_t) en fonction de $t^{0.5}$.

Ce modèle a été choisi en supposant que la vitesse d'adsorption dans les adsorbants poreux est souvent contrôlée par le transport dans les pores. Le modèle de Weber et Morris montre que l'adsorption de surface est prédominante alors que celle dans les pores est secondaire [62].

II.5.2.2. Détermination du coefficient de diffusion intra particulaire

Les lois qui régissent la cinétique d'adsorption découlent de l'application des équations de Fick au système considéré [59].

a) Première loi de Fick

Le flux, quantité de substance traversant une surface de référence par unité de temps, est proportionnel au gradient de la concentration.

$$J_d = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Éq II.15})$$

Où :

J_d : Flux de diffusion (mol/cm².s) ;

D : Coefficient de diffusion (cm²/s).

b) Seconde loi de Fick

L'équation de la seconde loi de Fick est la suivante :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D d^2 C}{dx^2} = D \cdot \text{div. grad}(C) = D \cdot \nabla^2 \cdot C \quad (\text{Éq II.16})$$

Le modèle le plus simple est celui où l'on considère la diffusion à travers une plaque plane. Pour une pression constante, la loi de Fick s'écrit comme suit :

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{r_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = \frac{2 S}{V} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (\text{Éq II.17})$$

Où :

q_t, q_e : quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre respectivement (mg/g),

r_0 : rayon des particules (cm) ;

D : coefficient de diffusion (cm²/s) ;

t : temps (min).

Dans le cas où la diffusion se fait dans une poudre que l'on peut assimiler à des sphères de diamètre r_0 on a alors :

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (\text{Éq II.18})$$

Urano et Tachikawa ont proposé un modèle développé pour la détermination du coefficient de diffusion intra particulaire [63].

$$-\ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \left(\frac{4\pi^2 D_i}{d_p^2} \right) t \quad (\text{Éq II.19})$$

Où D_i et d_p désignent respectivement le coefficient de diffusion intra particulaire (cm^2/s) et le diamètre moyen des particules (cm).

Cette équation permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion D_i en traçant

$$\ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] \text{ en fonction du temps.}$$

II.6. Différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques, les plus couramment utilisés sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines et les argiles actives, les bentonites.....etc.

II.6.1. Généralités sur le charbon actif

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques d'origine végétale, animale ou minérale. Ces matières sont carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation).

II.6.1.1. Définition

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne : ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne : ils sont on conséquence appelée adsorbant » [64].

II.6.1.2. fabrication

Comme nous avons mentionné précédemment que le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique riche en carbone. La fabrication de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou Pyrolyse) et l'activation

a) Carbonisation (pyrolyse)

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées dont le but d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire (qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation dans le cas d'activation physique) ou microporosité totale (dans le cas d'activation chimique).

b) Activation

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores, il permet aussi d'accéder à la structure interne de CA. Il existe deux types différents d'activation physique et un autre chimique.

✓ **Activation physique** [65].

Elle peut être effectuée à une température entre 650 et 1000 °C sur un matériau déjà carbonisé, sous des agents oxydants tels que la vapeur d'eau, l'air et le CO₂, l'air ou un mélange de gaz

✓ **Activation chimique** [65].

La carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément, et sont réalisées à des températures inférieures à 700 °C, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activant comme H₃PO₄, ZnCl₂ et KOH..., ces agents chimiques favorisent, de façon catalytique, la déshydratation, ce qui permet de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une forte augmentation de sa surface spécifique.

II.6.1.3. Structure du charbon actif

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que la structure de CA est semblable à celle du graphite, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [65].

II.6.1.4. Propriétés superficielles du charbon actif :

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à l'origine de la matière vivante et aux procédés d'activation. Ces groupements qui vont apparaître donnent au CA soit les propriétés acides (carboxyliques, phénoliques, carbonyles) soit les propriétés basiques (groupement amides)[65].

II.7. Travaux antérieurs de l'adsorption de l'AMX

L'adsorbant le plus fréquemment utilisé dans le traitement des effluents industriels reste le charbon actif. Celui-ci présente une bonne capacité de fixation des molécules organiques.

Certains adsorbants, comme les argiles, la bentonite ou les zéolithes, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs porosités et à leurs très grandes surfaces spécifiques.

L'adsorption de l'AMX sur le charbon actif sur un lit fixe a été réalisée par M. A. E. Franco et coll. [66] avec une capacité d'adsorption maximale de $4,4 \text{ mg g}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption suit une cinétique de pseudo- deuxième ordre.

Les bio adsorbant à faible coût comme la cellulose à base de lin a été aussi testé pour l'adsorption de l'AMX par Hu Dongying et coll [67], la capacité d'adsorption maximale trouvée est de 183.14 mg g^{-1} avec une cinétique de pseudo- deuxième ordre. E.K. Putra et coll. [68] ont testé l'adsorption de l'AMX sur la bentonite et le charbon actif, le taux d'élimination a atteint 88,01 % et 94,67 % respectivement. Pour la bentonite, l'adsorption suit une cinétique de pseudo- deuxième ordre, tandis que pour le charbon actif l'adsorption suit une cinétique de pseudo- premier ordre.

Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction du polluant, il est capable d'adsorber la plupart des polluants que ce soit minéral ou organique. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème de pollution de façon définitif, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

II.8. Photocatalyse

II.8.1. Introduction

Parmi les procédés de traitement récemment émergent, la photocatalyse apparaît comme une alternative prometteuse envers la lutte contre les différents types de polluants. Leur importance réside dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale des polluants organiques. Ce chapitre traitera quelques généralités de la photocatalyse. Une attention sera concentrée sur les principes et les mécanismes du traitement de l'eau par la photocatalyse hétérogène. Par la suite, et dans le but d'augmenter les rendements de dépollution nous nous intéresserons au procédé combiné d'adsorption et de photo catalyse.

II.8.2. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur tel que le TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , SnO_2 ...que l'on introduit sous forme de grains solides de faibles dimensions ou sous forme des couches minces déposées sur un substrat

donné. L'excitation photonique de semi-conducteur revient à créer des paires d'électrons-trous, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant passer les électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite (fig. II.3). Les électrons ou les trous ainsi créés peuvent réagir avec les groupes superficiels ou les espèces adsorbées (ions, molécules...) [68].

II.8.3. Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau possédant les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est suffisamment importante. Les propriétés électriques (conductivité, résistivité) se situent dans l'intermédiaire entre celle des métaux et celles des isolants. À titre d'exemple, la valeur de la résistivité électrique à température ambiante des matériaux semi-conducteurs est comprise entre 10^{-2} et $10^9 \Omega \text{ cm}$. De ce fait, ils se situent entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \text{ cm}$) [69].

II.8.4. Procédés d'oxydations avancées

L'effet des polluants récalcitrants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que l'échec de quelque technique de traitement d'eau ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement d'eaux telles que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs). Actuellement ces Procédés sont considérés comme des alternatives de choix très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques qui échappent aux autres procédés de traitements. Ils sont basés sur la génération in situ des espèces radicalaires (comme le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$)) oxydantes très réactives vis-à-vis des matières organiques, ces radicaux permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et des acides minéraux correspondants. Ils peuvent être produits par des procédés photochimiques ou non photochimiques. En outre, la génération des radicaux ($\text{OH}\bullet$) pour les procédés photochimiques est assurée par l'utilisation des irradiations généralement UV. La lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite de ces photons, ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara) [71].

D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les POA, comme la sonolyse et la radiolyse. Le Tableau II.2 présente une classification des POA selon l'implication de la lumière excitante.

Tableau II.2 : Classification des POAs citées dans la littérature

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Procédé Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ / UV)
Radiolyse	Procédé UV/H ₂ O ₂ / O ₃
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)

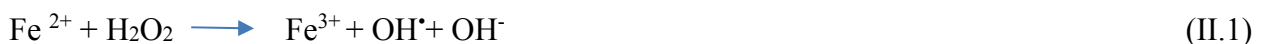
Parmi les procédés d'oxydation photochimique et non photochimique cités dans le Tableau (II.2), nous pouvons distinguer différentes classes de ces procédés à savoir : les procédés d'oxydation en phase homogène et en phase hétérogène.

II.8.4.1. Procédés d'oxydation en phase homogène

II.8.4.1.1. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques

a) Procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton ((II.1) utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton (II.2-a II.2-b) utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺[72].



L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 5,0, le fer (Fe²⁺ et Fe³⁺) est susceptible de précipiter sous forme d'hydroxyde de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

La pertinence d'un procédé photo-Fenton pour la minéralisation simultanée de quatre antibiotiques, à savoir le ciprofloxacine, l'amoxicilline, le sulfathiazole et le sulfaméthazine, a été

examinée par João A. Lima Perini et coll. [73]. Le prétraitement par électro-Fenton a été effectué en utilisant une $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe et H_2O_2 17 mg L^{-1} à pH naturel de l'effluent = 7,4 (acide citrique est ajouté à la solution pour maintenir le Fe^{3+} soluble à cette valeur de pH). Le taux de dégradation de ces antibiotiques a été évalué entre 80 à 90 % pendant 90 min de traitement en utilisant UV-C.

II.8.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique

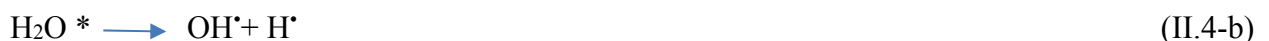
a) Sonolyse

En effet, lorsqu'une onde ultrasons ($f > 20 \text{ kHz}$) de pression périodique est appliquée à un liquide, il y a création et évolution de bulles de cavitation. Soumises aux fluctuations de pression, ces bulles vont croître puis s'effondrer brutalement. Au stade final de l'implosion de la bulle, la température atteint plusieurs milliers de degrés et la pression plusieurs centaines d'atmosphères. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle sont pyrolysés [74]. Des radicaux ($\text{HO} \cdot$, $\text{H} \cdot$, $\text{HOO} \cdot$), issus de la sonolyse de l'eau, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution ; (II.2-b)



b) La radiolyse

Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma (γ) émis soit par le ^{60}Co , soit par le ^{137}Cs . Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [75].



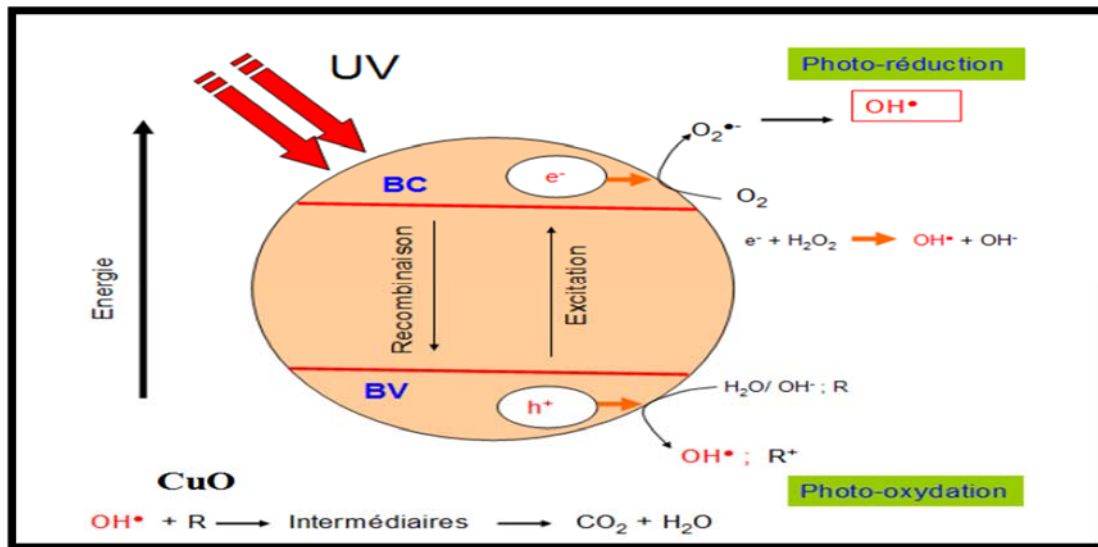
c) La photolyse directe

La photolyse employant un rayonnement UV avec des longueurs d'onde ($\lambda < 300 \text{ nm}$), produit des espèces oxydantes puissantes qui peuvent dégrader les contaminants dans l'eau. Les molécules électroniquement excitées peuvent aussi subir un certain nombre de processus photochimiques. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes [76] :



Les composés photo-excités (RX^*) peuvent réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau pour se transformer en sous-produits





L

l'efficacité de la photocatalyse peut être améliorée

par l'incorporation de l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène [76], ce dernier est une excellente source des radicaux super-oxydes et de radicaux hydroxyles. La réaction se fait par coupure homolytique de H₂O₂.



II.8.4.2. La photo catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur (GAP). Sous l'action de l'énergie accompagnée de la source lumineuse, l'électron (e⁻) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur est éjecté vers la bande de conduction (BC), le site laissé vacant est appelé lacune électronique ou « trou » noté (h⁺) dans la BV, il en résulte alors la formation d'une paire électron/trou. La photo réaction est déclenchée en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou générées et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (Figure II.3).

Figure II.3. Schéma général de la photocatalyse hétérogène sur un semi-conducteur [70].

Le processus de la photocatalyse hétérogène est un procédé complexe, il peut être divisé en cinq étapes indépendantes [70] :

- ✓ transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- ✓ adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- ✓ réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- ✓ désorption des produits ;
- ✓ éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de la troisième étape.

Il est très important de noter que, les paires électron/trou générées peuvent subir soit une recombinaison (l'électron de conduction reprend sa place originale dans la bande de valence) en engendrant de la chaleur, réaction (II.6), soit demeures séparées pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution. Ces phénomènes affectent l'efficacité globale de la réaction photo catalytique. Par conséquent, les électrons excités doivent être séparés impérativement des trous (h^+) afin de maximiser l'efficacité du procédé photocatalytique.



En milieu aqueux, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme le radical OH^\bullet .



II.8.5. Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée

1) Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH^\bullet

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux OH^\bullet qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsables de l'oxydation des composés organiques. Le radical OH^\bullet se compose d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Ils sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [77]. Il possède l'un des plus forts pouvoirs

oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (V/ENH) [Tableau II.3]. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques (aromatiques et aliphatiques), organométalliques et minéraux ainsi que des microorganismes. C'est un oxydant très peu ou pas sélectif.

Tableau II.3 : Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [76].

Espèce oxydante	Formule chimique	E0 (V) (V/ENH)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyle	OH [•]	2,80
Ozone	O ₃	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78
Radical hydroperoxyde	HO ₂ [•]	1,70
Chlore	Cl ₂	1,36
Oxygène	O ₂	1,23

Les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec les composés organiques essentiellement par trois mécanismes principaux a à savoir : arrachement d'un atome d'hydrogène (réaction de déshydrogénation) ; addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (réaction d'hydroxylation) et transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction) [78].

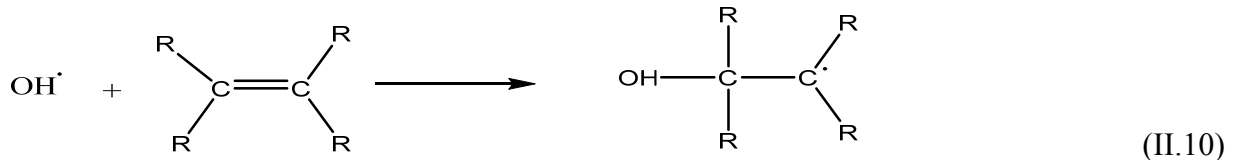
- ✓ **Arrachement d'un atome d'hydrogène :** Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées



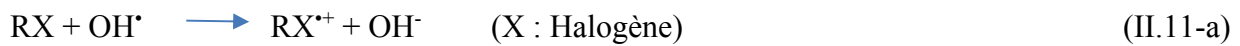
Le radical libre R[•] réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO[•], initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH



- ✓ **Addition sur une double liaison :** Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes



- ✓ **Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction) :** Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque la réaction de déshydrogénation et la réaction d'hydroxylation sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes (ROO^\cdot), initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ [78].



2) Le radical superoxyde (O_2^\cdot)

La réactivité de O_2^\cdot dépend grandement de la nature de la solution. En effet, O_2^\cdot est beaucoup plus réactif dans des solvants aprotiques qu'en solutions aqueuses. Dans un milieu aprotique, c'est un bon nucléophile et réducteur et il réagit avec de nombreux composés. En milieu aqueux, au contraire, O_2^\cdot est considérablement moins réactif, sa réaction prédominante étant sa dismutation en H_2O_2 et O_2 selon les réactions [79].



Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse hétérogène, la plupart sont soit à base d'oxydes comme le TiO_2 , PbO_2 ...etc., soit à base de sulfure comme le ZnS , CdS ...etc. Le TiO_2 , c'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène, parce qu'il constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. L'inconvénient de ce semi-conducteur c'est qu'il absorbe qu'une fraction minium du spectre solaire.

II.8.6. Généralité sur le L'oxyde de Zinc

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en photo catalyse suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés, sa stabilité thermique et chimique très élevée, sa non-toxicité ainsi que son abondance dans la nature, il est devenu comme un concurrent direct du TiO_2 , matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant optiques qu'électroniques.

II.8.6.1. Les propriétés Cristallographique du ZnO

L'oxyde de Zinc, ZnO cristallise dans la structure Wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes. Dans cette structure les paramètres de maille sont ($a = 3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$), chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type n à large gap direct (3,3 eV) [80].

II.8.7. Généralité sur L'oxyde de cuivre CuO

L'oxyde de cuivre (II) CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa Structure monoclinique. La ténorite cristallise dans le groupe d'espace C 2/c avec des paramètres de maille élémentaire de ($a=4,6837\text{ \AA}$, $b=3,4226\text{ \AA}$, $c=5,1288\text{ \AA}$) comporte des ions Cu^{2+} coordonnés par quatre (4) ions O^{2-} dans une configuration planaire approximativement carrée, Le CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite de l'ordre de 1,2 à 1,55 eV dans l'état massif, il absorbe donc la lumière visible. Donc une longueur d'onde inférieure à 387 nm [81].

Les POAs présentent plusieurs avantages : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O . Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents qui doivent être faibles (inapplicable aux eaux usées très chargées en matière organique, DCO élevée)[82].

II.9. Procédés combinés

Certains procédés de dégradation ou d'élimination des polluants organiques ne peuvent pas être appliqués seuls, soit parce que l'effluent nécessite un prétraitement comme le cas de la biodégradation. Soit, le procédé est insuffisant et nécessite un autre procédé complémentaire en vue compléter la dégradation et/ou la minéralisation totale du polluant.

II.9.1. Préparation de semi-conducteurs imprégnés

A ce jour, les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui présentent un très grand nombre de sites métalliques de dimension nanométrique dispersés sur les grains d'un support poreux. Pour

obtenir ce type de catalyseurs, plusieurs techniques ont été employées dont : l'échange ionique, la coprécipitation [83], la méthode sol-gel [84], et l'imprégnation liquide [85]. Cette dernière est une méthode simple et largement utilisée. Elle consiste à la mise en contact d'une solution contenant un précurseur de la phase active - principalement des nitrates ou des acétates métalliques - en présence d'un support (argile, zéolithe, charbon actif,.....) [86]. Les ions métalliques dissous ou les colloïdes stabilisés et pénètrent dans le support poreux. Une fois l'étape d'imprégnation effectuée, le séchage, la calcination et le rinçage sont des étapes nécessaires pour l'obtention du catalyseur final.

Le développement de nouveau type de matériau permet de plus d'imprégner les matériaux poreux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux ont montré la possibilité d'introduire des semi-conducteurs au sein des zéolithes, des charbons actifs et d'argiles et utiliser, ainsi le matériau dérivé dans le domaine de la photocatalyse et de la protection de l'environnement.

II.10. Travaux antérieurs de l'utilisation d'un système combiné d'élimination de l'AMX

La pertinence de la combinaison de deux procédés : adsorption et photocatalyse, pour la minéralisation de AMX, a été examinée par Shaik Basha [87]. Le prétraitement par Adsorption a été effectué en utilisant le charbon actif dopé à 10 % de TiO₂. Les résultats obtenus montrent qu'une durée de 150 min de traitement est nécessaire pour la dégradation de 87 % d'une dose de 150 ppm. L'apport de TiO₂ a ajouté é la 23 % en terme de la capacité d'adsorption maximale de Charbon actif est atteint 441 mg de AMX pour 1 g de Charbon actif/TiO₂ à 10 %.

K Cherie et al [88] ont testé également d'imprégné le TiO₂ avec la zéolithe naturelle en vue d'éliminé l'AMX) sous une irradiation ultra-violette. L'influence des paramètres opératoires ont été étudiée à savoir la dose du catalyseur (0,5-4 g/L), la concentration initiale des AMX (5-50 mg/L), une meilleure dégradation de 95 % a été obtenue pour une concentration de 40 mg/L, une dose de 2 g/L après 4 h d'irradiation. Mais, en termes de DCO, ce nouveau matériau a donné juste 36 % de réduction par rapport à la valeur initiale.

V.Homem et coll. [89]. ont montré que la dégradation d'une solution à 450 µg.l⁻¹ d'AMX par le couplage système Fenton/radiation micro-onde est très rapide, nécessite que 5 min pour dégrader l'AMX, et en terme d'efficacité, le système combiné et très efficace que les deux procédés utilisés séparément. Les résultats montrent que l'élimination maximale se produit pour une puissance de 160 w pour les radiations micro-ondes, pour le système Fenton l'optimum est enregistré à pH = 3,5, [H₂O₂] = 2,35 mg.L⁻¹ et [Fe²⁺] = 95µ g.L⁻¹.

II.11. Conclusion

Les phénomènes d'adsorption et de la photocatalyse présentent l'avantage de pouvoir être appliqués aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique, la morphologie et la structure poreuse du solide, qui sont des paramètres qui influent directement sur l'adsorption. De plus, la photocatalyse est une technique complémentaire efficace aux faibles concentrations. Elle est simple, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

[01] K. Kümmerer. « Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I». *Chemosphere*. 75 (2009) 417–434.

[02] MUYLAERT A., MAINIL J.G. « Résistances bactériennes aux antibiotiques : les mécanismes et leur "contagiosité" ». *Ann. Méd. Vét.* 2012, 156, 109 -123

[03] Farida ZIANI, Brahim BRAHAMIA « La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise » *Les cahiers du MECAS (Management des Entreprises et du capitale Social) N° 13/ Juin 2016*

[04] Eili Y. Klein, Thomas P. Van Boeckel , Elena M. Martinez , Suraj Pant , Sumanth Gandra , Simon A. Levin, Herman Goossens, and Ramanan Laxminarayan «Global increase and geographic convergence

in antibiotic consumption between 2000 and 2015». Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.

[05] Kümmerer, K., 2003. « Significance of antibiotics in the environment ». *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 52, 5-7

[06] Watts, C.D., Craythorne, B., Fielding, M., Killops, S.D. 1982. «Nonvolatile organic compounds in treated waters ». *Environ. Health Perspect.*, 46, 87–89.

[07] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo. « The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water ». *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2711–2723.

[08] T.B. Minh, H.W. Leung, I.H. Loi, W.H. Chan, M.K. So, J.Q. Mao. « Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area : Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour ». *Marine. Pollution. Bulletin.* 58 (2009) 1052–1062.

[10] Rafael Grossi Botelho, Sérgio Henrique Monteiro and V L. Tornisielo. « Emerging Pollutants in the Environment - Current and Further Implications». Chapitre 5 Veterinary Antibiotics in the Environment p 105-147. <http://dx.doi.org/10.5772/60847>

[11] Matsui, Y., Ozu, T., Inoue, T., Matsushita, T. « Occurrence of a veterinary antibiotic in streams in a small catchment area with livestock farms. *Desalination*, 226, 215– 221

[12] H. Dolliver, K. Kumar, S. Gupta. « Sulfamethazine uptake by plants from manureamended soil., *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 1224–1230.

[13] A.B.A. Boxall, P. Johnson, E.J. Smith, C.J. Sinclair, E. Stutt, L.S. Levy. « Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 2288–2297.

[14] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas «Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814.

[15] M.S. Díaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló. « Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 340–351.

[16] K. Kümmerer. « Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere.* 75 (2009) 417–434.

[17] V. Homem, L. Santos. « Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices- A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.

[18] J.P. Bound, K. Kitsou, N. Voulvoulis. « Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 21 (2006) 301–307.

- [19] Hans-Christian Holten Lützhøft, Wouter H. J. Vaes, Andreas P. Freidig, Bent Halling-Sørensen, and, and Joop L. M. Hermens. « Influence of pH and Other Modifying Factors on the Distribution Behavior of 4-Quinolones to Solid Phases and Humic Acids Studied by “Negligible-Depletion” SPME–HPLC” *Environmental Science & Technology* 2000 34 (23), 4989-4994
- [20] J. Beausse. «Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends Analyt. Chem.* 23 : 753-761, 2004.
- [21] Pinck louis ; Holton, William ; Allison, franklin E. « Antibiotics in soils: 1. physico-chemical studies of antibiotic-clay complexes” *Soil Science* : 1961 - Vol 91 - Issue 1 - pp 22-28
- [22] M. W. M. Bewick. « The adsorption and release of tylosin by clays and soils *Plant and Soil* April 1979, Volume 51, Issue 3, pp 363–372
- [24] M. Soufan. « Oxydation par le chlore des composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011
- [25] T. Steger-Hartmann, K. Kümmerer, A. Hartmann. « Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water, *Ecotoxicol, Environ. Saf.* 36: 174-179, 1997.
- [26] S. Gartiser, E. Urich, R. Alexy, K. Kümmerer. « Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes. *Chemosphere* 66 1839–1848, 2007.
- [27] C.D. Metcalfe, B.G. Koenig, D.T. Bennie, M. Servos, Ternes T.A, R. Hirsch. « Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 22 : 2872-2880, 2003.
- [28] M.I. Bailón-Pérez, A.M. García-Campaña, C. Cruces-Blanco, M. del Olmo Iruela. « Trace determination of β -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.* 1185 (2008) 273–280.
- [29] T. Polubesova, Z. Dikla, G. Ludmila, N. Shlomo. « Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics». *Water Res*, 40: 2369-2374,2006.
- [30] J. Luis Campos, J. Garrido, R. Méndez, J. Lema. « Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system ». *Appl. Biochem. Biotechnol.* 95 1-10.
- [31] S.D. Costanzo, J. Murby, J. Bates. « Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment », *Mar. Pollut. Bull.* 51 (2005) 218–223.
- [32] MUYLAERT A., MAINIL J.G « Résistances bactériennes aux antibiotiques : les mécanismes et leur ‘contagiosité ‘», *Ann. Méd. Vét.*, 2012, 156, 109- 123

- [33] A. Mosca, L. Miragliotta, M.A. Iodice, A. Abbinante, G. Miragliotta. « Antimicrobial profiles of *Prevotella* spp. and *Fusobacterium nucleatum* isolated from periodontal infections in a selected area of southern Italy ». *Int J Antimicrob Agents* 30, 521-524, 2007.
- [34] M. Foti, C. Giacobello, Teresa Bottari, V. Fisichella, D. Rinaldo, C. Mammina. « Antibiotic Resistance of Gram Negatives isolates from loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) in the central Mediterranean Sea ». *Marine Pollution Bulletin* 58 (2009) 1363–1366.
- [35] M.J. Capdeville. « Études des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits ‘ émergents ‘ dans les systèmes aquatiques ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1. 2011.
- [36] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtesma. « Pathways and the metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor ». *Water Res.* 39 : 2654-2664, 2005.
- [37]. [PubChem](#), open chemistry data base
- [38] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus. « Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin ». *J Hazard Mater*, 122, 243-250, 2005.
- [39] Pan X, Deng C, Zhang D, Wang J, Mu G, Chen Y. « Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests ». *Aquat Toxicol.* 2008 Sep 29;89(4):207-13.
- [40] Brito LB, Garcia LF, Caetano MP, Lobón GS, Teles de Oliveira M, de Oliveira R, Sapateiro Torres IM, Yopez A, Vaz BG, Grisolia CK, Valadares MC, de Souza Gil E. « Electrochemical remediation of amoxicillin: detoxification and reduction of antimicrobial activity» *Chem Biol Interact.* 2018 Aug 1;291:162-170.
- [41] Oliveira, R., McDonough. S., Ladewig, J. C., Soares, A. M., Nogueira, A. J. « Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*) ». *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36:903-912.
- [42] Benachrine Mohamed El Mehdi « Comportement d'un oxyhydroxyde de Fe (III) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumières naturelles et simulées ». Thèse de doctorat, Université de frères MENTOURI Constantine, 2010.
- [43] R. Guo, X. Xie J. Chen. « The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system ». *Environ Technol*, 36, 844-51, 2015.
- [44] C. Coetsier. « Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination ». Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2009.

- [45] N.M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg. « Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant ». *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077–5084.
- [46] Benny B. Ensano Laura, Vincenzo N, Vincenzo B, Daniel G de Luna et Florencio C. Ballesteros Jr. « Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation » *Water* 2017, 9, 85.
- [47] Maryam Homayoonfal, Mohammad Reza Mehrnia. « Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes ». *Separation and Purification Technology* 130 (2014) 74–83.
- [48] Benny Marie B. Ensano, Laura Borea , Vincenzo Naddeo, Vincenzo Belgiorno , Mark Daniel G. de Luna and Florencio C. Ballesteros. Jr. « Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation ». *Water* 2017, 9, 85.
- [49] Nuno F.F. Moreira , Carla A. Orge , Ana R. Ribeiro , Joaquim L. Faria , Olga C. Nunes , M. Fernando R. Pereira, Adrian M.T. Silva. « Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater ». *Water Research* 87 (2015) 87-96.
- [50] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Kenneth S.W. Sing. « Adsorption by Powders and Porous Solids , Principles, Methodology and Applications ». 2nd Edition, Academic Press, 6 sept. 2013.
- [51] Slasli, Mohammed Abdelbassat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat : Université de Neuchâtel , 2002.
- [52] Ayral. c. « élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ». Thèse de doctorat, université de toulouse, 2009 p 42
- [53] Charles H Giles David Smith Alan Huitson. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ». *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 47, Issue 3, June 1974, Pages 755-765
- [54] Patiha, E Herald, Y Hidayat, M Firdaus. « The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach ». *Materials Science and Engineering* 107 (2016) 012067.
- [55] Yu Liu, Ya-JuanLiu « Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics ». *Separation and Purification Technology* Volume 61, Issue 3, 15 July 2008, Pages 229-242.
- [56] Jasim M. Salman & Mohammed J. Mohammed. « Batch study for herbicide bentazon adsorption onto branches of pomegranates trees activated carbon ». *Desalination and Water Treatment*, 51:25-27, 5005-5008.

- [57] N. Hadj SALAH « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe » Thèse de doctorat, l'Université Mentouri de Constantine 2012.
- [58] Y. S. Ho and G. McKay. « The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peatwat ». Res. Vol. 34, no. 3, pp. 735-742, 2000
- [59] Maibam Dhanaraj Meitei, Majeti Narasimha VaraPrasad « Adsorption of Cu(II), Mn(II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies » Ecological Engineering Volume 71, October 2014, Pages 308-317.
- [60] Kumar D. B. et S. Kacha « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois » Revue des sciences de l'eau. Volume 24, numéro 2, 2011.
- [61] MEKATEL El HADJ « Elimination des éléments toxiques par des tamis moléculaires de types zéolithes et argile » Thèse de Doctorat 02 /2015-D/G.P. USTHB
- [62] Chawki Djelloul. « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles ». thèse doctorat université Mohamed Khider de Biskra .2014.
- [63] Kohei Urano, and Hiroataka Tachikawa « Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves » Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30 (8), pp 1897–1899
- [64] W. Rong-Chi, K. Chien-Chung, S. Chja-Cheng. « Adsorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid solid fluidized bed ». J. Chem. Tech. Biotechnol vol 68, p.187- 194.
- [65] Nicolas KANIA. « Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau ». Thèse de Doctorat, Université D'Artois, 2010
- [66] M. Andrea, E. Cassandra, B. Carvalho Mariana, M. Bonetto, R. de Pelegrini, S. « Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling ». Journal of Cleaner Production Volume 161, 10 September 2017, Pages 947-956.
- [67] Hu Dongying, Wang Lijuan. « Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study ». Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Volume 64, July 2016, Pages 227-234.
- [68] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso N. Indraswati, S. Ismadji. « Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics ». Water research 43, 2419–2430, 2009.
- [69] Charles Kittel. « Physique de l'état solide ». Dunod Université 7^{ème} Édition.

- [70] J.M. HERRMANN. « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants». *catalysis today* 53 (1999) 115- 129.
- [71] D. Rezzak, M. Adouane , K. Touafek, A. Si-Tayeb et Y. Houam. « Etude et réalisation d'un dispositif de correction d'angle d'inclinaison d'un système photovoltaïque». *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 19 N°2 (2016) 191 – 198
- [72] M.P. Ormad, J.L. Ovelleiro, J. Kiwi. « Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light: Identification of intermediates ». *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 157-166
- [73] João A. Lima Perinia, , Adriano L. Tonettib , Cristiane Vidalc , Cassiana C. Montagnerc , Raquel F. Pupo Nogueira. « Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation ». *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 224, May 2018, Pages 761-771
- [74] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical. « Degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz ». *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1997) S77S82
- [75] G. Louit. « Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec OH' ». Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay (2005).
- [76] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun. « Photochemical processes for water treatment ». *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [77] M. Millet. « L'oxygène et les radicaux libres (1^{re} partie) ». *Bios* 23 (1992) 67-70
- [78] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH'/O⁻) in aqueous solution». *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, 513-759. 1988.
- [79] C. Ferradini, J. Foos, C. Houee, J. Pucheault. «The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide». *Photochem. Photobiol*, 28, 697-700. 1978.
- [80] F. Arnaud. « Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé par le cobalt préparés par ablation laser pulsé ». Thèse de doctorat, Université de CAEN, (2006).
- [81] J.I. Langford, D. Louer. « High-resolution powder diffraction studies of copper (II) oxide ». *J. Appl.Crystallogr.* 24 (1991) 149-155.
- [87] Shaik Basha, Colin Barr,a David Keane, Kieran Nolan, Anne Morrissey,c Michael Oelgemoller and John M. Tobin. « On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an

integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis ». *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, 10, 1014.

[88] Kanakaraju, Devagi, Kockler, Jutta, Motti, Cherie A., Glass, Beverley D., and Oelgemöller, Michael. « Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin ». *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167. pp. 45-55.

[89] Vera Homem, Arminda Alves, Lúcia Santos « Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin » *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 35–44.

Partie Expérimentale

Partie 2

Étude Expérimentale

Chapitre III

Chapitre III : Étude expérimentale

Aspect 1 : Traitement photocatalytique

III.1. Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présenterons les réactifs et les matériels utilisés au cours de cette thèse, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres à chaque procédé de traitement. En ce qui concerne la partie pratique, ce chapitre sera divisé en deux aspects, le premier aspect est réservé à la photocatalyse, tandis que le deuxième est réservé à l'adsorption et l'adsorption couplées avec la photocatalyse.

III.1.1 Réactifs et matériels de laboratoire

Les expériences d'élimination de l'AMX par les procédés d'adsorption et de photocatalyse sont menées en utilisant des produits de qualités analytiques, ces produits sont classés dans le tableau III.1. et la Verrerie et le Matériel de laboratoire utilisés sont répertoriés dans le tableau III.2.

Tableau III.1 Réactifs utilisés

Amoxicilline trihydratée $C_{16}H_{19}N_3O_5S, 3H_2O$ (Fournie par Sidal/Antibiotical)	Acide nitrique HNO_3
Chlorure de Barium 0,1 N	Acide chlorhydrique HCl 0,1 N
Nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$ à 99,9 %	Hydroxyde de sodium $NaOH$ 0,1N
Nitrate de Zinc ; $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$ à 99,9 %	Chlorure de potassium KCl 0,1 N
Acide sulfurique	Tampon phosphate monobasique
Acétonitrile pour CLHP	Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée de laboratoire

Tableau III.2. Verreries et Matériels de laboratoire

Fioles (50, 100, 200, 250, 500,1000) mL	Agitateur à plaque chauffante
Réacteur à double paroi en verre 250 mL	Agitateur secoueur à plate-forme
Colonne C_{18} pour CLHP	Balance
Broyeur à mortier	Four à moufle
Cristallisoirs/béchers	Tubes à essai
capsule en porcelaines	microfiltre de type millipore CHROMAFIL® Xtra IC-45/25 0.45 μm

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées sous la lumière solaire à la région de Médéa en utilisant un photoréacteur en verre à doubles parois, ce dernier est muni d'un système de refroidissement.

III.1.2 Matériel biologique

a. Microorganismes

Pour cette partie d'étude, nous avons utilisé trois souches microbiennes, une bactérie Gram positifs et deux bactéries Gram négatifs, ces bactéries ont été répertoriées respectivement : Staphylococcus epidermidis ATCC 12228, Escherichia coli ATCC 11105 et Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027.

b. Milieux de culture

Les deux bactéries l'Escherichia coli et la Staphylococcus Epidermidis sont cultivées sur un milieu Soja Agar et la Pseudomonas aérogénosa est cultivée sur un milieu (CAB) cetrimid Agar.

Aspect 1 : photocatalytique

III.2. Elaboration et caractérisation des catalyseurs

III.2.1. Elaboration de ZnO, CuO et ZnO /CuO

La préparation de ZnO, CuO et de l'hétérojonction ZnO /CuO (50:50, % m/m) a été réalisée selon les étapes suivantes : des quantités appropriées de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes séparément ou ensemble dans de l'eau distillée, les solutions obtenues ont été mises sous agitation sur un agitateur chauffant jusqu'à la dénitrification totale. Ensuite, nous avons calciné le produit à 450 °C pendant 3 heures dans un four à moufle.

III.2.2. Caractérisation des catalyseurs

ZnO, CuO et ZnO /CuO en hétérojonction ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (Philips PW 1800, en utilisant $\text{Cu K } \alpha$) dans le domaine de 2θ varie de (20-80°) et la caractérisation par réflectance diffuse a été aussi faite avec (DRS, Specord 200 Plus). La morphologie de surface a été observée avec un microscope électronique à balayage (MEB, Philips XL 30). La surface spécifique et la structure des pores de CuO/ZnO ont été déterminées par un isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à -196 °C en utilisant un équipement approprié ; ASAP 2010 Micromeritics, la surface spécifique a été calculée par la méthode BET en utilisant des données d'adsorption dans la plage de pression relative (0,05-0,35). Le volume total des pores a été calculé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une pression relative élevée autour

de 0,99. La distribution de la taille des pores (PSD) de CuO/ZnO a été calculée en utilisant le modèle de Kelvin [01].

$$rk = \frac{-9.95}{\ln \frac{p}{p_0}} \quad (\text{Éq III.1})$$

La mesure de capacitance a été effectuée dans la solution de travail avec un potentiostat PGZ 301 (radiomètre analytique) et une électrode de calomel saturée a été utilisée comme référence. L'énergie d'activation de CuO a été déterminée à partir de la conductivité électrique, mesurée sur des pastilles frittées.

Le point de charge nulle (pzc) du catalyseur a été déterminé par le mode opératoire décrit par [02] : une série de six solutions de 50 mL de KCl (10^{-2} M) sont mis dans des fioles coniques fermées, ces fioles ont été placées dans un agitateur thermostaté à 25 °C. Le pH de chaque solution a été ajusté à une valeur dans l'intervalle (3-11) en ajoutant du HCl (0,1 M) ou de la NaOH (0,1 M). Ensuite, 0,5 g de catalyseur a été ajouté à chaque flacon et agité pendant 24 h pour atteindre l'équilibre. Le pH final a été mesuré, et le pzc a été déduite de la courbe de pH final versus pH initial et qui correspond au point où les deux valeurs de pH sont égales.

III.3. Procédure expérimentale et réacteur photocatalytique

Des essais photocatalytiques en Batch ont été réalisés dans un réacteur en Pyrex à double paroi d'une capacité de 250 mL, la température des solutions dans les photoréacteurs a été suivie pendant toutes les expériences et des mesures de pH ont été également effectuées au début et à la fin de chaque expérience. La solution mère d'antibiotique a été préparée en dissolvant l'AMX dans de l'eau distillée à une concentration de 100 mg/L. Pour les solutions filles, un volume précis est prélevé de la solution mère est dilué pour obtenir des concentrations dans l'intervalle (10-100 mg/L). Les solutions ont été préparées chaque semaine et conservées à 4 °C. Une agitation magnétique est maintenue à (250 tr/min), elle est utilisée pour garantir une dispersion homogène et pour minimiser les dommages mécaniques pour le système (CuO/ZnO).

III.4. Activité photo-catalytique

Les activités photo-catalytiques de ZnO, CuO et CuO/ZnO ont été testées séparément. Le premier test concerne l'effet de l'adsorption de l'AMX sur ces catalyseurs ; il a été déterminé en dispersant une quantité de semi-conducteurs dans une solution d'AMX en absences de la lumière. Dans le deuxième test, nous avons étudié l'effet de la lumière sur la stabilité de l'AMX, les expériences sont réalisées en absence de semi-conducteur (photolyse). Pour le troisième test,

nous avons utilisé les catalyseurs ZnO, CuO et (CuO/ZnO) dans une solution AMX en présence de la lumière pendant 4 h sous irradiation solaire (109 mW/cm^2) ou sous une lumière artificielle (lampe au tungstène, 200 W), au moyen du dispositif expérimental représenté par la Fig. III.1

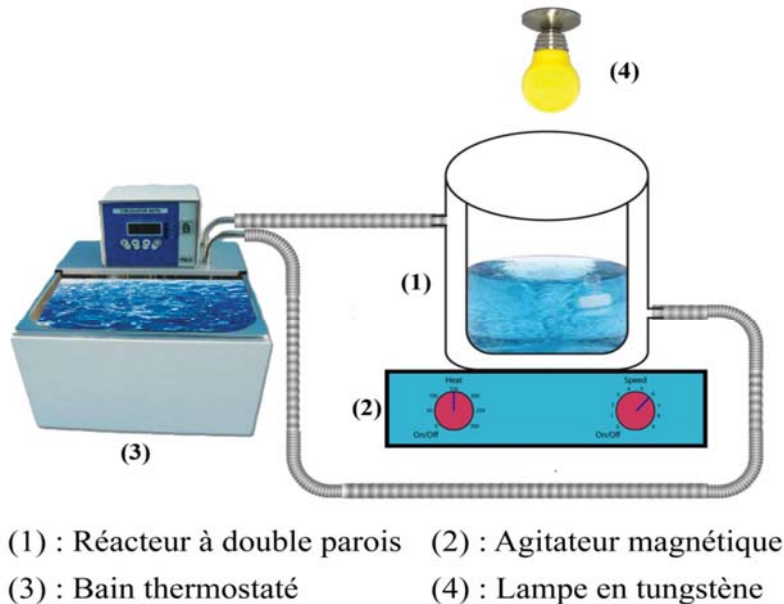


Figure. III.1 : Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de l'AMX.

III.5. Étude paramétrique

l'effet du pH sur le taux d'élimination de AMX a été examiné dans l'intervalle de (3-11), le pH a été ajusté par addition de NaOH (0,1 N) ou de HCl (0,1 N), l'optimisation du rapport (S/L) a été également examiné par la dispersion d'une masse variable du catalyseur CuO/ZnO (12,5-200 mg) dans 100 mL de solution AMX (50 mg/L), l'influence de la concentration initiale (25-150 mg/L) d'AMX a été aussi étudiée. La période d'adsorption en absence de lumière a été fixée à 30 min. Le taux d'élimination d'AMX a été calculé avant et après chaque test en utilisant la relation :

$$\text{Taux d'élimination (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Éq III.2})$$

Où C_0 et C sont les concentrations initiales et finales d'AMX (mg/L) respectivement.

III.6. Technique analytique

III.6.1. Méthodes d'analyses et mesure de l'activité photo-catalytique

L'évolution de la concentration de l'AMX restante lors du traitement par photocatalyse a été suivie par la Chromatographie Liquide à Haute performance CLHP (Waters 600) équipée d'un détecteur à barrette de diodes (PDA, Waters 996), l'AMX a été détecté à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$). Pour la séparation de différents composés de l'échantillon, nous avons utilisé une colonne supelco discovery[®] C₁₈ (25 cm x 4,6 mm, 5 μm) en phase inversée et une phase mobile composée de tampons phosphate (0,05 M de KH₂PO₄, pH~5) : Acétonitrile (95 : 5 / v : v %) à un débit de 1,0 mL/min, ce dernier est assuré par une pompe quaternaire en mode isocratique. Les données ont été enregistrées et traitées par un logiciel Empower[®].

Les ions nitrates et sulfates formés au cours de la minéralisation du AMX par photocatalyse ont été identifiés qualitativement et quantitativement par chromatographie ionique (Waters 2695, Dionex DX120), couplée à un détecteur de conductivité (Waters 232), en utilisant une colonne échangeuse d'anion Dionex Ion-Pac AS16 (25 cm x 4,6 mm, 5 μm) équipée d'une pré colonne Dionex AG19 (4 x 50 mm). La séparation a été assurée par le KOH 35 mM comme phase mobile avec un débit de 1 mL·min⁻¹. Le logiciel Chroméléon a permis de piloter le système de chromatographie ionique et d'acquérir les données.

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la minéralisation des antibiotiques étudiés, des échantillons ont été prélevés régulièrement au cours du traitement, filtrés par des filtres seringue (0,45 μm). Le carbone organique total a été mesuré à l'aide d'un analyseur de carbone organique total, type Shimadzu TOC-VCPH/CPN (Kyoto, Japon). Les atomes de carbone de l'AMX ont été convertis en CO₂, qui ont été détectés et mesurés par un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR).

III.6.2. Analyse microbiologique

L'objectif est de mettre en évidence l'activité antibactérienne des eaux traitées par photocatalyse. C'est-à-dire, de tester la capacité de ces eaux d'inhiber la croissance ou même de détruire certains microorganismes. Pour cela trois souches microbiennes, dont une bactérie, Gram positifs et deux bactéries Gram négatifs ont été sélectionnées.

Les tests microbiens ont été réalisés au niveau de laboratoire microbiologique de l'unité Antibiotical de Sidal -Médéa. L'activité antimicrobienne a été déterminée par la méthode de

diffusion en milieu gélosé. Cette technique est très utilisée en bactériologie médicale, appelée antibiogramme ou encore méthode des disques, est une méthode en milieu gélosé réalisée dans des boîtes à pétri.

La technique consiste à utiliser des disques de papier imprégnés de différents produits à tester, les disques sont déposés à la surface d'une gélose uniformémentensemencée avec une suspension de la bactérie à étudier. Les bactéries se croissent sur toute la surface de la gélose sauf là où elles rencontrent une concentration d'antibiotique suffisante pour inhiber leur croissance, nous observons ainsi autour des disques une zone circulaire échappée de colonies appelée « zone d'inhibition ».

I.6.2.1. Protocole d'Analyse microbiologique

a. Préparation des solutions

Pour la solution de référence, nous avons dissous 0,02 g de l'AMX dans 1 mL du DMSO pour avoir une solution de concentration de 20 mg/mL. Cette solution est conservée dans un tube à essai stérilisé.

Pour les solutions tests, et après avoir réalisé les expériences de photodégradation sous les conditions optimales, la solution finale est évaporée à sec sous un flux d'azote, le résidu obtenu est reconstitué avec 2,5 mL de DMSO dans un tube à essai stérilisé.

b. L'ensemencement

Pour le protocole de l'ensemencement, nous avons choisi un protocole interne (spécifique à l'entreprise)

c. La distribution des disques

Avec un distributeur de disques et en respectant les précautions d'asepsie, nous avons placé les disques stériles de 9 mm de diamètre en papier filtre imbibent dans les produits à tester, de telle sorte que leurs centres soient d'au moins 24 mm du bord de la boîte de pétri, nous appuyons doucement sur chaque disque avec une pince stérile pour assurer un contact uniforme avec la surface de la gélose. Après nous plaçons les boîtes de pétri dans un incubateur à 35 °C pendant 16 à 18 h.

III.6.2.2. Évaluation de l'activité antibactérienne

La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque à l'aide d'une règle en (mm). Les résultats sont exprimés par le diamètre de la zone d'inhibition (DI) et peut être symbolisée par des signes d'après la sensibilité des souches vis-à-vis des solutions (+ ou -).

III.7 Application industrielle

Afin de tester l'efficacité de ce système sur un effluent réel, nous avons traité l'AMX à la source, pour cela nous avons pris l'eau de rinçage du réacteur (mélangeur) comme modèle d'application ; les analyses chromatographiques de ce dernier révèlent qu'il contient 60 mg/L d'AMX, 100 mL de cette solution est traitée par le CuO/ZnO sous les conditions optimales.

Aspect 2 : Étude de l'élimination de l'AMX par adsorption et par l'adsorption couplées avec la photocatalyse.

III.8.1. Introduction

Dans le cadre des recherches sur la valorisation de la biomasse algérienne, nous nous sommes intéressés à la Noix du Jujube (NJ) dont l'abondance est signalée et dont l'usage est très souvent limité, laissant ainsi beaucoup de déchets non valorisés. Ce travail vise deux objectifs : valoriser les résidus de NJ en préparant les charbons actifs (CA) et contribuer au traitement des eaux domestique et industrielle.

Cet aspect décrit en premier lieu les différents protocoles d'élaboration des CA et l'oxyde de cuivre imprégné dans le CA, les différentes techniques de caractérisation sont ensuite présentées au cours de ce travail. En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'élimination de l'Amoxicilline sur les matériaux élaborés par l'adsorption suivie par la photocatalyse hétérogène. Les méthodes d'analyse seront aussi détaillées.

III.8.2.Synthèses des matériaux

III.8.2.1. Protocole d'élaboration du charbon actif à partir des Noix du jujubie

Le CA est un adsorbant connu depuis longtemps, il se caractérise par, entre autres, de sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermostabilité. Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone, souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. La carbonisation a essentiellement pour but

d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse. Le CA résultant de ces traitements acquiert en conséquence une capacité d'absorption très recherchée dans plusieurs domaines en pharmaceutique, en agroalimentaire et en particulier, dans la purification des eaux.

Les Noix du Jujube (*Ziziphus jujuba*) sont collectées en juillet 2014 dans les monts de la région de Médéa. Il s'agit de déchets de fruits qui ne bénéficient pratiquement d'aucune valorisation.

Dans un premier temps, les NJs sont lavées avec de l'eau distillée en vue d'éliminer les résidus des fruits, séchés, broyés puis tamisés de façon à obtenir une granulométrie très réduite., ce qui facilite par conséquent la suite de l'opération de l'imprégnation de CuO-CA. L'activation de CA est réalisée par un procédé chimique en se servant à une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) ; les Njs sont d'abord imprégnés dans une solution de H_2SO_4 concentré pendant 24h, calcinés dans un four à moufle et rincés, le résidu obtenu après filtration de ce dernier nous l'appelons un charbon actif brut (CAB), le CAB est mis à nouveau en contact avec l'acide sulfurique 8 N (avec un rapport massique de $\frac{1}{2}$; m/m) sous un chauffage à reflux à une température de 85 °C pendant 6 h. Le liquide est ensuite séparé par filtration et le résidu obtenu est lavé avec l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à ce que le test du sulfate s'avère négatif au chlorure de Baryum 0,01N pour l'eau de rinçage.

La carbonisation de CA activé est réalisée dans l'enceinte d'un four à moufle à une température de 450 °C, cette température est maintenue constante pendant une durée de 2 heures pour obtenir un résidu sec exempt des composés non carbonés. Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée. Après séchage de ce dernier à l'étuve pendant 24 h à 105 °C. À la sortie de l'étuve, le refroidissement est effectué dans un dessiccateur.

III.8.2.2. Protocole de la synthèse de CuO supporté par le charbon actif

La procédure générale c'est l'incorporation de CuO (en utilisant le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$) dans le CA et l'utilisation de ce dernier en double objectif, en premier lieu comme adsorbant et en deuxième lieu comme support de CuO, pour cela quatre échantillons avec différentes teneurs en CuO, à 5 %, 10 %, 20 % et à 100 % (% m/m) ont été préparés. Ils seront symbolisés dans la suite de notre travail par CuO-CA (5 %), CuO-CA (10 %), CuO-CA (20 %), CuO (100 %) respectivement.

✓ *Exemple de préparation du CuO-CA à 5 %*

Dans un cristallisateur, nous avons dispersé 9,5 g de CA, dans un volume de 100 mL d'eau distillée. Et nous ajoutons à cette solution 1,52 g de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2,3} \text{H}_2\text{O}$. Après une bonne agitation, nous avons ajouté à cette solution quelques gouttes de l'acide nitrique HNO_3 concentré. Le mélange est laissé sous agitations sur plaque chauffante pendant 1 h à une température de 105 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sous formes pâteux. Le produit obtenu est mis dans un four à calcination avec une vitesse de chauffe de 4 °C/min et maintenu à température de 400 °C pendant 3 h pour promouvoir le développement des particules de CuO et pour éliminer les traces des nitrates utilisées lors de la synthèse du CuO. À la sortie de l'étuve, le refroidissement est effectué dans un dessiccateur. Les CuO-CA obtenus sont lavés avec de l'eau distillée, puis sécher à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

III.8.3. Techniques de caractérisation structurales et microstructurales

La caractérisation concerne les deux produits ; le CA et le CA-CuO avec différente teneur en CuO, elle porte d'abord en premier lieu sur quelques indices physico-chimiques de base à savoir l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, la teneur en cendres, la détermination du pH de charge nulle (PZC) et à la fin d'autres techniques d'analyse ont été utilisées comme le MEB-EDS et la DRX.

III.8.3.1. Caractérisation approchée de la porosité des charbons actifs

La détermination de la surface spécifique des CA est une donnée incontournable pour une application de cde dernier dans une étude d'adsorption, elle peut être mesurée par des méthodes standardisées. Parmi les approches qui ont été définies, nous citons : - L'indice de phénol déterminant l'efficacité d'un CA pour l'élimination des goûts et odeurs.

- L'indice d'iode caractérise les performances du CA d'éliminer les composés de faible poids moléculaire (diamètre effectif du micro pores inférieurs à 40 Å).

Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé des méthodes de caractérisation de la microporosité approchée par le test de l'indice d'iode et de la Macroporosité approchée par le test du bleu de méthylène

a. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode en solution aqueuse adsorbé par un (1) gramme de charbon actif, elle reflète la capacité d'adsorption de petites molécules par le CA et peut être associée à la présence de micropores dans le matériau. D'après AVOM et coll.

[03]., le diamètre relativement petit de la molécule d'iode ($d < 4,94 \text{ \AA}$) par rapport à celui des pores des charbons actifs ($d = 10\text{-}30 \text{ \AA}$) permet son adsorption sélective en solution sur la surface de ces matériaux.

Selon la méthode décrite par [03] et pour l'essai à blanc nous avons mis 10 mL d'une solution d'iode 0,1 N dans un Erlenmeyer et le dosage se fait par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon jusqu'à la disparition de la couleur. Pour l'essai test, nous avons ajouté 0,05 g du CA à un Erlenmeyer qui contient 15 mL d'une solution d'iode 0,1 N avec agitation pendant 4 min. Après filtration, nous avons dosé 10 mL de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0,1N en présence de deux gouttes d'une solution d'empois d'amidon. L'indice d'iode est calculé par la formule suivante :

$$id = \frac{(vb-vs)*N*126,9*\left(\frac{15}{10}\right)}{M} \quad (\text{Éq. III.3})$$

Où

(Vb-Vs) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (mL de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/L).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

b. Macroporosité approchée par le test du bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. A cet effet 0,1 g de CA est dispersé dans 90 mL d'une solution BM à différente concentration (100-1000 ppm), pour chaque solution on ajoute 10 mL d'une solution tampon phosphate (10 mM, pH=6,5) [04]. La suspension est agitée pendant un temps d'équilibre et la concentration restante (C_e) a été déterminée par la mesure de densité optique à 665 nm. La quantité adsorbée de bleu de méthylène est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$Q_{BM} = \frac{(C_o - C_e) * m_{BM} * V}{m_{CA}} \quad [\text{Éq. III. 4}]$$

C_o : concentration initiale de BM (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de BM (mg/L) ;

Q_{BM} : quantité adsorbée de BM par le CA à l'équilibre (mg/g) ;

m : masse de CA utilisée (g) ;

V : volume de la solution de BM (L).

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption pour un soluté modèle, la molécule de ce soluté doit avoir une surface connue avec exactitude. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption maximale de la monocouche à partir des isothermes d'adsorptions de Langmuir [Éq. II. 1)]. La connaissance de q_{\max} conduit à la détermination de la surface S_{BM} par la relation (Éq. III.5) [05] :

$$S_{BM} = \frac{Q_{\max} * S * N_A}{M_{BM}} \quad (\text{Éq. III.5})$$

Q_{\max} = capacité d'adsorption maximale en (mg/g)

S = l'aire occupée par une molécule de BM (175 \AA^2)

N_A = nombre d'Avogadro

M_{BM} = masse molaire du bleu de méthylène (319,853 g/mol)

c. Microscope électronique à balayage

L'analyse par le MEB permet d'estimer la caractéristique microscopique de la surface de contact de CA et le CA-CuO et la morphologie externe de ces particules, ces analyses ont été faites au moyen d'un appareil de type PHILIPS XL 30 ESEM, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse élémentaire.

III.8.3.2. Caractérisation physico-chimique

a. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})

Le CA peut avoir un caractère acide, basique ou neutre selon le pH équivalent au point de charge zéro ou nulle (pH_{pzc}), donc il donne une indication sur propriétés chimiques des groupes fonctionnels à la surface des matériaux, il dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou physique. Le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode rapportée par Kaouah et coll. [02]. Cité en paragraphe **III.2.2.**

b. Le taux de cendre

Il s'agit d'évaluer la partie inorganique présente dans le CA, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite dans la littérature [06].

c. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits synthétisés (cristaux, minéraux, argiles...) et de connaître le

réarrangement des atomes selon les plans cristallins. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PW 1800 en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm) Le principe est basé sur la mesure de la variation de l'intensité des pics en fonction de l'angle de déviation de la lumière (2θ) pour des valeurs comprises entre 5° et 90° avec un incrément de $0,02^\circ$. Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des bases de données pour indexer les raies observées.

III.8.4. Étude de l'élimination de l'AMX par adsorption sur le charbon actif

III.8.4.1. Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption de l'AMX sur le CA, ainsi que l'influence de différents paramètres ont été réalisées en mode batch. Pour cela, nous avons utilisé un réacteur en verre à double paroi relié à un bain thermostaté pour maintenir la température constante. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La solution mère d'AMX est préparée par la dissolution d'une quantité convenable de l'Amoxicilline dans de l'eau distillée, une dilution est nécessaire pour obtenir les concentrations désirées des solutions filles. L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par addition de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Une agitation magnétique à 200 tpm permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par un dosage spectrophotométrique.

III.8.4.2. Protocole analytique

Pour déterminer la quantité d'amoxicilline adsorbée à différents intervalles de temps, nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique.

a. Méthode d'analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil (UVmimi-1240), la longueur d'onde d'absorption maximale est 232 nm, cette valeur a été déterminée à partir de la courbe qui traduit la variation de la longueur d'onde en fonction de l'absorption de l'AMX en utilisant la loi de Beer Lambert.

✓ Établissement de la courbe d'étalonnage

L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en AMX variant de 5 ppm à 100 ppm la courbe finale est établie avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99996$.

b. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

L'évolution de la concentration de l'AMX résiduelle lors du traitement par procédé couplé d'adsorption et de photocatalyse a été suivie par chromatographie liquide à haute performance. La méthode est décrite en paragraphe **III.6.I**.

III.8.4.3. Étude paramétrique

Afin d'obtenir les conditions optimales d'élimination de l'AMX, nous avons opté la démarche d'un facteur à la fois. Elle consiste à faire varier chacun des facteurs à optimiser, l'un après l'autre en gardant les autres paramètres constants. L'effet des paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale, le rapport solide/liquide (S/L) et la température ont été étudiés.

a. Effet du pH

Nous avons étudié l'efficacité de l'adsorption de l'AMX par le CA en variant le pH de 3 à 11, une masse de 0,1 g/L de l'adsorbant a été ajoutée à 100 mL d'une solution d'AMX de 100 ppm à température ambiante avec une agitation à 200 tpm permet une mise en contact de l'adsorbant avec la solution, la durée de chaque expérience a été fixé à 3 h, les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (5 min à 180 min) et sont filtré par un micro filtre. L'analyse de la concentration d'AMX est effectuée par spectroscopie UV-visible.

b. Effet du rapport solide/liquide

Pour étudier l'influence du rapport (S/L) sur l'adsorption des molécules de AMX, des essais ont été menés avec des rapports de 0,25 à 2 g/L, à un pH optimal, une concentration initiale de 100 mg/L et à une température de 25 °C.

c. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'amoxicilline sur le CA a été effectué. Pour ce fait, 1 g/L de CA est mis en suspension dans des solutions de 100 mL d'amoxicilline de concentration initiale C_0 varie de 25 à 200 ppm, Le pH des solutions a été ajusté à ~9.

d. Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important dans le procédé d'adsorption, car elle exerce une influence considérable sur le rendement d'élimination. L'étude de l'effet de la température a été effectuée dans l'intervalle de 20 à 50 °C. Au-delà de 50 °C, la vaporisation

de la solution devient plus importante. Les autres conditions sont maintenues identiques à celles présentées précédemment.

III.9. Étude de l'élimination de l'AMX par un couplage d'adsorption et de photocatalyse

Les expériences d'élimination de l'AMX a été réalisées avec une solution mère de concentration égale 100 ppm, en présence de 1 g/L du (CA-CuO) soumis à des irradiations solaires. Néanmoins avant d'irradier la solution d'AMX, nous avons laissé la solution en contact du catalyseur sous agitation à 200 tpm à l'abri de la lumière pendant 1 h. Des prélèvements effectués et analysés immédiatement par CLHP.

III.9.1. Étude de couplage

La réalisation des essais d'élimination de l'AMX par adsorption/photocatalyse sur le CA-CuO est faite au moyen du dispositif expérimental représenté par la Figure III.1 selon le mode opératoire suivant :

Les solutions aqueuses de l'AMX sont préparées par dissolution de ce dernier dans de l'eau distillée aux concentrations désirées. Le catalyseur et la solution sont introduits dans un réacteur à double paroi dont la température est maintenue constante à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté. La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption de l'AMX sur le CA-CuO non imprégné et imprégné, ce dernier est préparé comme il est décrit dans le paragraphe III.8.2.2. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité et une fois l'équilibre est atteint, le système est ensuite illuminé au moyen d'une source d'irradiation solaire sous agitation magnétique. La variation de la concentration en solution de l'AMX est suivie en effectuant des prélèvements à des temps réguliers, ces derniers sont filtrés sur un microfiltre (filtre seringue à 45 µm) et les analyses sont effectuées au moyen de CLHP.

III.9.2. Étude paramétrique

a. Optimisation du rapport CuO dans CA

Afin de voir dans lequel le taux de l'adsorption est optimal, nous avons réalisé les manipulations suivantes : dans un photoréacteur en verre à doubles parois 250 mL, nous avons introduit 1 g/L de CA-CuO : 10 %, 15 %, 20 % et 100 % dans un 100 mL de solution mère d'AMX de 100 mg/L à un pH ~ 9 et à température de 25 °C. Les solutions sont mis sous agitation à l'abri de la lumière à 200 tpm pendant 60 min, des prélèvements sont effectuée, ces échantillons sont filtrées par un microfiltre et analysés par spectrophotométrie uv-visivle. Après

l'achèvement de la période de l'adsorption nous avons transférés les mêmes solutions qui ont traitées par le processus d'adsorption a un réacteur photocatalytique sous une irradiation solaire pendant 2 h. Des prélèvements sont effectués dans un intervalle de temps (60,90, 120) min, ces prélèvements sont ensuite filtrés et analysés par CLHP

b. Effet de la concentration initiale d'AMX sur l'efficacité du procédés combiné

L'effet de la concentration initiale sur élimination de l'amoxicilline sur le CA-CuO imprégné pour un procédés combiné d'adsorption et de photocatalyse a été effectuée . Pour cela 1 g/L de CuO-CA à 15 % est mis en suspension dans 100 mL d'une solution d'AMX avec différentes concentrations initiales C_0 (50, 75,100 et 200) mg/L, le pH des solutions a été ajusté à ~ 9 , les échantillons sont prélevés à un intervalle de temps prédéterminé et analysés CLHP.

c. Effet de réutilisation du CA-CuO

Afin de tester les performances de notre catalyseur, le CuO-CA est utilisé pour une étude d'adsorption suivie par photocatalyse sous irradiation solaire sous les conditions optimales (1 g/L de CuO-CA à 15 %, pH ~ 9 , 100 mg/L de concentration initiale en AMX et une vitesse d'agitation de 200 tpm). Après l'achèvement du premier cycle d'élimination de (3h), le catalyseur CuO-CA a été recueilli et réutilisé pour les deuxièmes, troisièmes et quatrièmes cycles dans les mêmes conditions expérimentales.

Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une présentation de la procédure expérimentale du traitement par procédé photocatalytique sur ZnO/CuO, par une adsorption sur le CA élaboré à partir des NJs ainsi que par un procédé couplé d'adsorption suivie par photocatalyse sur le CuO-CA. Les diverses techniques d'analyse, utilisées au cours de ces travaux de thèse, ont également été décrites.

Références bibliographiques.

- [1] Benôt Coasne « Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium mesoporeux : Une Approche expérimentale et par Simulation Monte Carlo » thèse de Doctorat de l'université Paris VII. 2003
- [02] Farida Kaouah, Salim Boumaza, Tarek Berrama, Mohamed Trari, Zoubida Bendjama. « Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46 ». Journal of Cleaner Production 54 , 2013, 296-306
- [03] Muthanna J.Ahmed, Samar K.Dhedan. « Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons ». Fluid Phase Equilibria Volume 317, 15 March 2012, Pages 9-14
- [04] Nóra Hegyes, Richárd T.Vad, Béla Pukánszky . « Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge ». Applied Clay Science Volume 146, 15 September 2017, Pages 50-55
- [05] Valix, M, W. H. Cheung, and G. McKay, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir, 2006. 22(10): p. 4574-82.
- [06] ASTM Désignation D-2866-94, 2000

Résultats et Discussion

Partie 3

**ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION
DE L'AMOXICILLINE PAR
PHOTOCATALYSE**

Chapitre IV

Chapitre IV : ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DE L'AMOXYCILLINE PAR PHOTOCATALYSE

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats des caractérisations physico-chimique des catalyseurs synthétisés, par la suite, nous discuterons les résultats de l'étude paramétrique à savoir ; l'effet de la masse, la composition des catalyseurs ainsi que la concentration initiale en AMX et le pH de la solution, puis nous réaliserons une étude cinétique et mécanistique, et à la fin de l'étude nous procéderons à l'évaluation par une application industrielle de l'efficacité d'une hétérojonction du système p-CuO/n-ZnO (50/50. m/m %).

IV.1. Caractérisation des catalyseurs

IV.1.1. Analyse par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique par DSC d'un mélange de nitrates de Cuivre et de nitrates de Zinc est présentée sur la figure. IV.1. D'après la figure, nous constatons que le thermogramme DSC est divisée en deux zones, la première zone s'étendant de l'ambiante à 350°C où un pic endothermique est enregistré au environ de 100 °C qui est dû à la désorption de l'eau tandis que les deux pics adjacents aux alentours de 350 °C sont attribués à la décomposition thermique du nitrate de cuivre et du nitrate de zinc respectivement et indique la formation d'un composé binaire de CuO/ZnO confirmé par l'analyse DRX. La second zone au-dessus de 400°C constituée par un plateau indique une stabilité thermique du composé formé jusqu'à 800 °C.

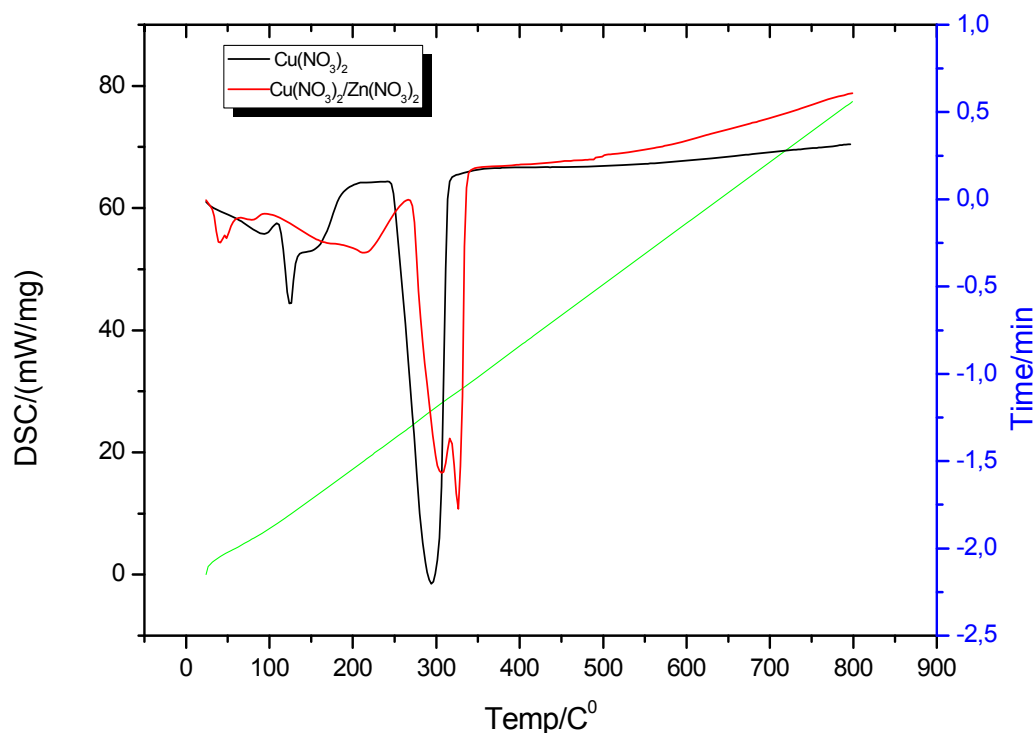


Fig.IV.1 : Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de CuO et CuO/ZnO dans une hétérojonction système.

IV.1. 2. DRX et analyse morphologique

Le semi-conducteur est la clé de la photo catalyse, puisqu'il a un double rôle, d'une part il se comporte comme un photorécepteur et d'autre part, comme un réservoir des électrons/trous responsables de régénération des radicaux OH \cdot . Pour cela dans l'analyse par DRX il est important d'avoir une pureté la plus élevée possible du matériau synthétisé et connaître la phase dans laquelle le matériau cristallise.

Les résultats de DRX obtenus pour CuO, ZnO et CuO/ZnO sont illustrés dans la Fig. IV.2. Le diffractogramme DRX révèle clairement l'absence des impuretés due au précurseur et de dérivés de synthèse dans les trois produits. Les pics de la Fig. IV.2.a sont étroits et appartiennent à la ténorite pour le CuO (JCPDS N° 01-080-0076) et ceux de la Fig. IV.2.b appartiennent à la Wurtzite ZnO (JCPDS N° 01-089-7102), la fig. IV.2.c montre clairement l'obtention des oxydes mixtes de CuO/ZnO.

Quant aux paramètres de maille de la phase pure de CuO ($a = 5,02 \text{ \AA}$) et de ZnO ($a = 3,32 \text{ \AA}$, $c = 2,99 \text{ \AA}$) sont en bon accord avec les données de la littérature [01], en revanche pour le mélange nous avons constaté un décalage dans les paramètres de maille qui sont ($a = 3,03 \text{ \AA}$) pour le CuO et de ($a = 3,41 \text{ \AA}$, $c = 5,43 \text{ \AA}$) pour le ZnO, ce

décalage peut être attribué aux impuretés de Zn dans les sites interstitiels de CuO et vice-versa.

Les tailles apparentes des cristallites sont déterminées dans les directions perpendiculaires aux plans (002) et (100) représentatives de l'orientation des cristallites par la formule de Bragg [02].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad (\text{Éq IV.1})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (\text{Éq IV.2})$$

Où λ correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ($\lambda = 0,15406$ nm) et θ l'angle de Bragg des pics (100) et (002) pour a et c respectivement.

L'évaluation de la taille de cristallite (D) est calculée à l'aide de la formule de Scherrer : $D = 0.9 \times \lambda \times (\beta \times \cos \theta)^{-1}$

L'application numérique de cette formule nous a permis d'obtenir les valeurs suivantes :

Dans la phase pure, nous avons trouvé pour le cas $D_{\text{CuO}} = 17,01$ nm et $D_{\text{ZnO}} = 99,18$ nm et dans le mélange $D_{\text{CuO}} = 16,09$ nm et $D_{\text{ZnO}} = 15,38$ nm. D'après ces valeurs, nous constatons que la taille de cristallite de ZnO est considérablement réduite (ce résultat est constatable d'après le élargissement des pics de ZnO dans le mélange par rapport à la phase pure), cela veut dire que la préparation de ZnO par l'apport simultané de CuO a un impact positif sur l'élaboration de l'hétérojonction CuO/ZnO.

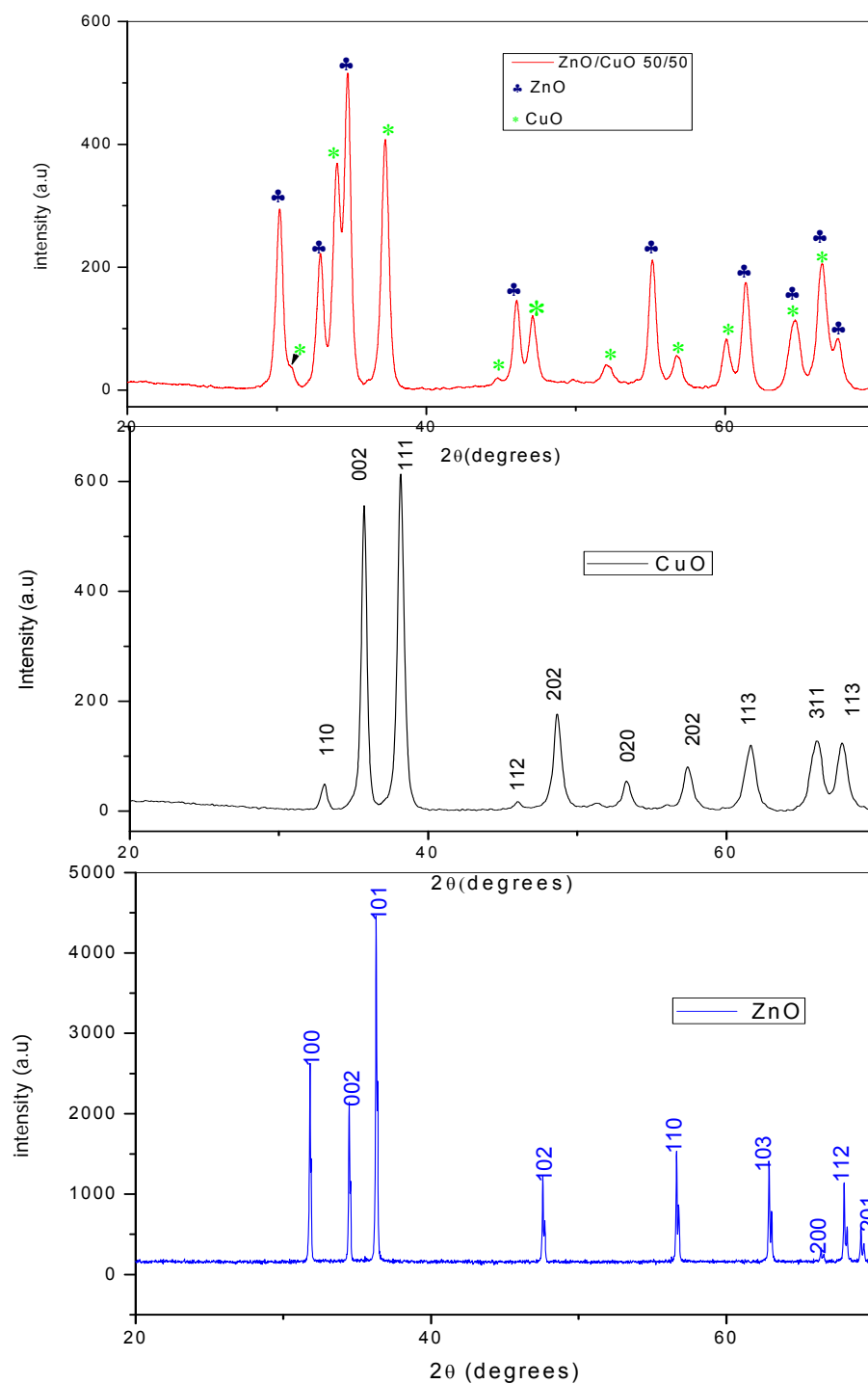


Fig. IV.2 : Diffraction des rayons X de CuO, ZnO et CuO / ZnO (dans une hétérojonction système)

Comme la photocatalyse est intrinsèquement régie par la morphologie du catalyseur, les semi-conducteurs de petite taille devraient conduire à un rapport très important entre la surface et la masse du catalyseur ; par conséquent, une efficacité photocatalytique élevée est attendue. L'image du MEB de la fig. IV.3a montre que le

ZnO a des agglomérats de grains denses et de forme irrégulière dont la taille moyenne varie dans l'intervalle (2-10 μm). Les particules de CuO (fig. IV.3.b) cristallisent sous une forme d'aiguilles d'une taille d'environ (0,2-3 μm). L'hétérojonction (fig. IV.3.c) illustre en particulier la présence des particules de CuO qui sont côtoyées et dispersées de manière homogène sur la surface de ZnO formant des agrégats de différentes formes. Les deux oxydes sont ainsi intimement liés et le processus qui conduit à leur formation a donné une influence positive sur la morphologie des matériaux élaborés.

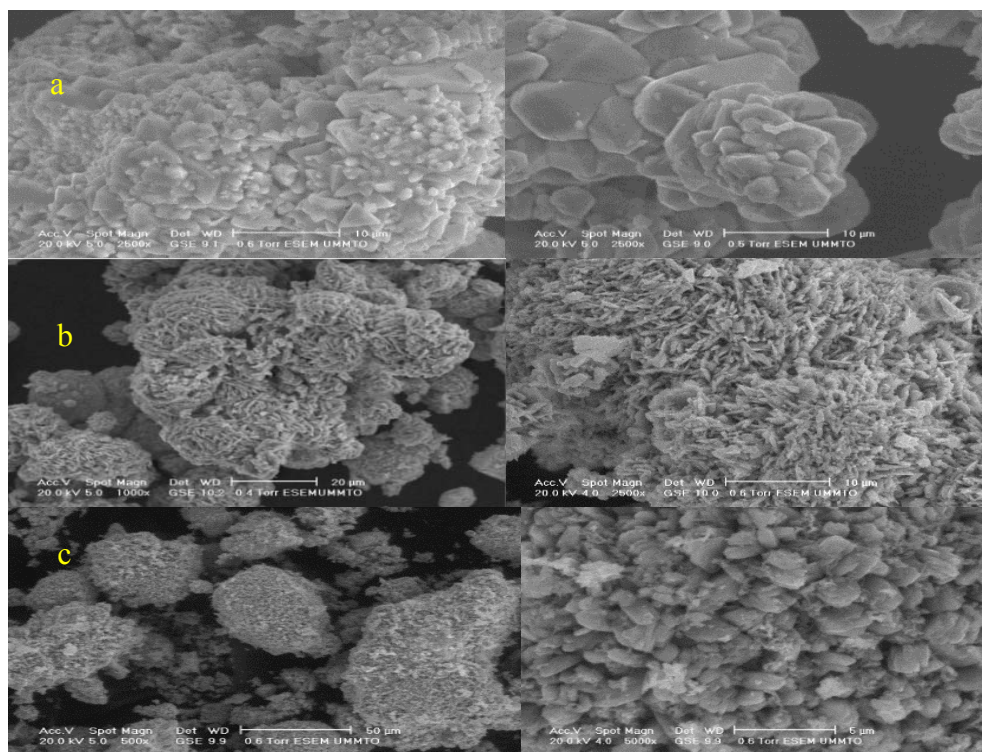


Fig. IV.3 : Images du MEB de ZnO (a), CuO (b) et CuO/ZnO en l'hétérojonction (c).

IV.1. 3. Analyse de la surface spécifique (BET)

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K sur le p-CuO/n-ZnO, est présentée dans la fig. IV.4, elle est typique d'un matériau microporeux avec une combinaison de (type II et V) où le remplissage des micropores peut se produire par un remplissage primaire à pression relative P/P_0 très faible [03]. La boucle d'hystérésis suggère que le catalyseur contient principalement des mésopores et montre une boucle de type H3, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores selon la classification IUPAC [04]. Ce matériau se caractérise également par une surface spécifique très faible de l'ordre de $1,32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et un volume poreux total de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. La fig. IV.4 (en

insert) montre la distribution de la taille des pores et la valeur trouvée se situe dans la plage (0-2 nm), ce qui caractérise les matériaux microporeux.

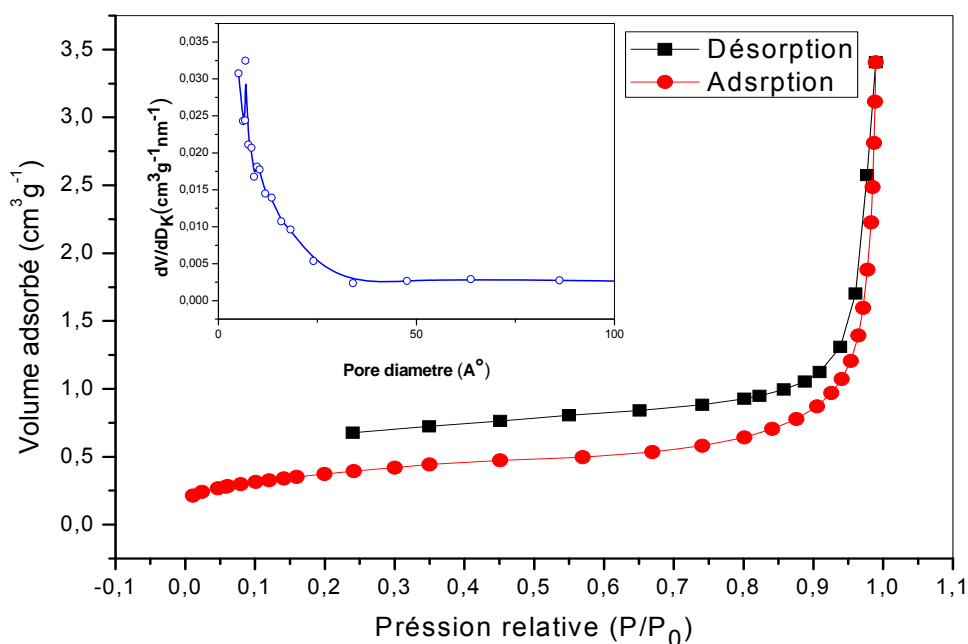


Fig. IV.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ et la courbe de distribution de la taille des pores correspondante (insert) de CuO/ZnO dans une hétérojonction système

IV.1. 4. Propriétés optiques et électrochimiques

Les propriétés photo électrochimiques des semi-conducteurs sont nécessaires pour déterminer :

- ✓ Le type de conduction (p ou n) ;
- ✓ La valeur de Gap ;
- ✓ Le potentiel de la bande plate, caractéristique du semi-conducteur.

Les transitions optiques sont déterminées à partir de la réflectance diffuse UV-visible à l'aide de la fonction Kubelka Munk. La relation entre le coefficient d'absorption (α) et le gap (E_g) est donnée par :

$$\alpha h\nu^m = A (h - E_g) \quad (\text{Éq IV.3})$$

Où : $h\nu$ est l'énergie du photon incident et α représente le coefficient d'absorption, la constante m dépend de la nature de la transition électronique ; les deux catalyseurs possèdent des transitions directes donc ($m = 2$) [05].

La fig. **IV.5.a** montre clairement deux transitions dues à la formation d'une phase mixte de l'hétérojonction, cette constatation est en accord avec l'analyse par DRX. La valeur du gap est obtenue par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe de l'énergie. Les valeurs des gaps ont été estimées à 2,98 eV pour ZnO et 1,38 eV pour CuO dans l'hétérojonction, ces valeurs sont inférieures à celles des oxydes séparés qui sont de 3,20 eV et 1,43 eV respectivement. Le changement du gap peut être dû à la formation d'une solution solide $Zn_{1-\gamma}Cu_\gamma O$ (γ très petite) à raison de la proximité des rayons ioniques de Cu^{2+} (0,073 nm) et de Zn^{2+} (0,072 nm) en site octaédrique ce qui facilite l'interchangeabilité entre les deux ions [06].

IV.1. 5. Mesures de la capacitance

Cette méthode consiste à mesurer la capacitance de l'interface semi-conducteur/solution en fonction du potentiel appliqué et à une fréquence donnée, généralement élevée (10 kHz), elle est donnée par la relation de Mott-Schottky [07].

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{Éq IV.4})$$

Où ϵ est la permittivité du semi-conducteur (SC) ϵ_0 : la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-1}$), e : la charge de l'électron, N_D : la densité d'électron, et V le potentiel appliqué et V_{bp} le potentiel de la bande plate. La variation de C^{-2} en fonction du potentiel conduit à une droite de pente négative pour un semi-conducteur de type *n* et positive pour un semi-conducteur de type *p*. expérimentalement, à l'aide de la pente de cette droite (fig. **IV.5.b**), nous pouvons déterminer la densité électronique (N_D), alors que l'extrapolation à $C^{-2} = 0$ donne le potentiel de bande plate $V_{bp} \sim 0,403 \text{ V}$; le terme correctif kT/e ($\sim 25 \text{ MeV}$ à température ambiante peut être considéré comme négligeable). La tangente positive acquit un comportement de type *p* au semi-conducteur où les électrons sont les porteurs minoritaires.

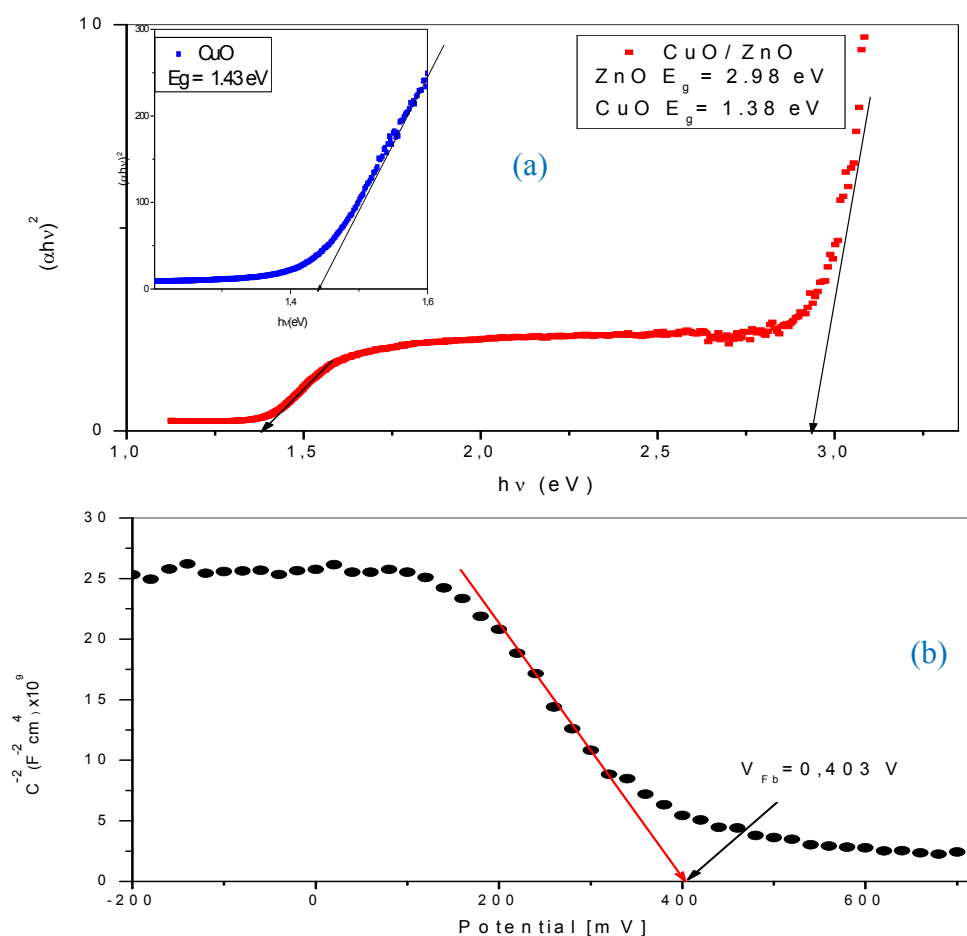


Fig. IV.5 : Transitions optiques de CuO et ZnO /CuO dans une hétérojonction système (a) les caractéristiques de Mott-schottky de CuO (b).

Nous allons à présent évaluer les propriétés photocatalytiques de ces matériaux pour la photo-dégradation d'une molécule organique choisie comme modèle sous une irradiation solaire.

IV.2. Activité photo catalytique

Les capacités de traitement par un procédé photocatalytique sont un enjeu primordial pour envisager une application industrielle du procédé. Pour définir les caractéristiques de ces procédés, il est nécessaire d'évaluer l'importance ainsi que le rôle de chaque paramètre qui peut influencer le traitement. Pour cela, cette partie est consacrée à la présentation d'un protocole expérimental pour définir et optimiser un panoplie de catalyseurs non dopés ou dopés à partir d'un procédé de synthèse destinés à améliorer les performances photocatalytiques des catalyseurs. L'efficacité de

Le catalyseur s'appuie sur la mesure de sa capacité à dégrader l'Amoxicilline choisie comme molécule organique modèle. Il est également important d'établir une loi cinétique spécifique au processus de dégradation ou de minéralisation de polluant organique.

IV.2.1. Choix d'un photocatalyseur

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature et le choix d'un photocatalyseur, des tests ont été réalisés sur ZnO, CuO et Mn₂O₃. Ces matériaux ont été examinés en vue d'évaluer leurs capacités à dégrader la solution d'Amoxicilline à 50 mg/L sous une irradiation solaire.

La Fig. IV.6. représente la superposition des spectres d'absorption UV-Visible obtenus après un traitement photo-catalytique, ces spectres sont comparés à une solution témoin (sans traitement), cette dernière présente deux bandes, la plus intense correspond à la transition du cycle benzénique $\pi - \pi^*$ située à 222 nm et une seconde bande moins intense correspondant à la transition $n - \pi^*$, localisée à 272 nm. Pour les autres spectres, la première remarque concerne la photolyse, qui a pour but d'évaluer l'effet de la lumière solaire sur la stabilité de l'AMX en solution aqueuse, après comparaison nous remarquons que l'AMX est légèrement sensible aux photons solaires avec une dégradation de l'ordre de 5 % ce qui signifie que l'AMX n'est pas biodégradable. Moreira et coll. [08] ont trouvé que l'AMX reste très stable lorsqu'elle est exposée à une radiation artificielle ($\lambda \geq 300$ nm). Quant aux autres spectres, nous remarquons que Mn₂O₃ n'a pas un effet significatif sur la dégradation de l'AMX et l'augmentation de l'absorbance à 222 nm peut être attribuée à l'élévation de nombre d'insaturation engendrée par l'élimination de petites molécules. Par contre, pour les deux autres semi-conducteurs (CuO et ZnO) nous remarquons une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 222 nm qui disparaît au profit de l'augmentation de l'absorbance de la bande d'absorption à 272 nm attribuable à l'apparition des sous-produits de dégradation ou simplement indique une transformation chimique de l'AMX. Cette hypothèse a été confirmée par une étude cinétique réalisée sur une solution d'AMX à (50 mg/L) en utilisant ZnO à un rapport S/L= 0,5 g/L à un pH libre, le résultat obtenu est représenté dans la Fig. IV.7. L'analyse visuelle des chromatogrammes superposés montre l'apparition des nouveaux sous-produits de dégradation détectable et séparable par CLHP.

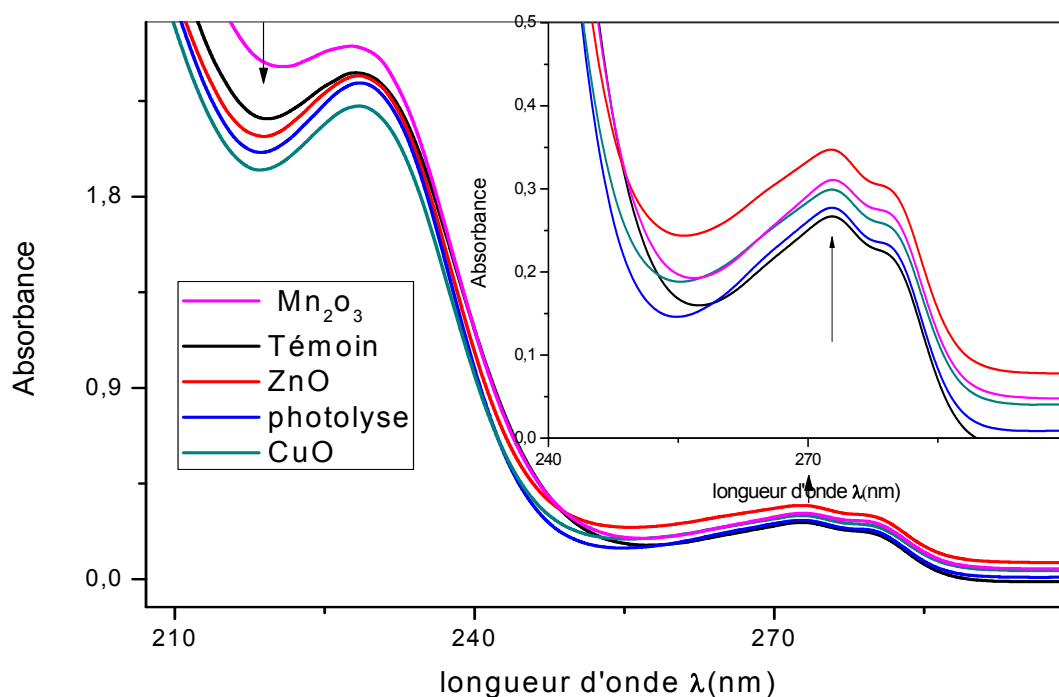


Fig. IV.6. Effet de ZnO, CuO, Mn₂O₃ et la photolyse sur l'élimination d'AMX (50 mg/L) sous une irradiation solaire ; 25 °C, (pH~7) vitesse d'agitation (250 tpm) V_t= 100 mL.

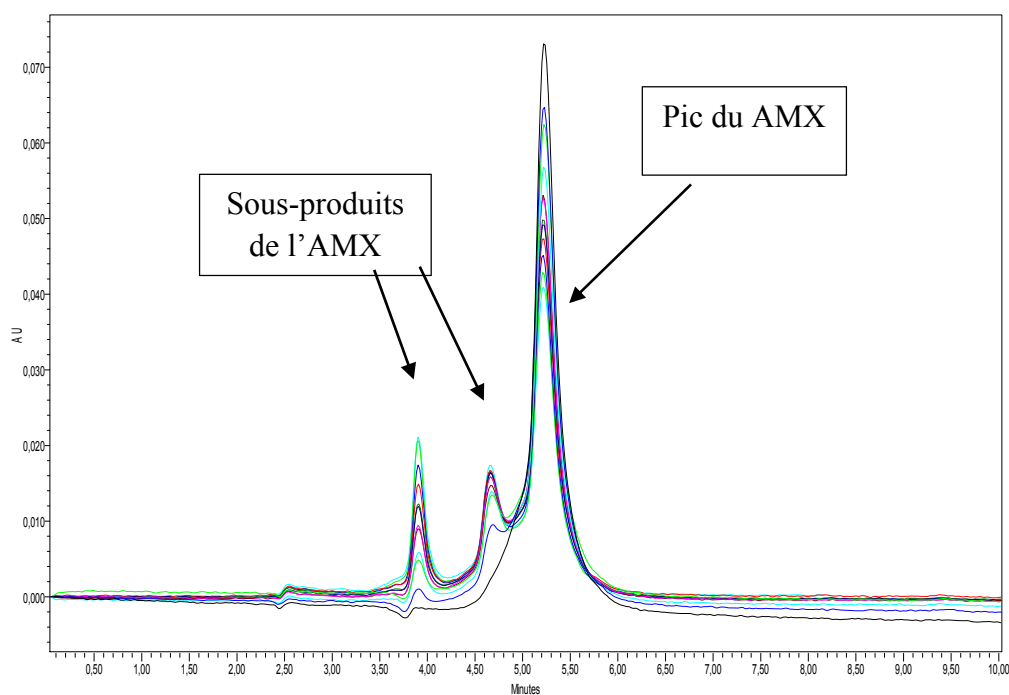


Fig. IV.7 : Effet de ZnO (0,5 g/L) sur la dégradation de l'AMX (50 mg/L) température : 25 °C, (pH~7) sous une irradiation solaires, une vitesse d'agitation 250 tpm et V_t= 100 mL.

IV.2.2. Étude de l'hétéro-système

Après étude paramétrique de l'activité photocatalytique de ZnO, nous avons trouvé que le pH optimale est observée aux environs de 11 avec une dose de catalyseur de 0,5 g/L et une concentration C_0 de l'AMX = 50 mg/L, cet optimum est évalué à 42 %, ce taux d'élimination reste insuffisant par comparaison à d'autres auteurs qui ont utilisé le ZnO pour le même objectif [09].

Une des pistes envisageable pour améliorer l'activité de ZnO est le dopage, en vue de faciliter la séparation des charges photo-générées et diminuer ainsi les phénomènes de recombinaison des paires électrons-trous, ces deux possibilités vont conduire à une prolongation de la durée de vie des électrons/trous qui favorisent le processus photocatalytique [10-12]. Le dopage est assuré par l'insertion d'éléments chimiques appartenant à différentes familles de matériaux dans la structure de ZnO, la nature de l'élément dopant permet de mettre en évidence une influence sur la réponse photocatalytique. Dans cette optique, nous avons statué d'incorporer un matériau semi-conducteur, pour ces fin notre choix s'est porté sur CuO, ce dernier est ajouté progressivement au ZnO en vue de déterminer le meilleur rapport de CuO dans le mélange CuO/ZnO en suivant le profil de photo-dégradation de l'AMX par une analyse chromatographique.

La fig. **IV.8** montre que la photo activité d'un hétéro système CuO/ZnO (mélange physique) est augmentée avec l'augmentation de l'apport de CuO et que la performance est meilleure par rapport aux oxydes individuels (CuO et ZnO). Le même phénomène est observé dans l'intervalle (25-50 %, m/m %), mais avec un taux de dégradation plus élevé, au-delà de 50 % de CuO, une diminution de l'activité est observée. Ceci est dû évidemment à la présence de CuO et que ce dernier à forte concentration améliore le taux de recombinaison. Le même comportement a déjà été rapporté pour CuO-TiO₂ [13].

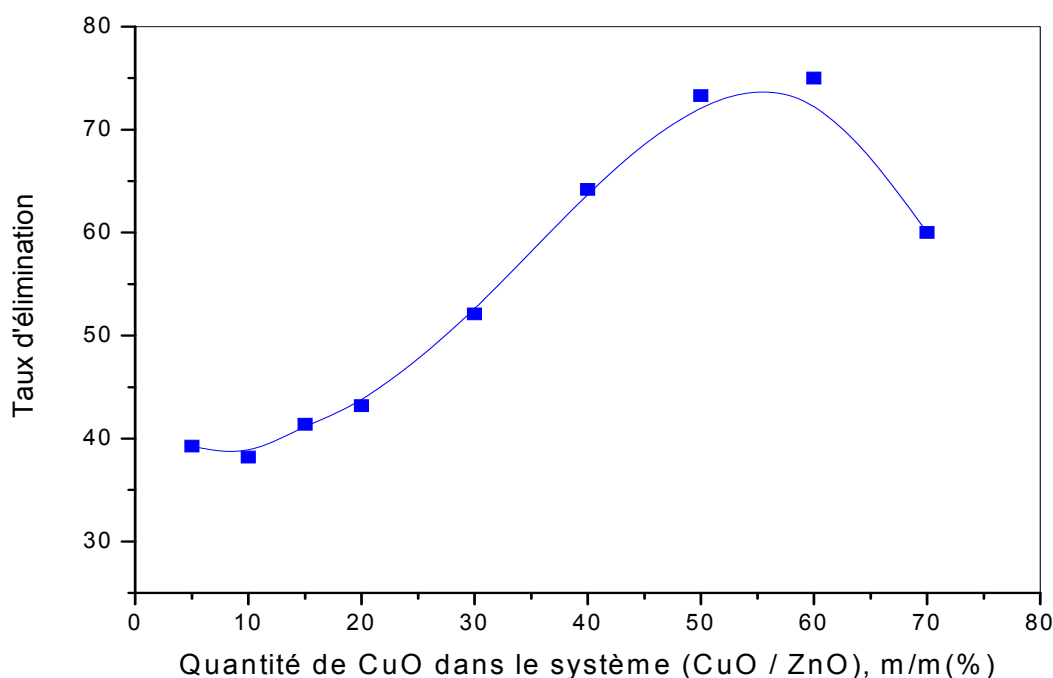


Fig. IV.8 : Effet de CuO sur la photo-dégradation de l'AMX sous une lumière solaire : 25 °C, S/L=0,5 g/L, pH~11, AMX (50 mg/L) et vitesse d'agitation (250 tpm) $V_t=100$ mL.

IV.2.3. Étude de l'hétérojonction

Afin de tester l'effet de l'hétérojonction, nous avons pris les meilleures conditions des expériences précédentes (hétéro système CuO/ZnO, 50/50) et nous avons répété la synthèse en utilisant les nitrates comme précurseur de CuO et ZnO comme décrit plus haut (paragraphe III.2.1).

L'évaluation de l'activité photocatalytique est tout d'abord réalisée en absence de la lumière pour une solution de 50 mg/L en AMX sur le photocatalyseur (CuO/ZnO) pendant 30 min. Le résultat de cette expérience montre une très faible variation de l'absorbance de la solution et le taux d'élimination est évalué juste à 08 %, cette valeur est logique vu la valeur très réduite de la surface spécifique (~ 2 m²/g de CuO/ZnO) voir (IV.1.3).

IV.2.3.1. Effet du pH

L'adsorption est une condition préalable à la photo-catalyse et le pH initial joue un rôle important à la fois pour l'adsorption et pour la photo-acatalyse, il est important

de signaler que ces deux phénomènes sont concomitants et complémentaires pour un bon déroulement du processus d'élimination photocatalytique.

La forme ionique de l'AMX ainsi que la charge de la surface du catalyseur sont directement liées à la valeur du pH. Il est donc nécessaire d'examiner l'effet du pH de la solution sur le comportement de ces deux espèces. Pour cela, nous avons effectué deux séries d'expériences, la première a pour objectif d'évaluer l'influence du pH sur les propriétés de charge à la surface du semi-conducteur, ceci est estimé à travers le point pzc (PZC= 6,98). La deuxième série a pour but de déterminer le pH optimal de la photo-dégradation de l'AMX, l'effet du pH a été étudié dans l'intervalle (3-11) en gardant tous les autres paramètres constants.

La fig. **IV.9.** montre que l'élimination d'AMX par photocatalyse augmente avec l'augmentation du pH et le maximum est enregistré à pH ~ 11 par contre l'adsorption est faiblement influencée par le pH. Ces résultats peuvent être interprétés en se basant sur l'état de surface de catalyseur (la valeur de pzc) d'une part et d'autre part, par l'état d'ionisation du AMX (valeurs des pKa), nous avons choisi ces deux états comme référence par ce qu'entre ces deux espèces se développe des forces d'interactions électrostatiques fortement régi par le pH.

La surface de ZnO /CuO est positivement chargée pour un pH < 6,98 et négativement chargée à pH > 6,98 [14]. Tandis que AMX est caractérisée par trois constantes de dissociation acide (pka) : 2,69 ; 7,49 et 9,63 [15]. À pH < 6,98 la quantité d'AMX éliminée est vraiment minime que ce soit par adsorption ou bien par photo catalyse, une charge positive s'est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction avec la prédominance de la forme zwitterioniques du AMX (– COO⁻/-NH₃⁺/-OH). Néanmoins, l'existence des groupements anionique dans l'AMX favorise l'attraction électrostatique entre CuO/ZnO et AMX[±].

Lorsque le pH passe à des valeurs supérieures à 7, la diminution de l'adsorption correspond à une diminution de la charge positive à la surface du catalyseur et de l'AMX, donc une plus faible attraction entre les deux espèces. À pH plus élevé entre 10 et 11, la charge nette positive de l'AMX est considérablement réduite et devient négative. Elle induit alors la formation des forces répulsives coulombiennes qui impliquent également une diminution de l'adsorption.

La photo-dégradation élevée de l'AMX dans des conditions alcalines sévères peut être due d'une part à la forte présence d'ions OH^- en solution, qui favorise la formation de radicaux OH^\bullet par les trous (h^+) selon la réaction (10) et d'autre part, à l'instabilité de l'AMX dans le milieu fortement alcalin (V.3.1).

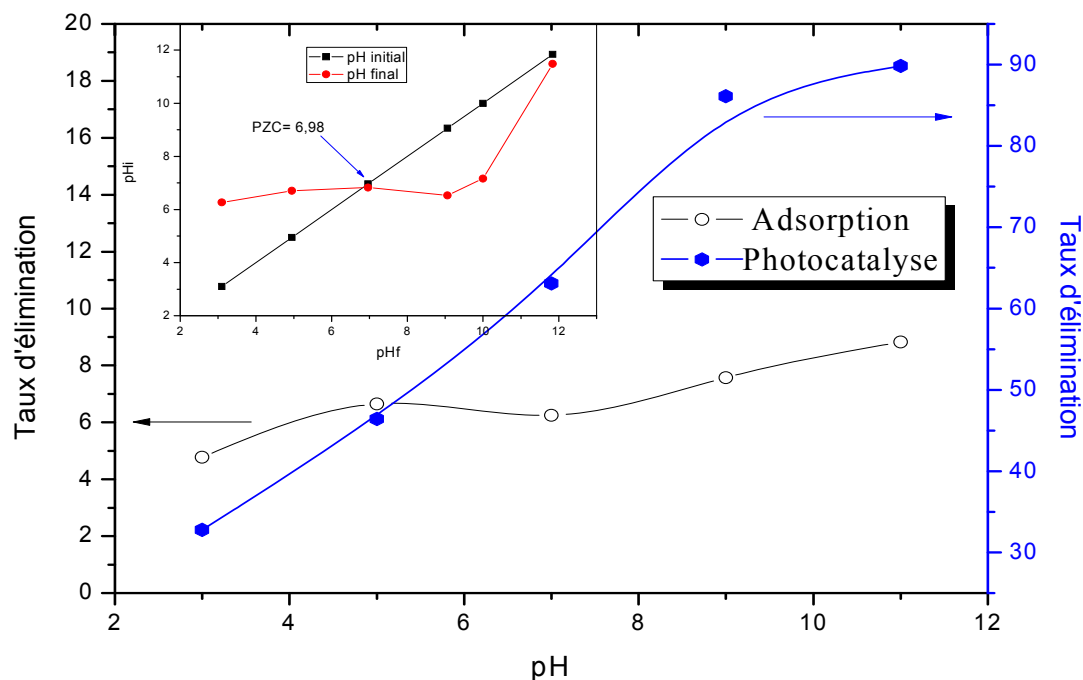


Fig. IV.9 : Adsorption (30 min en absence de la lumière) et photocatalyse de l'AMX à différents pH, 25 °C, (S/L=0,5 g/L de CuO/ZnO), $C_0= 50$ mg/L et vitesse d'agitation (250 tpm) $V_t= 100$ mL, sous la lumière solaire, Insert la détermination de PZC de CuO/ZnO dans une hétérojonction système.

IV.2.3.2. Effet de la dose de catalyseur (rapport S/L)

L'influence et l'optimisation du rapport (S/L) de la photo activité du CuO/ZnO sont illustrées sur la fig. IV.10.

Les essais de la photo dégradation ont été menés à pH ~11, une concentration en AMX égale à 50 mg/L, un rapport (S/L) varie de 0,125 - 2,0 g/L à une température de 25 °C.

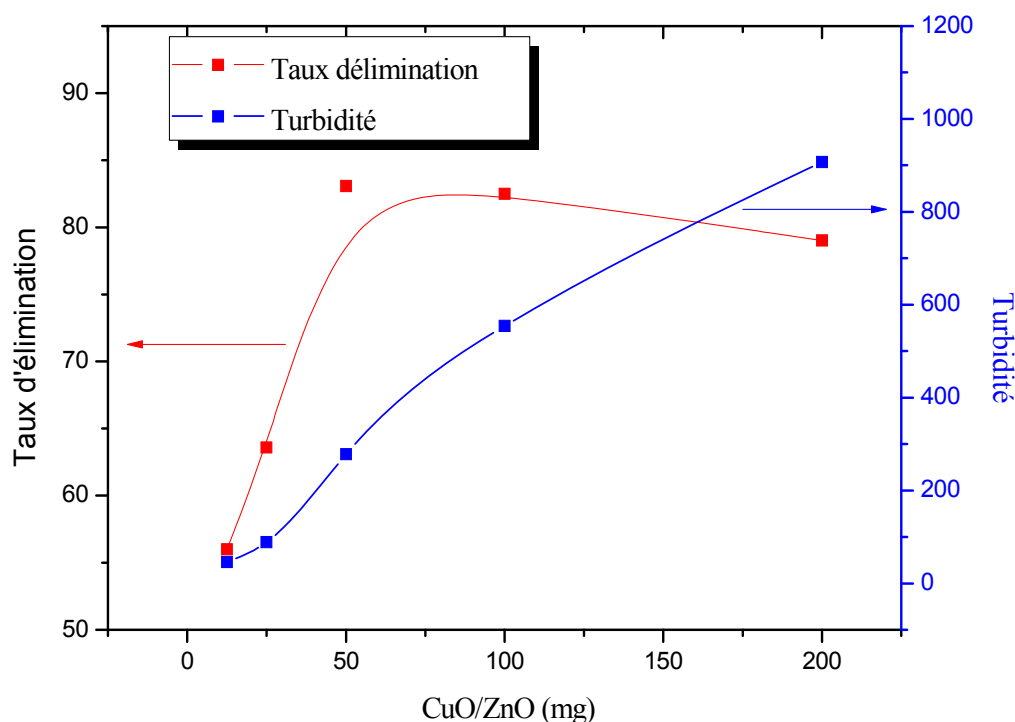


Fig. IV.10 : Effet du rapport S/L de CuO/ZnO et la turbidité de la solution sur la dégradation de AMX (50 mg/L) : 25 °C, pH ~ 11 à 250 tpm et $V_t = 100$ mL. Sous la lumière solaire.

La Fig. **IV.10**. Montre que le taux d'élimination augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité de catalyseur. Parallèlement, la même remarque est observée quant à la variation de la turbidité de la solution. Ainsi, une quantité élevée de catalyseur peut avoir à la fois un impact positif et négatif sur la photo-dégradation ; positive en augmentant le nombre de sites photo-catalytiques, ce qui conduit à une surface de réception plus élevée pour les photons incidents et, par conséquent, à un nombre plus élevé de paires (e^-/h^+). En contrepartie, et malgré le nombre de sites photo-catalytiques élevé, la photo-dégradation diminue ; cette régression peut être due aux rétrodiffusions de la lumière par la suspension de catalyseur ou à l'agrégation occasionnée par les interactions particule-particule de ZnO/CuO formant un écran optique qui réduit considérablement la pénétration de la lumière (l'opacité de la solution augmente), donc la surface du catalyseur sera trop faiblement éclairée pour participer de manière significative à la réaction photocatalytique [12]. De plus, la saturation de la solution par les particules de catalyseur induit un mécanisme de transfert de charge entre les particules actives et inertes conduisant à des paires (e^-/h^+) perdues favorisant ainsi la recombinaison (électron/trou) d'une part, et d'autre part, certaines réactions de

terminaison peuvent contribuer à la diminution de la vitesse de photo-dégradation, (réaction 1 et 2) puisque le radical hydroperoxyde ($\text{HO}_2\bullet$) formé étant moins réactif que le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) [16]



La meilleure performance d'élimination est obtenue pour un rapport (S/L) de 0,5 g/L.

IV.2.3.3. Effet de la concentration initiale

Il est utile de mentionner que la dose optimale du catalyseur dépend de la concentration initiale du polluant. Ainsi, il est intéressant de point de vue mécanistique et d'applicabilité industrielle de telle technique d'étudier la dépendance de la vitesse de la réaction photo catalytique à la concentration initiale ; pour élucider le mécanisme de dégradation, la concentration initiale (C_0) doit être importante par rapport à une étude paramétrique. Ainsi le choix de C_0 pour développer une technique qui envisage une applicabilité industrielle ou environnementale doit tenir compte la toxicité de polluant et la concentration maximale susceptibles d'être présentes dans l'eau contaminée.

Pour cette partie d'étude, nous avons varié la concentration initiale dans la gamme allant de 25 à 150 mg/L en maintenant le rapport (S/L) de CuO/ZnO constant et égal à 0,5 g/L, la température étant fixée à 25 °C et le pH est maintenu ~ 11.

La fig. IV.11. montre l'influence de la concentration initiale en AMX sur le taux de sa photo dégradation. Ce dernier diminue au fur et à mesure que la concentration en AMX augmente. En effet, le taux d'élimination du AMX diminue de 92 à 79 % quand la concentration initiale augmente de 25 à 150 mg/L. la diminution de l'efficacité de dégradation d'AMX est probablement due à :

- i) la quantité de $\text{OH}\bullet$ produite est insuffisante pour dégrader AMX en raison de sa forte concentration pour la même surface catalytique c'est-à-dire pour le même nombre de sites actifs.
- ii) la surface du catalyseur est considérablement réduite puisque les sites actifs sont progressivement couverts par les molécules d'AMX, conduisant à une diminution de la concentration des radicaux produits, de plus l'augmentation de

la concentration affaiblit le flux lumineux par l'effet-écran, et par là le nombre de photons atteignant le catalyseur.

Ainsi, il est conclu que lorsque la concentration C_0 augmente, l'exigence d'une surface supplémentaire du catalyseur est nécessaire pour que la dégradation soit efficace et suffisante [07].

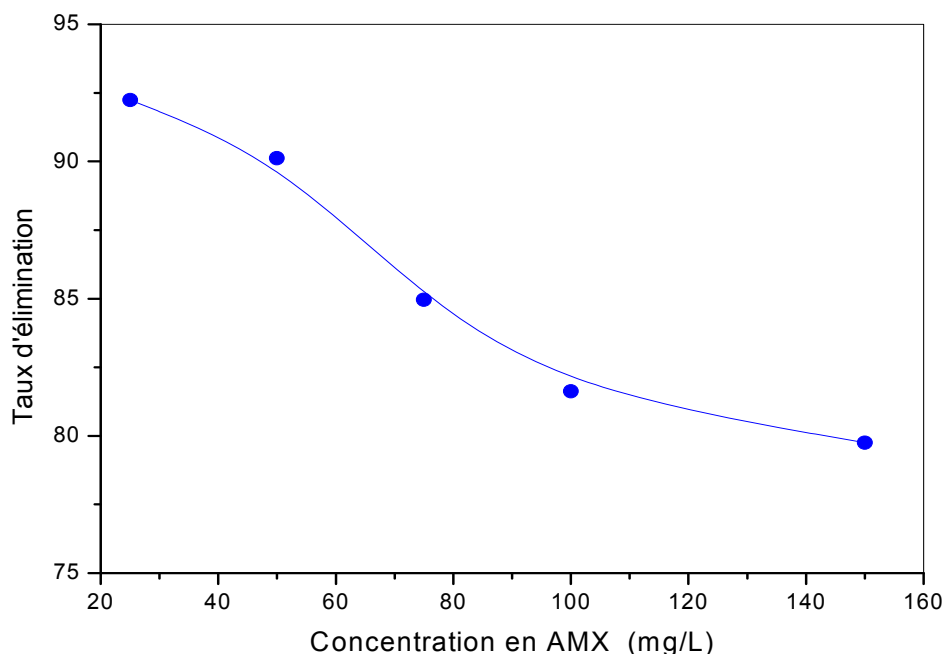


Fig. IV.11 : Effet de la concentration d'AMX sur la dégradation sur ZnO /CuO : 25 °C, pH ~ 11, dose de catalyseur (0,5 g/L) à 250 tpm et $V_t= 100$ mL. Sous la lumière solaire.

Afin d'élucider l'importante efficacité de notre catalyseur, nous avons fait une étude comparative de différents catalyseurs synthétisés à savoir le CuO, ZnO, CuO/ZnO en hétéro système et en hétérojonction. Ces catalyseurs ont été testés sous les mêmes conditions expérimentales en maintenant le pH ~ 11, la dose de catalyseur à (0,5 g/L), la température à 25 °C et enfin la vitesse d'agitation à 250 tpm sous une lumière solaire. Les résultats obtenus de cette étude sont illustrés à la fig. **IV.12**

D'après la fig. **IV.12**, nous remarquons que la photo-activité de l'hétéro système CuO/ZnO (50/50) est approximativement deux fois supérieure à celle de ZnO seul et presque trois fois supérieures à celle CuO. Cette amélioration est due au transfert efficace des électrons photo-générés dans la bande de valence de CuO vers la bande de valence de ZnO, ce transfert se fait en compétition avec la recombinaison (e^-/h^+). L'hétérojonction présente une activité photo-catalytique nettement supérieure par rapport à l'hétéro système avec un taux de dégradation au-delà de 90 %. L'activité

photo-catalytique de l'hétérojonction est améliorée par une forte collision et un contact intime entre le CuO et le ZnO (voir MEB) favorisant ainsi le transfert des électrons photo-générés et la séparation des paires (e^-/h^+) [01], ce qui permet de réduire de façon considérable la recombinaison des charges (e^-/h^+), qui est l'un des principaux inconvénients limitant l'efficacité photo-catalytique.

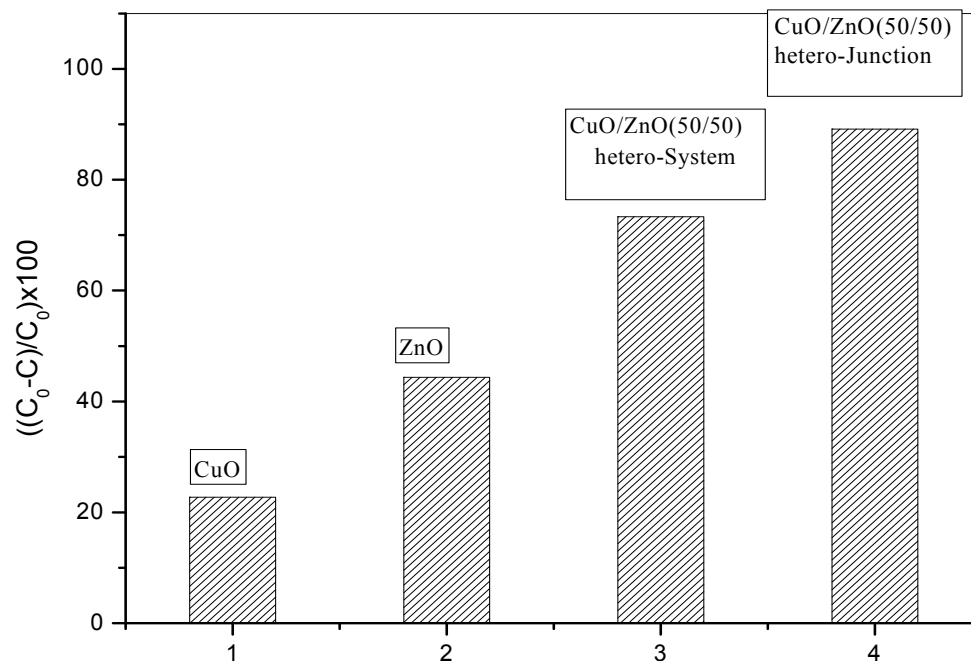


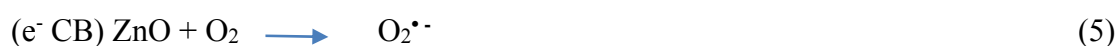
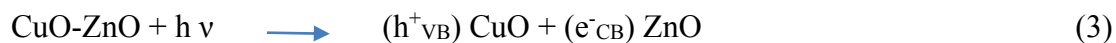
Fig. IV.12 : Histogramme de comparaison de CuO (1), ZnO (2) et leur combinaison dans le hétéro-système (3) et dans l'hétérojonction (4) ; 25 °C, S/L (0,5 g/L), pH ~ 11, AMX (50 mg/L), vitesse d'agitation (250 tpm) $V_i = 100$ mL. Sous la lumière solaire.

IV.3. Mécanisme de la photo-dégradation

IV.3.1 Réaction de de la photo-dégradation

Sous la lumière solaire, les électrons des bandes de valence (BV) de CuO et de ZnO sont excités vers leurs bandes de conduction (BC) générant des paires (e^-/h^+) (Éq. (3), a raison de la bonne concordance entre les niveaux d'énergie de ZnO et de CuO, les électrons sont transférés de CuO-CB à ZnO-CB, et réagissent avec l'oxygène dissous pour donner des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$. En effet, la position des bandes de conduction de ZnO-CB (-0.58 V) [17] est suffisamment élevée pour réduire l'oxygène moléculaire en $O_2^{\bullet-}$ (le potentiel du couple $O_2/O_2^{\bullet-}$ (-0.52 V). Le radical $O_2^{\bullet-}$ se

combine avec H₂O pour produire des radicaux OH[•] (06). Simultanément, les trous de CuO-VB et ZnO-VB participent aussi à la dégradation de l'AMX par la réaction de h⁺ avec H₂O (07) d'une part et d'autre part, avec le OH⁻ (10), ces deux réactions vont générer aussi des radicaux OH[•]. Pour plus d'éclaircissement, nous avons traduit le mécanisme de photo-dégradation de l'AMX par les réactions chimiques suivantes :



D'après ces réactions, nous pouvons dire que la réaction (4) représente la réaction responsable de l'amélioration de l'activité photocatalytique de CuO/ZnO en hétérojonction. Cette réaction se produit car la bande de conduction du CuO est plus cathodique que celle de ZnO.

À partir des caractérisations optiques et électrochimiques de CuO et des propriétés de ZnO [17] et afin de proposer un mécanisme d'élimination de l'AMX en milieu aqueux, nous avons établi le diagramme énergétique de CuO/ZnO en hétérojonction (Fig. **IV.13**). Cette dernière montre, qu'après l'adsorption de l'AMX à la surface du catalyseur, la minéralisation des molécules adsorbées se déclenche sous l'action de la lumière solaire. Les espèces oxydatives photo-générées (OH[•], O₂^{•-} et h⁺) attaquent les molécules de l'AMX et les convertissent en CO₂ et à l'H₂O [18]

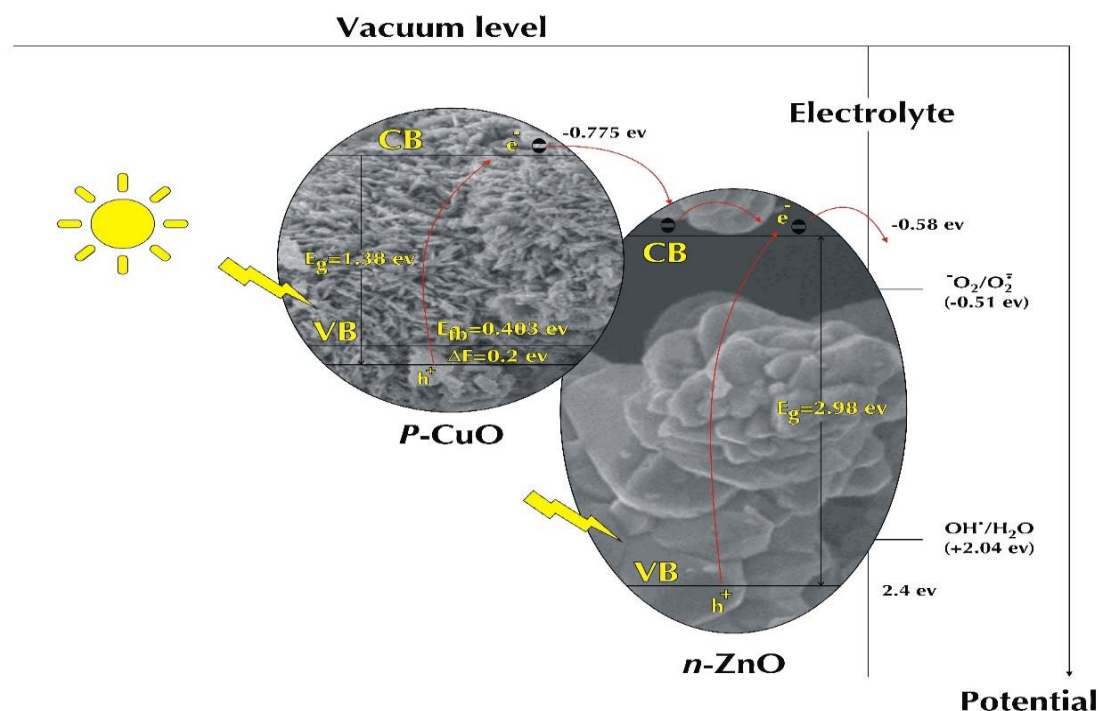


Fig. IV.13 : Illustration du diagramme de bande d'énergie de p-CuO/n-ZnO dans un système à hétérojonction sous la lumière du soleil.

IV.3.2 Étude de la minéralisation du AMX

Pour le suivi de la concentration restante du AMX, nous avons opté pour la chromatographie (CLHP) comme technique analytique ; la méthode choisie est sélective pour l'analyte cible et fournit une bonne estimation de la concentration de l'AMX restante. La fig. **IV.14** montre les chromatogrammes superposés dans l'ordre chronologique croissante de la photo-dégradation, cela indique que le mécanisme de dégradation de l'AMX par le CuO/ZnO ne génère pas de produits intermédiaires vu leurs surfaces de pics très petits par rapport à la surface du pic caractéristique de l'AMX qui est le pic majoritaire.

Pour estimer le taux de minéralisation de la matière organique en solution, nous avons suivi la variation du COT et l'évolution des espèces ioniques telles que les nitrates NO_3^- et les sulfates SO_4^{2-} formées pendant la dégradation de l'AMX, le résultat est représenté dans la figure **IV.14** (insert). Les analyses de COT indiquent que le traitement photocatalytique conduit bien à une minéralisation significative de l'AMX vu la valeur trouvée de COT [21]. En effet, après 250 minutes de traitement, la valeur

de COT diminué de 42,7 mg/L à 10,81 mg/L ce qui représente 75 % de minéralisation de l'AMX contre une élimination à 88 %. Nous pouvons constater par cette valeur que la majeure partie de l'AMX est minéralisée. Cette constatation est confirmée par les valeurs élevées des NO_3^- et SO_4^{2-} détectées, quant aux NO_3^- , elles sont augmentées de zéro à une valeur maximale de 5,17 mg/L après 180 min de traitement. Simultanément, les SO_4^{2-} augmentent graduellement de zéro à 14,05 mg/L. De tels résultats indiquent que la dégradation d'AMX est suivie par de réactions ultérieures pour former le dioxyde de carbone, l'eau, les nitrates, les sulfates et probablement d'autres dérivés de nitrates comme d'ammoniac, l'azote... etc.

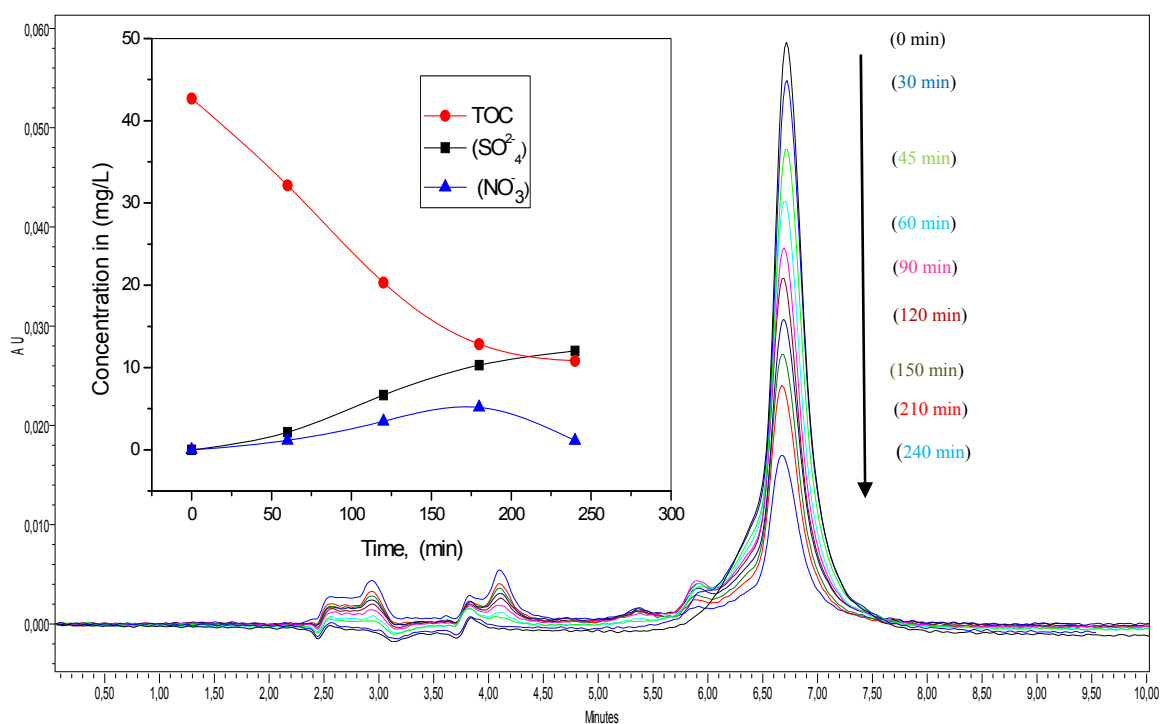


Fig. IV.14 : Chromatogrammes superposés montrant la dégradation de l'AMX sous une lumière artificielle ($\lambda \in \text{visible}$) et insert analyse SO_4^{2-} , NO_3^- et COT

IV.3.3. Cinétique de la photo dégradation

Pour déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé le $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, l'obtention d'une droite indique une cinétique apparente de disparition de l'AMX d'ordre 1.

La fig. IV.15 illustre le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales en AMX et montre que la photo-dégradation AMX obéit à une cinétique de premier ordre avec une constante de vitesse de $9,95 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Les constantes de vitesse apparente k_{app} sont représentées dans le tableau IV. 3.

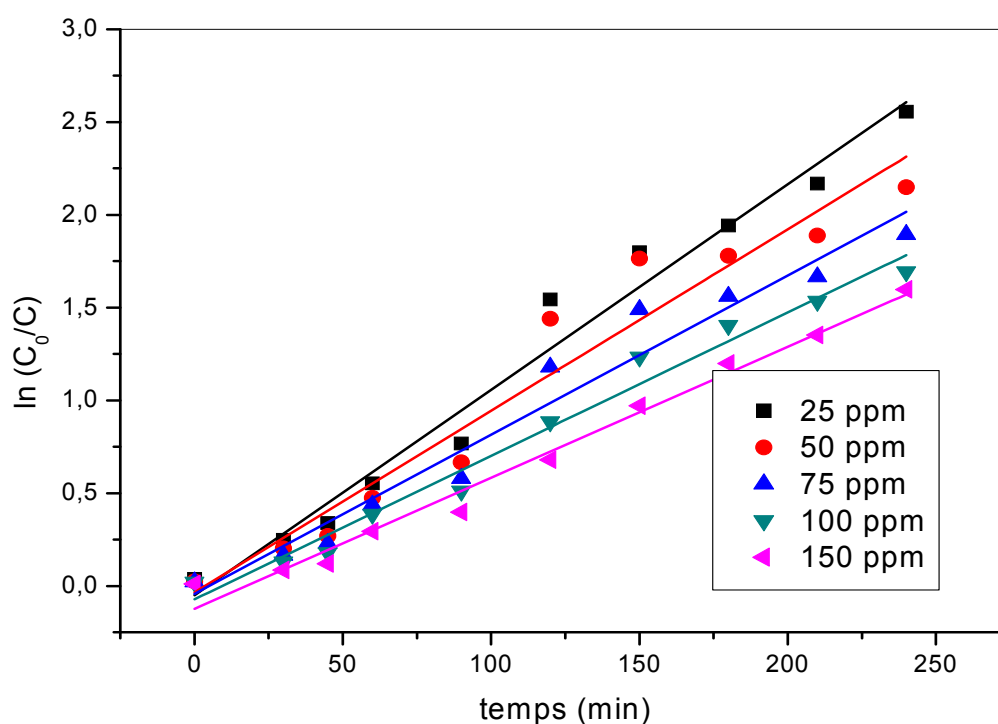


Figure IV.15 : Cinétique de photo-dégradation de AMX à différentes C_0 (pH~11, T = 25 °C et [S/L] = 0,5 g/L).

Tableau IV.3 : Constantes de vitesse (k_{app}) à différentes concentrations initiales.

C_0 (mg/L)	25	50	75	100	150
k_{app} (min^{-1})	0,01107	0,00978	0,00858	0,00773	0,00706
R^2	0,97314	0,94126	0,95836	0,9784	0,98375

D'après les valeurs du tableau IV. 3, nous remarquons que les constantes de vitesses apparentes K_{app} diminuent avec l'augmentation de C_0 en AMX. Ces résultats

peuvent être expliqués par la compétition adsorption/désorption entre les molécules de l'AMX et les sous-produits de dégradation, qui pourraient être plus considérables pour une haute concentration en solution. Pour interpréter les courbes de la fig. **IV.15**, nous avons appliqué le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle repose sur le fait que les molécules d'AMX avant leur photo-dégradation s'adsorbent selon le modèle de Langmuir [22]. Nous aboutissons alors à une équation reliant la vitesse initiale à la

$$\text{concentration du substrat. } r = \frac{k_r k_s C}{(1 + k_s C)} = k_{\text{app}} \cdot C_o \quad (\text{Éq IV.5})$$

r : La vitesse de la réaction (mg/L min) ;

K_s : Constante d'adsorption de Langmuir (L/mg) ;

K_r : Constante de la vitesse de réaction (mg/L min).

La transformation linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{k_{\text{app}}} = \frac{1}{k_r k_s} + \frac{C_o}{k_r} \quad (\text{Éq IV.6})$$

Les valeurs de k_r et k_s sont obtenues en traçant $\frac{1}{k_{\text{app}}}$ en fonction de la concentration initiale C_o (fig. **IV.16**).

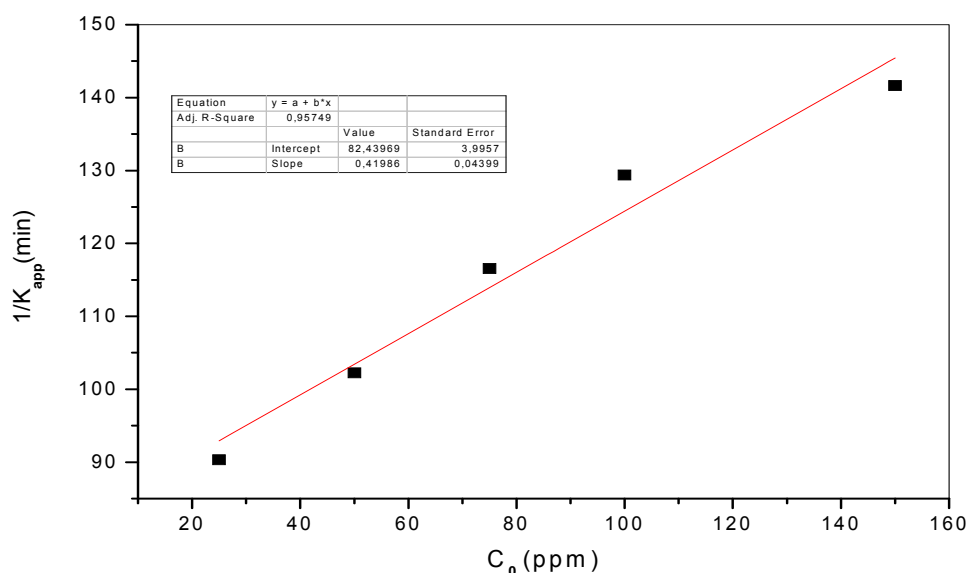


Fig. IV.16 : Le tracé de $(1/k_{\text{app}})$ en fonction de la concentration initiale C_o .

(PH ~ 11, T = 25 °C et rapport S/L = 0,5 g/L).

Les valeurs de k_r et k_s obtenues par la linéarisation de l'équation (**IV.5**) sont 2,3817 mg/L min et 0,0051 L/mg respectivement.

La vitesse des réactions de dégradation de l'AMX par photocatalyse dépend essentiellement du flux lumineux. Dans le but de faire une étude comparative, nous avons effectué des expériences de dégradation photo catalytique de l'AMX sur l'hétérojonction CuO/ZnO sous une irradiation solaire et artificielle en utilisant une lampe en tungstène. Les expériences de dégradation ont été réalisées sous les conditions opératoires suivantes : [AMX] = 50 mg/L, pH ~11 et un rapport (S/L) = 0,5 g/L. La cinétique de photo-dégradation de l'AMX sous les deux rayonnements est illustrée dans la fig. IV.17.

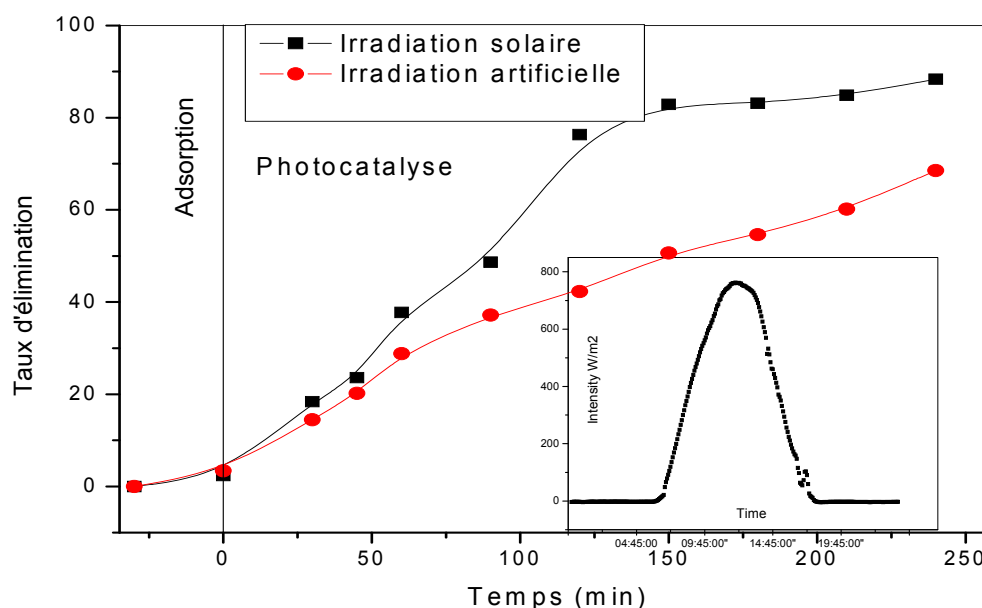


Fig. IV.17 : La cinétique de photo-dégradation d'AMX sous lumière visible (lampe) et la lumière du soleil (10h-14 h). Insert : le spectre solaire du même jour.

D'après la fig. IV.17, nous remarquons que la cinétique de dégradation du AMX est beaucoup plus importante dans le cas de l'irradiation solaire, elle est de 88 % soit une vitesse de dégradation maximale ($= 18,33 \cdot 10^{-2} \text{ mgL}^{-1} \text{ min}^{-1}$) contre 68 % sous une lumière artificielle avec une vitesse de dégradation maximale ($= 14,16 \cdot 10^{-2} \text{ mgL}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Cette différence peut être expliquée par la supériorité du flux lumineux délivré par le rayonnement solaire par rapport à celle de la lampe tungstène. C.-à-d. le nombre de photons qui est certainement plus élevé que le nombre émis par la lampe de plus le spectre solaire est plus large couvrant ainsi les deux domaines spectraux à savoir ultra-violet et le visible donc il est capable d'activer davantage les deux semi-conducteurs (CuO et ZnO), par contre le spectre émis par la lampe active seulement le CuO et par un transfert électronique il va activer le ZnO, donc un schéma plus long et plus complexe.

IV.4. Étude microbiologique

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'activité anti bactérienne de l'eau traitée par photocatalyse. C'est-à-dire tester la capacité de ces eaux d'inhiber la croissance ou même de détruire certains micro-organismes, pour cela, nous avons utilisé la méthode d'antibiogramme, cette méthode consiste à chercher la sensibilité des souches bactérienne vis-à-vis des antibiotiques. L'échantillon est mis en présence de bactéries dans un milieu nutritif sélectionné. En présence d'antibiotiques, les bactéries ne se multiplieront pas et une zone d'inhibition apparaîtra, cette zone est quantifiée par le diamètre d'inhibition DI [23]. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Résultat de l'antibiogramme de la souche E. coli, Staphylococcus-Epide et Pseudomona aerogenose.

Micro-organisme	Produit initial (AMX)	Après traitement
Gram (+)	DI (mm)	DI (mm)
Staphylococcus epidermidis	35	(-)
Gram (-)	DI (mm)	DI (mm)
Escherichia coli	34	(-)
Pseudomonas aeruginosa	15	(-)

Les **DI** pour toutes les souches étaient vraiment négligeables. Il ressort donc de notre analyse que le traitement photo-catalytique des eaux contaminées par l'AMX a une capacité importante de dénaturer complètement l'AMX.

IV.5. Application industrielle

Les résultats indiquent que plus de 87,67 % d'AMX a été éliminé de l'eau de rinçage contre 93,02 % d'AMX dans l'eau distillée, prouvant que l'hétérojonction p-CuO/n-ZnO a un grand potentiel pour réduire l'AMX en présence d'autres produits organiques.

IV.6. Conclusion

L'objectif de ce travail est de synthétiser un catalyseur dopé ou non dopé destiné à une application en photocatalyse solaire à des fins de dépollution de l'eau.

La synthèse de CuO, ZnO et CuO/ZnO par voie chimique s'avère bien appropriée pour l'élaboration de ces catalyseurs. Les caractérisations physico-chimiques et morphologiques révèlent que les catalyseurs obtenus présentent une structure cristalline de qualité avec une taille de particules comprises entre 10 et 40 nm. Les analyses par la spectrophotométrie du ZnO/CuO ont mis en évidence l'influence de la présence de CuO dans la matrice du ZnO sur les propriétés optiques de ce dernier. Quant à l'activité photo-catalytique le CuO/ZnO est nettement plus performant.

Chapitre V : ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DE L'AMOXICILLINE PAR ADSORPTION SUR LE CHARBON ACTIF ET PAR COUPLAGE D'ADSORPTION / PHOTO-CATALYSE sur le CA-CuO)

Aspect I : étude de l'élimination de l'amoxicilline par adsorption sur le charbon actif

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter premièrement, les résultats de la caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés, deuxièmement, nous discuterons les résultats de l'étude paramétrique à savoir l'effet de la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en AMX et le pH de la solution, troisièmement, nous réaliserons une étude cinétique et thermodynamique seront étudiées pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'amoxicilline sur le CA. Enfin pour améliorer le processus de traitement, nous élaborons un nouveau matériau en incorporant un semi-conducteur dans le CA en vue d'avoir un effet synergique de l'adsorption et de la photocatalyse.

V.2. Synthèse et Caractérisation de charbon actif, CuO et CA-CuO

V.2.1. Analyse par diffraction des Rayons X

Les résultats de l'analyse par DRX des matériaux synthétisés (CuO, CA, CA-CuO) sont présentés dans la fig.V.1, où nous avons tracé les spectres d'énergies des faisceaux diffractés en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

La fig.V.1.c montre une structure majoritairement amorphe du CA avec une faible cristallinité dans le domaine allant de 10 à 43° où le diagramme de diffraction présente deux pics à 25 et 43° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone graphite et l'hémicellulose déshydratée [24]. Il ressort d'après le diagramme de DRX relatif au CuO (fig.V.1.b), que ce dernier est obtenu avec une bonne cristallinité. La comparaison entre les diagrammes de DRX de CA, de CuO et de CA/CuO montre clairement la présence des pics correspondants au CuO dans les spectres de CA/CuO confirmant ainsi que le processus d'imprégnation a été bien réalisé.

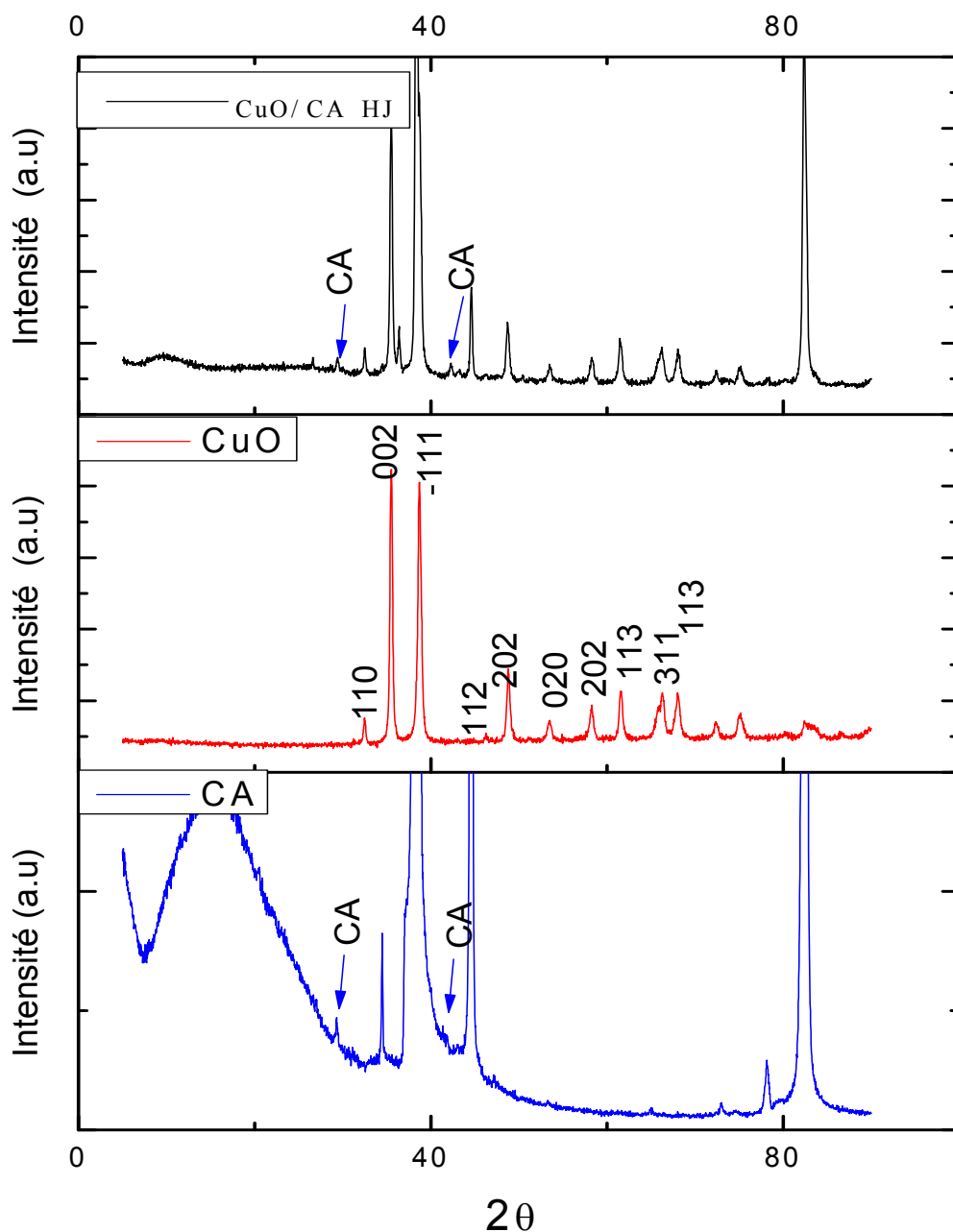


Fig. V.1 : Diffractogramme des rayons X des matériaux élaborés : (a) CuO/CA, (b) CuO et (c) CA.

V.2.2. Techniques de caractérisation structurales et microstructurales

V.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux, ce type d'analyse nous permet de connaître la morphologie et la rugosité de la surface externe et d'en déduire la taille approximative des grains formés. Certains appareils peuvent aller plus loin et

nous permettent de déterminer la composition chimique du matériau par l'analyse spectroscopique de l'énergie dispersive.

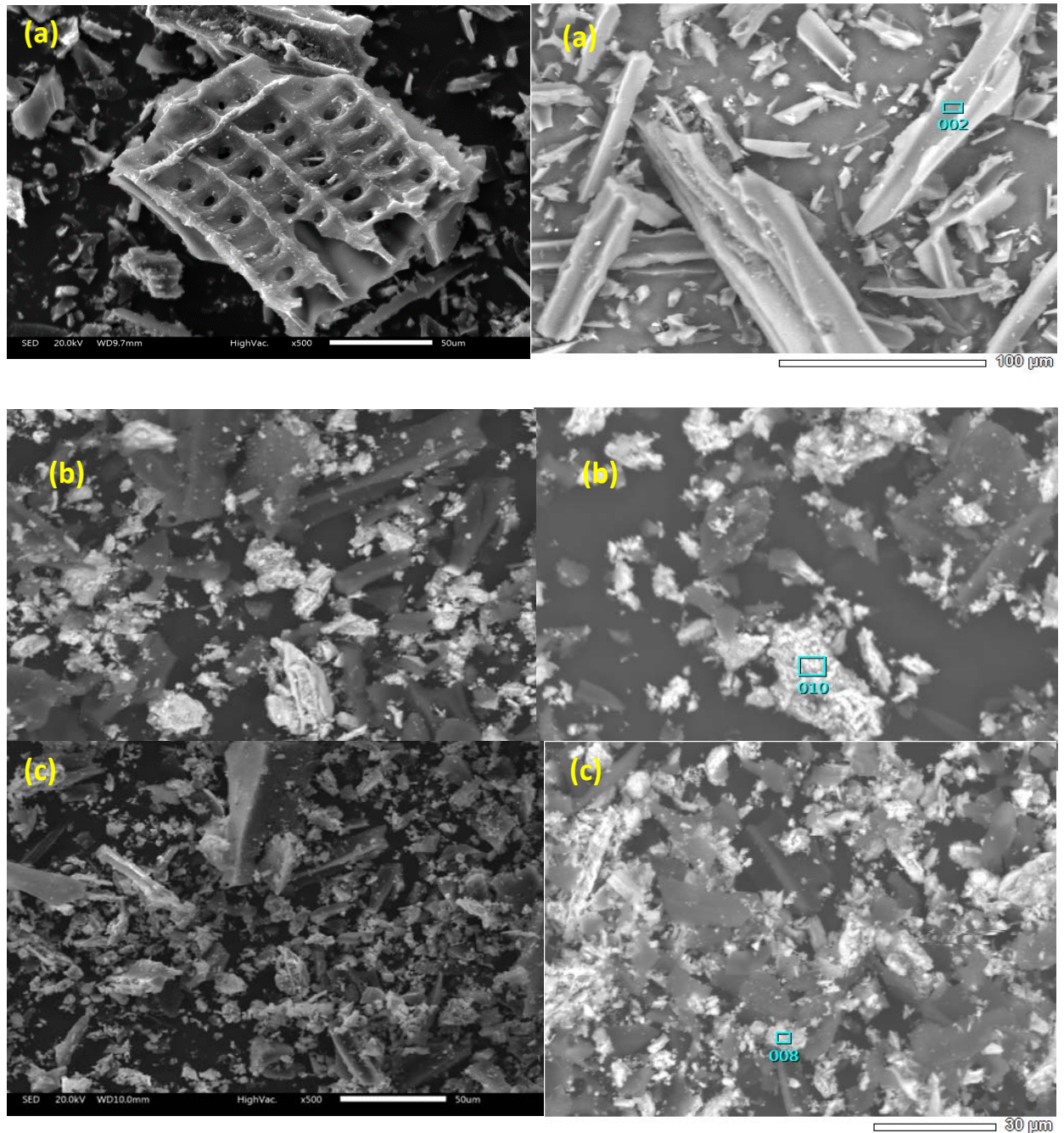


Fig. V.2 : Micrographie électronique à balayage des matériaux élaborés

(a) CA, (b) CA à 20 % CuO et (c) CA à 15 % CuO

La fig. V.2 illustre bien que le CA élaboré a une structure très irrégulière, légèrement endommagée et poreuse, ce qui offre un meilleur site pour les applications d'adsorption. L'agrandissement des pores promu par H_2SO_4 est associé à la modification oxydative responsables de la séparation et de la dégradation des couches graphitiques. De plus,

certaines réactions possibles entre le H_2SO_4 et la surface du carbone provoquent la formation de H_2 , CO_2 et CO , ce qui conduit au développement de la porosité de CA [25], et le CA obtenu présente des cavités de différentes dimensions, indiquant une structure poreuse bien développée, ces cavités fournissent des canaux bien appropriés pour la pénétration des molécules de l'AMX dans la structure du carbone, et permettent l'accès à ses méso et micropores où ils peuvent interagir avec la surface fonctionnelle de CA.

L'image du MEB de CuO imprégné dans CA de la figure **V.2.b** révèle la présence d'une proportion plus importante de grains à faible diamètre, comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon de CA seul. Cela est dû probablement aux cassures générées par la carbonisation de CA au cours de la formation de l'oxyde de cuivre. À fort grossissement, démontre que le CuO forme des agglomérats.

La figure **V.2.c** confirme que le CuO a une structure très irrégulière avec une taille des grains petits. À fort grossissement démontré que la distribution des particules de CuO est bien étalé sur la surface de CA.

V.2.2.2. Détermination de la composition chimique par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS)

La détermination de la composition chimique des matériaux élaborés a été réalisée par l'analyse spectroscopie d'énergie dispersive. Les spectres d'énergie obtenus des CA et CA-CuO élaborés sont représentés dans la fig. **V.3**.

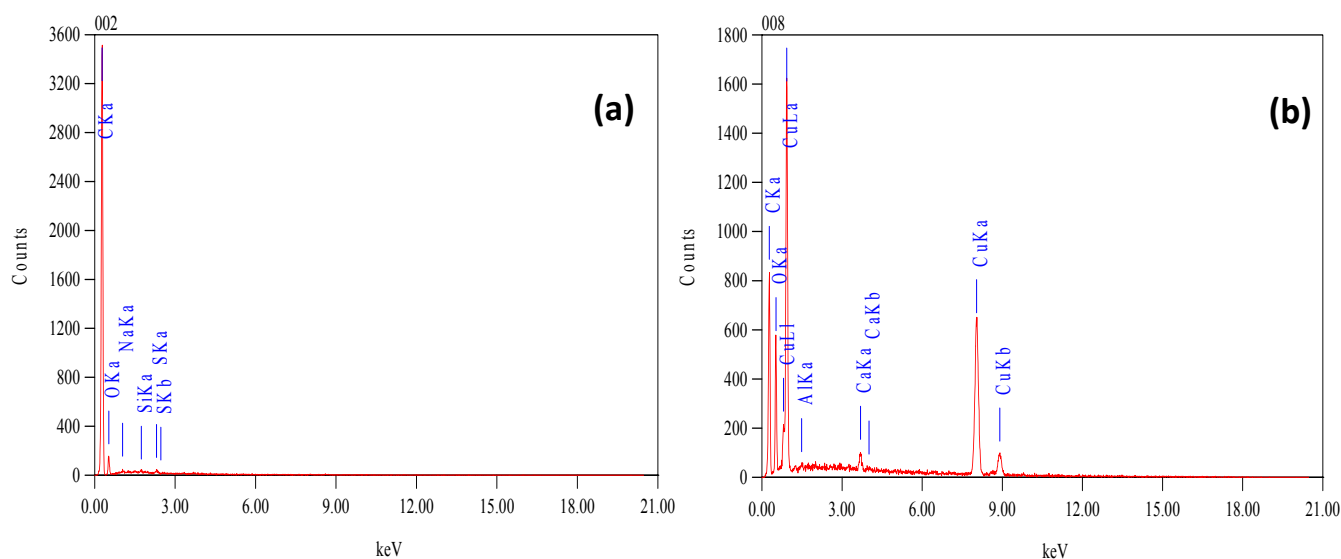


Fig. V.3 : Spectres d'énergie de CA (a) et CA – CuO à 15 % (b).

L'analyse par EDS (fig.V.3) montre bien la présence des principaux éléments essentiels de la charpente (C et O) de CA et (C, Cu et O) pour la CA-CuO. La composition chimique de CA et CA-CuO élaborés est regroupée dans les tableaux V.1 et V.2.

Tableau V.1 : Composition chimique de CA

Éléments	(%) massiques	(%) atomiques
Si	0,16	0,07
S	0,18	0,07
Na	0,21	0,12
O	12,33	9,58
C	87,11	90,16

Tableau V. 2 : Composition chimique de CA-CuO

Eléments	(%) massique	(%) atomique
Al	0,40	0,33
Ca	3,02	1,69
Cu	46,77	16,55
O	25,31	35,57
C	24,50	45,86

V.2.2.3. Taux de cendre

Le résultat trouvé pour l'analyse du taux de cendre de CA est égal à 1,13 %, cette très faible valeur indique que la majeure partie de CA élaboré est composé de la matière organique. Nous pouvons avoir la même constatation d'après les données du tableau V.1.

V.2.2.4. Détermination du pH de charge nulle (PZC)

C'est le pH de la solution qui est en équilibre chimique avec le matériau, et qui correspond à la valeur du pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout

quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le processus d'adsorption. Le résultat de la méthode en batch pour la détermination de pH_{PZC} pour CA est présenté sur le fig. V.4.

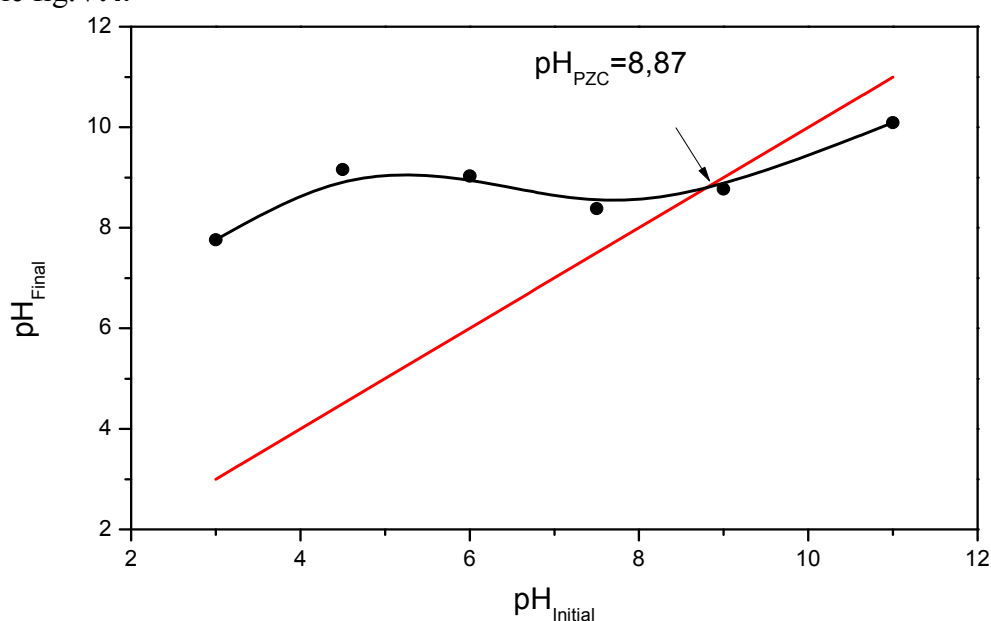


Fig. V.4 : Détermination du pH_{PZC} de CA élaboré

D'après la courbe obtenue, nous remarquons que les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial, alors que dans la plage des pH initiaux de 4,5 à 9, nous constatons une stabilité du pH final et le palier formé peut être attribué au changement de la charge du matériau. La valeur du pH_{PZC} obtenue par cette étude est égale à 8,8. En dessous de ces valeurs, la surface de CA est chargée positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, elle est chargée négativement [14].

V.2.2.5. Estimation de la porosité de CA

✓ Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode présente un double objectif : elle permet d'une part l'étude du rôle joué par l'activation sur l'augmentation du diamètre des pores et d'autre part, c'est un test de contrôle de l'efficacité de CA obtenu. Le résultat de ce test est résumé dans le tableau V.3.

✓ Indice de Bleu de méthylène

Le résultat de l'étude de la macroporosité de CA élaboré en utilisant le bleu de méthylène comme modèle de référence est présenté dans le tableau V.3.

Tableau V. 3 : Estimation de la porosité de CA

Paramètre	Valeur
Taux de cendre (%)	1,13
Indice d'iode (mg/g)	653
Indice de BM (mg/g)	367
Surface spécifique (m ² /g)	1029

La distribution des pores est une propriété importante dans le mécanisme d'adsorption, car l'adsorption de molécules de différentes tailles et de différentes formes est directement liée à la taille des pores des adsorbants, vu les valeurs trouvées de l'indice d'iode et de BM, nous pouvons dire que le CA élaboré est efficace pour traiter à la fois les molécules minérales et organiques. En ce qui concerne la distribution de taille des pores pour le CA et en se basant sur la valeur de l'indice de BM, nous pouvons déduire que le diamètre des pores est dans la plage des mésopores. Il est utile de mentionner qu'une molécule de BM a une surface de 175 \AA^2 [26], et par conséquent, de tels mésopores sont facilement accessibles aux molécules de $d < 2 \text{ nm}$.

En synthèse de cette partie de caractérisation de CA, nous pouvons dire que le matériau obtenu possède un ensemble de paramètres essentiels dans le processus d'adsorption, à savoir la surface spécifique et la structure poreuse hautement développées.

Avant de tester l'efficacité d'adsorption de notre CA en vue de traiter une eau contaminée par l'AMX, nous avons jugé primordiale, comme une étape préalable et essentielle de vérifier l'influence de certains paramètres sur le comportement thermique et chimique de l'AMX afin de mieux comprendre le comportement de système en adsorption et en photocatalyse.

V.3 Comportement de l'amoxicilline en fonction du pH et de la température

V.3.1 stabilité de l'AMX en fonction du pH

L'étude de la stabilité de l'AMX en fonction du pH a été faite en choisissant toute une gamme de pH (milieu acide, basique et neutre) pour une solution de 100 mg/L de AMX en solution aqueuse, les résultats obtenus sont résumés dans la fig.V.5.

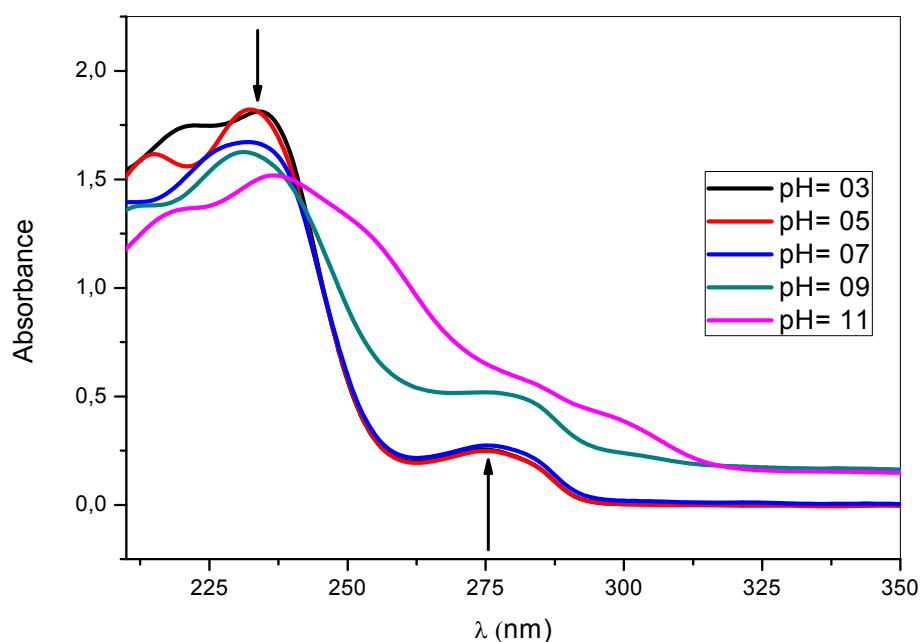


Fig. V.5 : Effet de pH sur la stabilité de l'AMX ($C_0 = 100$ mg/L, durée de 4h et $T = 25$ °C).

D'après la fig. V.5 nous observons que le spectre d'adsorption UV-Visible de l'AMX à pH neutre présente deux bandes, la plus intense correspondante à la transition du cycle benzénique $\pi - \pi^*$ située à 229 nm et une seconde bande moins intense correspondante à la transition $n - \pi^*$, localisée à 272 nm, cela veut dire que l'AMX reste stable dans un milieu neutre, par contre il est légèrement sensible au pH acide. Nous constatons clairement que le pH influe sur le spectre de l'AMX en milieu basique, où il y a une diminution de l'intensité de la bande maximale à 235 nm et la formation d'une autre bande à 275 nm. Cette modification confirme une transformation chimique de la molécule et probablement cela est due à la dégradation de l'AMX en milieu fortement basique [09], Florence et coll. [27], indiquent que l'AMX est très sensible aux réactions de protonation ou de déprotonation en milieu aqueux, en raison de la présence de groupes fonctionnels sur sa structure tels que : carboxyle, amine et phénolique. Bundgaard et coll. [28] ont justifié l'instabilité de l'AMX en solution aqueuse par la dimerisation résultante de l'attaque nucléophile de la fonction carbonyle du cycle bêta-

lactame avec une vitesse initiale de $1,9 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$. Andreozzi et coll. [29] ont rapporté que l'AMX en solution aqueuse subit une hydrolyse avec $K = 1,46 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ en utilisant $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de AMX à pH 5,5.

Il convient de mentionner que la molécule d'AMX possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique $-\text{COOH}$ du cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle $-\text{OH}$ du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame. Elle peut alors exister sous plusieurs formes cationique, zwitterionique et anionique selon la valeur du pH. La Fig.V.6 présente les différentes formes ioniques possibles de l'AMX selon le pH ainsi que les différents pKa. En effet, à des valeurs de pH $< \text{pKa}_1$, la forme cationique de l'AMX donc les groupes AMX seront protonés sous la forme $-\text{COOH}/-\text{NH}_3^+/-\text{OH}$, c'est-à-dire. Forme AMX^+ est prédominante alors qu'à des valeurs de pH comprises entre pKa_1 et pKa_2 ($\text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$) la forme zwitterionique est prédominante le groupe carboxylique sera déprotoné $-\text{COO}^-/-\text{NH}_3^+/-\text{OH}$ (AMX^\pm), alors qu'à des valeurs de pH comprises entre pKa_2 et pKa_3 , les deux groupes carboxyliques et aminés seront déprotonés $-\text{COO}^-/-\text{NH}_2/-\text{OH}$ (AMX^-). Enfin, à $\text{pH} > \text{pKa}_3$ l'hydroxyle phénolique sera également déprotoné $-\text{COO}^-/-\text{NH}_2/-\text{O}^-$ entraînant AMX^{2-} .

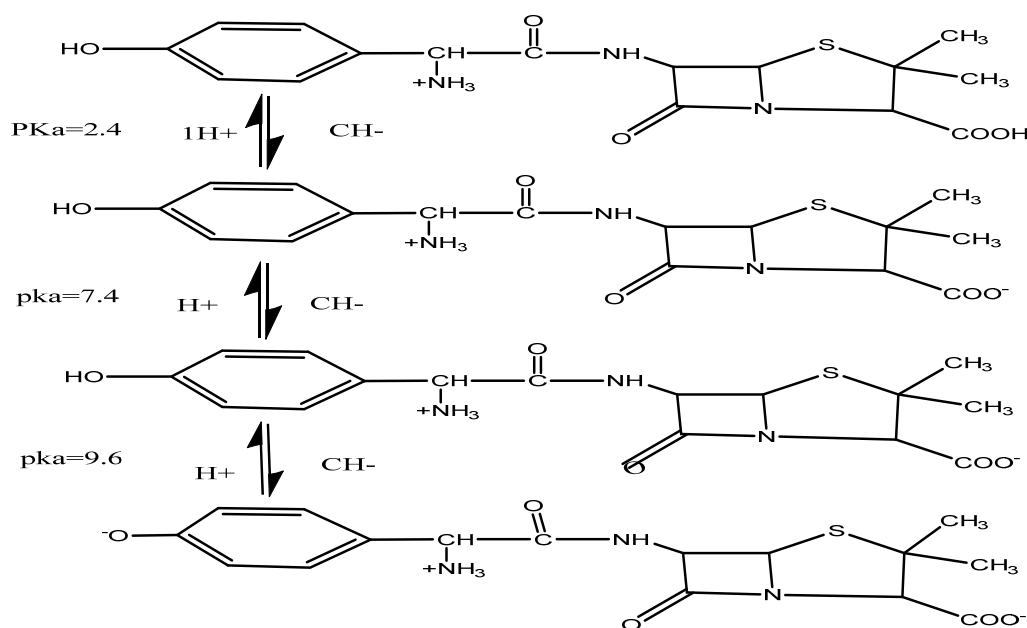


Fig. V.6 : les espèces ioniques prédominantes de l'amoxicilline en fonction du pH [30].

V.3.2 stabilité de l'AMX en fonction de la température

Sachant que la température est un facteur important lors du vieillissement des solutions. L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible d'une solution d'AMX 100 mg/L à un pH libre maintenue pendant 8 heures à différentes températures (10 C °, 20 C °, 30 C ° et 40 °C) ne montre aucun changement dans le spectre UV-visible de ces solutions. Un résultat similaire a été trouvé par Trovo et coll. [31] lors de l'hydrolyse d'une solution à 10 mg/L d'AMX après 5,5 h à un pH de 6,2.

V.4. Étude de l'adsorption d'AMX sur le CA

Après une brève présentation des principales caractéristiques de notre adsorbant et le comportement physico-chimique de l'adsorbat, nous allons exposer les résultats obtenus lors de l'élimination de l'AMX par adsorption sur le CA.

Au cours de ce travail, le taux d'adsorption et de dégradation de l'AMX a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (\text{Éq V.1})$$

Tel que : C_0 représente la concentration initiale d'AMX et C représente la concentration restante d'AMX après l'adsorption ou après la photo-dégradation.

V.4.1. Étude paramétrique

V.4.1.1. Effet du pH sur l'adsorption

L'efficacité du processus d'adsorption à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'optimisation du taux d'adsorption en fonction du pH est indispensable, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 100 mg/L et une masse de CA de 1 g/L, l'acidification du milieu a été réalisée en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0,1 N ou de la soude 0,1 N a été utilisée pour avoir le milieu désiré. Les résultats obtenus sont représentés sur la fig. V.7.

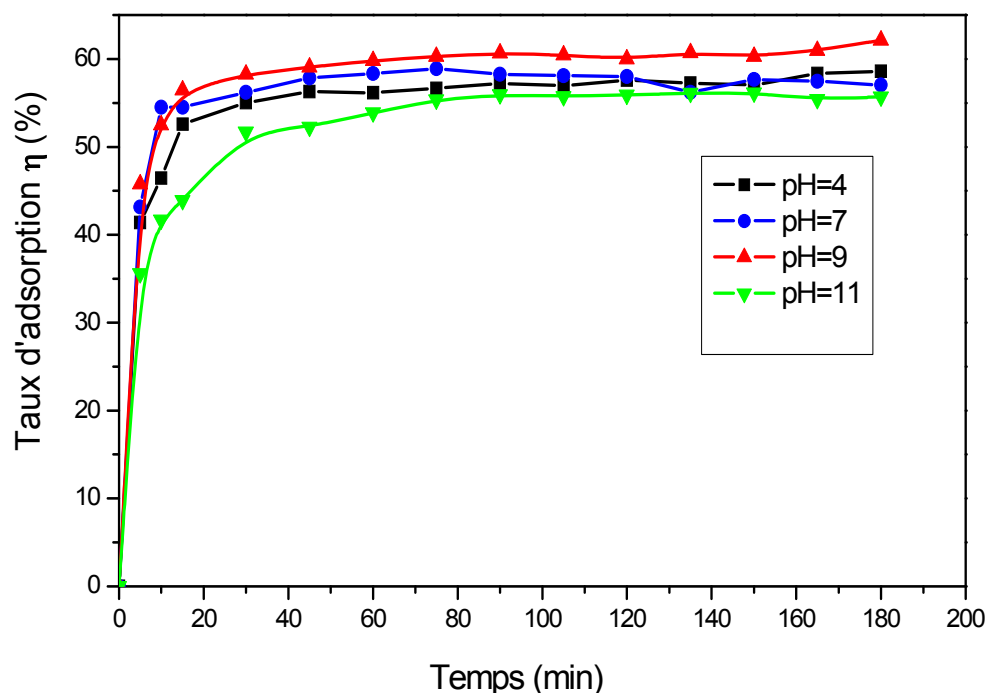


Fig. V.7 : Effet du pH sur l'adsorption de l'AMX sur le CA ($C_0 = 100$ mg/L, vitesse d'agitation = 200 tpm, (S/L) = 1 g/L, pH (4-11 et $T = 25$ °C).

D'après fig. V.7, nous constatons que le meilleur taux d'élimination est observé à pH légèrement basique (pH ~ 9). En effet, et à cette valeur de pH, il y a une interaction des charges entre la surface de l'adsorbant (qui est chargé négativement à cette valeur de pH d'après le PZC) et l'amoxicilline qui se caractérise par la forme zwitterionique (Fig. V.6), donc l'adsorption est partiellement favorable, et probablement la formation des Ponts hydrogène entre d'une part les fonctions NH et CH de l'AMX et d'autre part, la fonction C=O présente majoritairement dans les CA. Un résultat similaire a été trouvé dans la littérature [32]

Pour un pH ~ 11, nous constatons une diminution du taux d'adsorption, cette constatation est expliquée par la génération des forces électrostatique de répulsion entre AMX et le CA qui sont chargés négativement. À la même valeur de pH nous avons obtenu un taux relativement important d'élimination de l'AMX et ceci est dû de l'instabilité de l'AMX en milieu basique (figure V-5).

Nous pouvons dire aussi qu'à un pH acide il y'a une génération des forces électrostatique de répulsion entre AMX et le CA qui sont chargés les deux positivement

et peut-être il y a aussi une compétition entre les ions H^+ et les molécules de AMX pour l'occupation des sites actifs de CA.

V.4.1.2 Effet de la masse du CA

Afin d'examiner l'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption de l'AMX sur le CA, nous avons varié le rapport (S/L) de CA de 0,25 à 2 g/L. Les autres paramètres sont maintenus constants et les résultats trouvés sont regroupés dans la figure V.8.

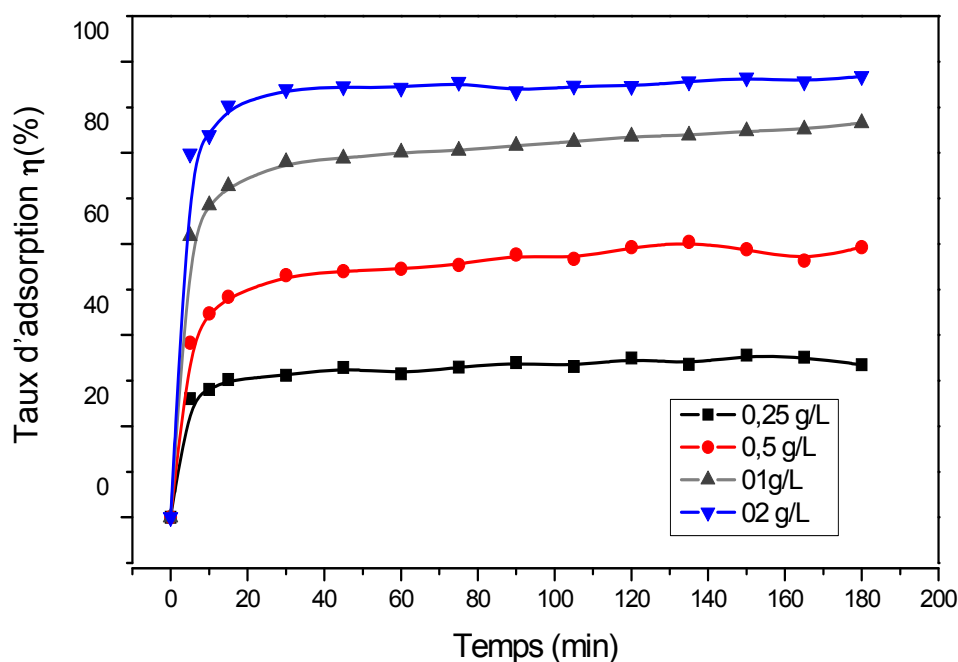


Fig. V.8 : Effet du rapport (S/L) d'adsorbant sur le taux d'adsorption d'AMX ($C_0= 100$ mg/L, pH \sim 9, vitesse d'agitation 200 tpm, [S/L] de CA = 0,25- 2 g/L et $T = 25$ °C).

L'analyse de ces résultats montre que la cinétique d'adsorption de l'AMX se déroule en deux phases. La première phase est rapide au début du processus, cela est dû à la grande disponibilité des sites actifs libres de CA et la deuxième phase devient de plus en plus lente ; le palier peut s'expliquer par le recouvrement de la surface d'échange de CA qui entraîne une difficulté d'accessibilité des molécules de l'AMX aux sites actifs restants. Nous pouvons aussi constater que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min avec un taux d'adsorption de 90,91 % pour un rapport (S/L) de 2 g/L en CA. Nous observons également une augmentation de l'efficacité de l'adsorption lorsque la masse de l'adsorbant augmente, elle est

augmentée de 35,12 % pour un rapport (S/L) de 0,25 g/L du CA jusqu'au 96,85 % pour une concentration de 2 g/L. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation du rapport (S/L) de l'adsorbant augmente la surface d'échange et donc le nombre des sites disponibles à l'adsorption.

V.4.1.3. Effet de la concentration initiale C_0

Pour étudier l'influence de la concentration de l'adsorbat (C_0) sur le phénomène d'adsorption, une série d'expériences ont été menées par la mise en contact d'un rapport (S/L) de 1 g/L à la température de 25 °C et au pH ~9 en utilisant une gamme de concentration C_0 variant dans le domaine (25 à 200 mg/L). Les résultats de l'effet de C_0 sont présentés dans la fig. V.9.

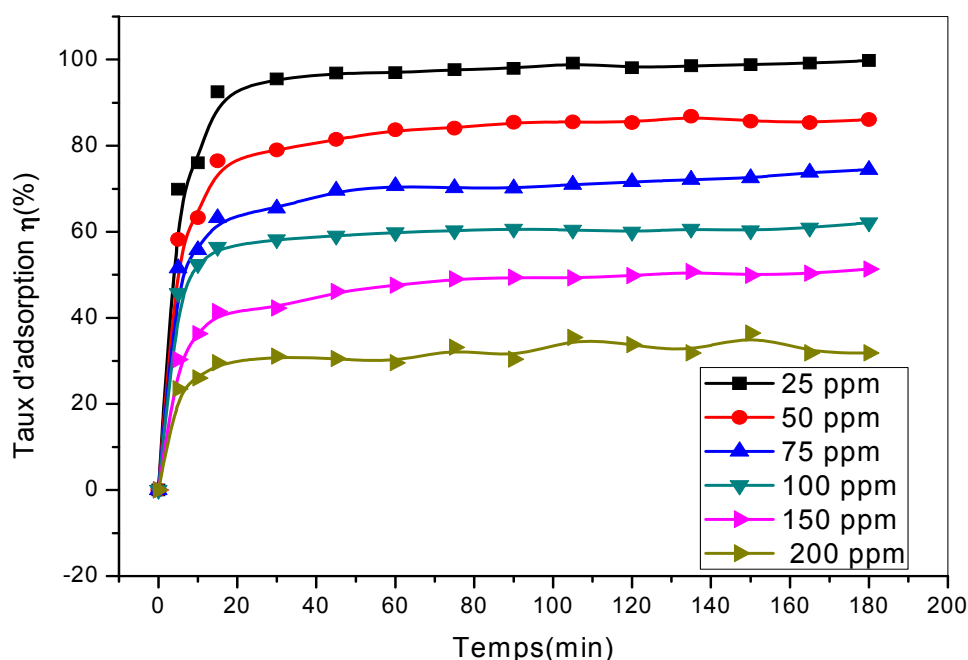


Fig. V.9 : Effet de la concentration initiale (C_0) sur le taux d'adsorption d'AMX ($C_0 = 25$ - 200 mg/L, pH ~9, vitesse d'agitation = 200 tpm, [S/L] = 1 g/L et T = 25 °C).

Nous remarquons que le taux d'adsorption de l'AMX sur le CA est diminué avec l'augmentation de la concentration initiale en AMX, cela signifie que la saturation des pores de CA, donc le CA atteint sa saturation complète. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration C_0 augmente plus les molécules de AMX ont une tendance à former des agglomérats, ce qui génère un encombrement stérique et entraîne une difficulté de pénétration des molécules de AMX au site actif de CA et aussi

la génération d'un gradient de concentration en AMX qu'est plus élevé à la surface de l'adsorbant qu'en solution ; donc la désorption devient plus importante.

V.4.1.4. Effet de la température sur l'adsorption d'AMX

Pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption de l'AMX sur le CA sous l'effet de la température, nous avons réalisé une série d'expériences à des températures comprises entre 20 et 45 °C en maintenant les autres paramètres constants : ($C_o = 100$ mg/L, $S/L = 1$ g/L ; $pH \sim 9$). La fig. V.10 représente l'effet de la température sur le taux d'adsorption de l'AMX sur le CA.

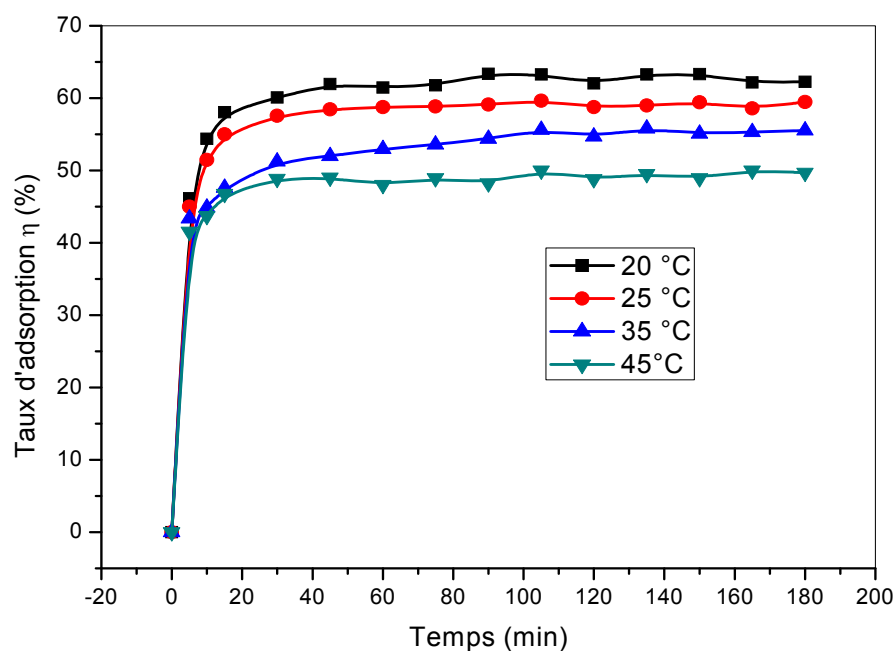


Fig. V.10 : Effet de la Température sur le taux d'adsorption d'AMX ($C_o = 100$ mg/L, $pH \sim 9$, vitesse d'agitation = 200 tpm, $[S/L] = 1$ g/L et $T = 20-45$ °C).

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'AMX sur la CA est un processus exothermique. En effet, lorsque la température de l'expérience augmente de 20 à 45 °C, le taux d'adsorption diminue. Ces résultats peuvent être expliqués par la diminution de la viscosité de la solution et par conséquent l'augmentation relative de la mobilité des molécules d'AMX en solution, donc si la température augmente, les molécules d'AMX ont une tendance à s'échapper de la phase solide vers la phase liquide plus facilement [33-34].

À l'issue de cette étude de criblage des paramètres d'adsorption, nous pouvons conclure que l'adsorption de l'AMX est principalement influencée par le pH du milieu. L'application des conditions opératoires optimales nous a permis d'obtenir les résultats traduits dans la fig. V.11.

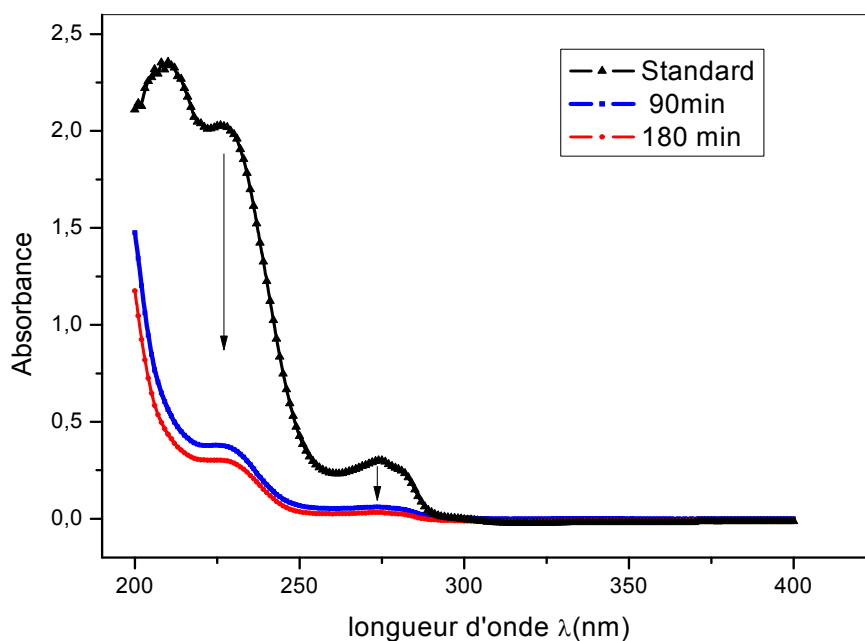


Fig. V.11 : Adsorption de l'AMX en fonction de temps par le CA ($C_0 = 100$ mg/L, pH ~ 9 , Temps de contact = 3h, vitesse d'agitation = 200 tpm, $[S/L] = 1$ g/L et $T = 25$ °C).

D'après la fig. V.11, nous pouvons conclure que le CA élaboré a un potentiel élevé pour traiter les effluents aqueux contaminés par l'Amoxicilline.

V.4.2. Les isothermes d'adsorption

V.4.2.1 Étude de l'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités d'adsorption maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec les différentes concentrations initiales en AMX et à différentes températures pour un temps de contact de 3 heures, température de 25 °C, $S/L = 1$ g/L et à pH ~ 9 .

La représentation graphique de q_e en fonction de C_e à différentes température est illustrée dans la Fig. V.12.

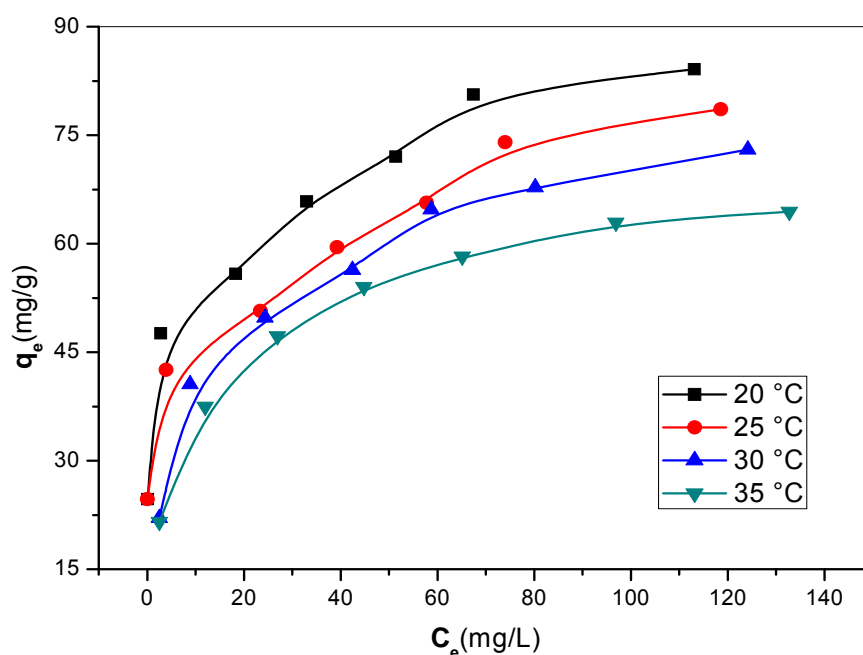


Fig.V.12 : Isotherme d'équilibre pour l'adsorption d'AMX en fonction de temps ($C_0= 25-200$ mg/L, pH [9, Temps de contact = 3h, vitesse d'agitation = 200 tpm, (S/L) = 1 g/L et T = 20-35].

D'après la fig.V.12, nous remarquons que l'allure des isothermes d'adsorption de l'AMX sur le CA est similaire : la quantité adsorbée augmente rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre l'équilibre correspondant à une saturation des sites d'adsorption. L'isotherme obtenue est probablement de type **L** d'après la classification de Giles, ce qui montre que le processus d'adsorption de ces molécules pourrait se produire en monocouches [35].

V.4.2.2. Application des modèles d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, à savoir les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbé. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich, Timkin et

Elovich. L'étude de ces modèles théoriques a été réalisée à de différentes valeurs de température [20 °C et 35 °C].

L'étude de ces isothermes nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de son coefficient de corrélation R^2 [plus proche de 1] et par la valeur de la quantité d'adsorption maximale obtenue à partir de chaque modèle et celle obtenue expérimentalement qui soient les plus proches.

a) *Application du modèle de Freundlich*

Ce modèle est couramment utilisé pour décrire les caractéristiques d'adsorption pour une surface hétérogène [36], l'application de ce modèle permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n_F à partir des droites représentant le $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, le tracé de ce dernier donnera comme tangente $[1/n]$ et comme ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau V.4 et la présentation graphique est illustrée dans la fig.V.13)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (\text{Éq V.2})$$

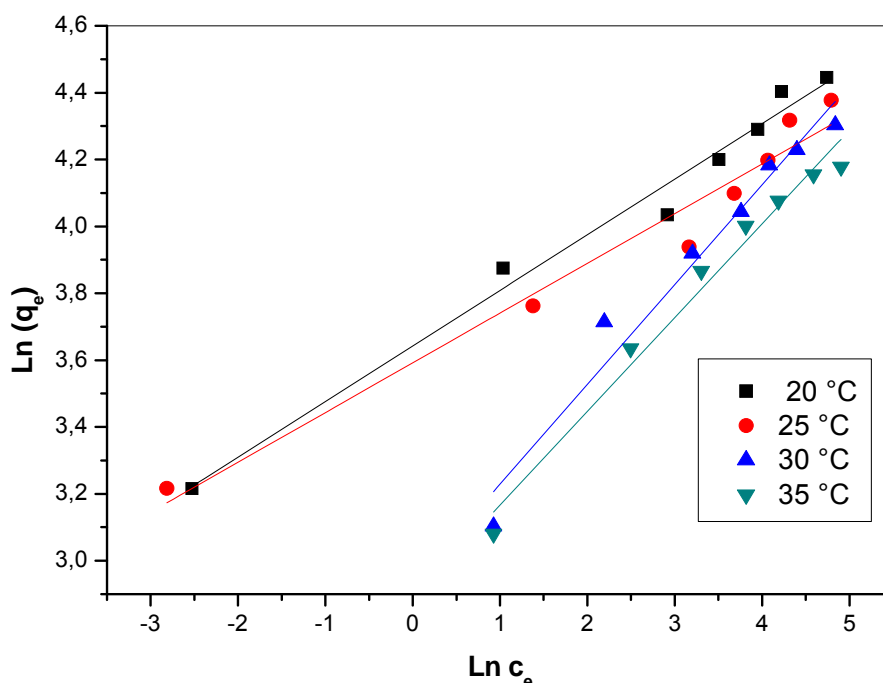


Fig.V.13 : Isotherme d'adsorption du modèle de Freundlich ? $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (pH ~9, [S/L] = 1 g/L, C_0 = 25 à 200 mg/L, T=20 à 35 °C).

b) Application du modèle de Langmuir

La représentation graphique du modèle linéaire de Langmuir est donnée dans (Éq.V.3), le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e est illustré par la fig. V.14. Ce tracé permet d'obtenir une droite de pente $(1/q_m)$, et $(1/q_m b)$ comme ordonnée à l'origine. À partir des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés, nous pouvons calculer les valeurs b et q_m . Les constantes de Langmuir sont récapitulées dans le tableau V.4.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m b} \quad (\text{Éq V.3})$$

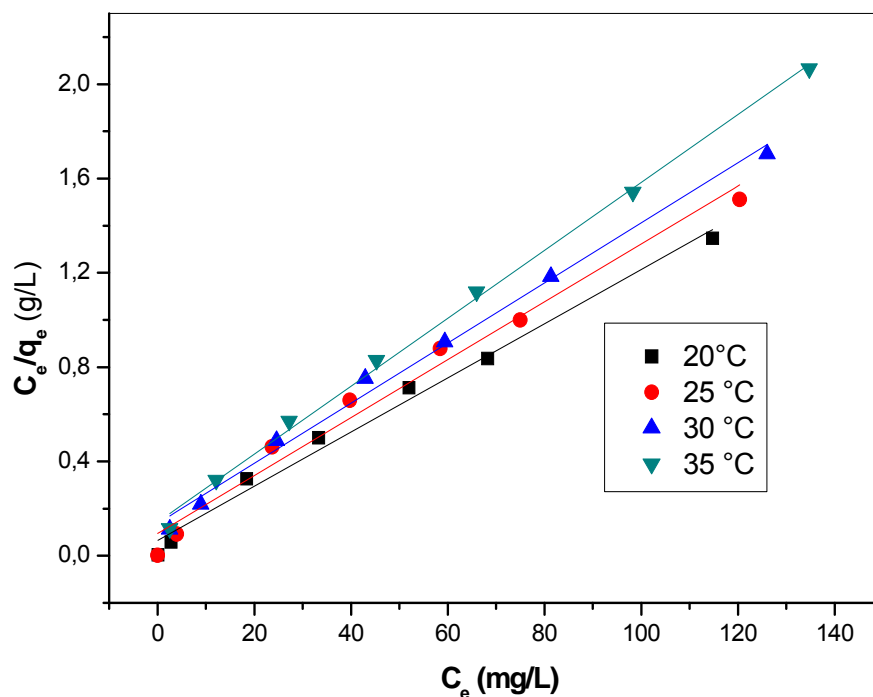


Fig. V.14 : Isotherme d'adsorption du modèle de Langmuir, C_e/Q_e en fonction de C_e (pH ~9, [S/L] = 1 g/L, C_o = 25 à 200 mg/L, T= 20 à 35 °C).

c) Application du modèle d'Elovich

L'application du modèle d'Elovich s'écrit :

$$\frac{Q_e}{q_m} = \mathbf{KE} \times \mathbf{Ce} \times \exp\left(\frac{Q_e}{q_m}\right) \quad (\text{Éq V.4})$$

La présentation graphique de $\ln Q_e/C_e$ en fonction de Q_e des différentes températures est illustrée par la fig.V.15 et permet de déterminer les valeurs des constantes K_E et q_m à partir des droites obtenus à partir de ce tracé. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau V.4.

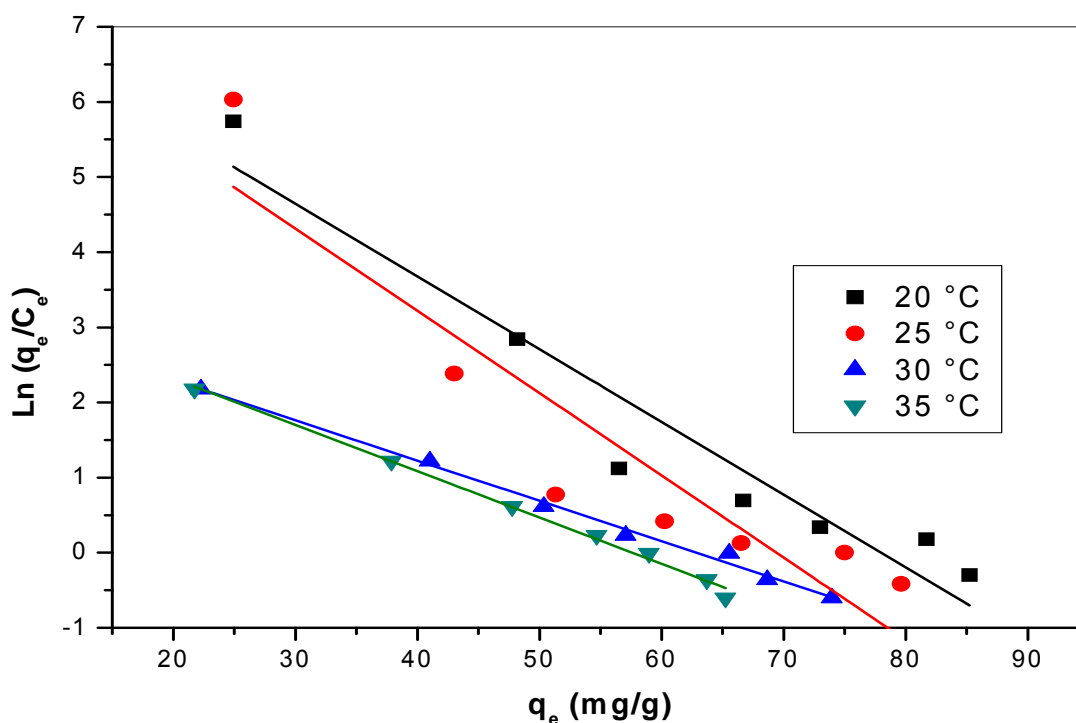


Fig. V.15 : Isotherme d'adsorption du modèle d'Elovich, $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de Q_e (pH ~9 [S/L] = 1 g/L, C_o = 25 à 200 mg/L, T=20 à 35 °C).

d) Application du modèle de Timkin

Cette isotherme contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbé.

L'application du modèle de **Timkin** s'écrit :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln k_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{Éq V.5})$$

La présentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ de différentes températures est illustrée par la fig. V.16 et permet de déterminer les valeurs des constantes K_T et B_T .

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau V.4

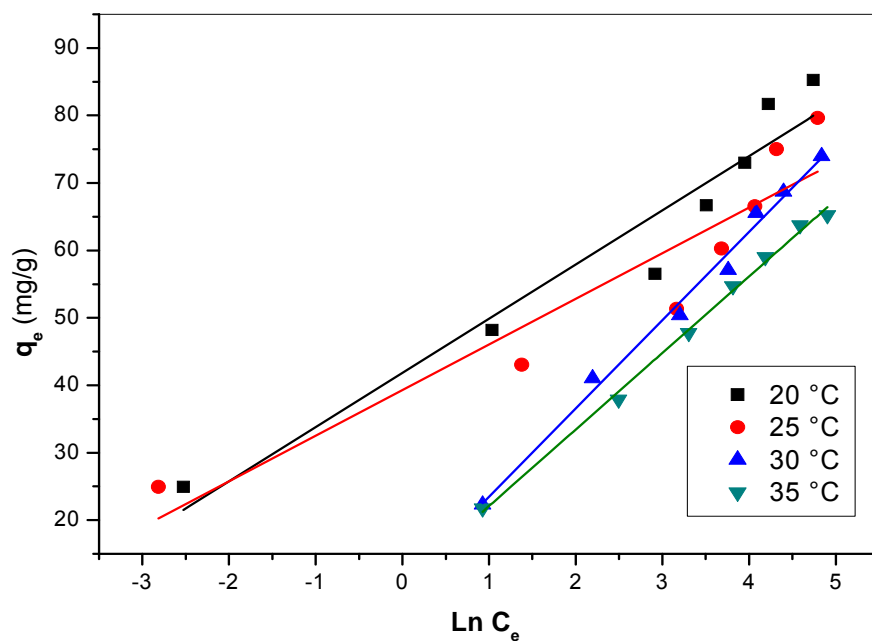


Fig. V.16 : Isotherme d'adsorption du modèle de Timkin ; q_e en fonction de $\ln C_e$

(pH ~9, [S/L] = 1 g/L, C₀ = 25 à 200 mg/L, T = 20 à 35 °C).

Tableau V.4 : principaux paramètres caractérisant les quatre modèles d'adsorption de l'AMX sur le CA.

Équation Température	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin			Paramètres d'Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F	n_F	R^2	b_T (J/mol)	K_T (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K_E	R^2
T=20°C	87,032	0,176	0,986	38,182	6,013	0,981	8,039	181,791	0,925	10,331	183,75	0,914
T=25°C	81,433	0,131	0,977	36,307	6,724	0,959	6,766	332,11	0,856	9,134	218,66	0,831
T=30°C	78,431	0,093	0,992	18,753	3,353	0,959	13,082	2,214	0,989	18,656	1,559	0,992
T=35°C	69,396	0,101	0,996	17,929	3,568	0,975	11,347	2,577	0,995	16,225	2,146	0,994

L'examen des résultats obtenus (tableau V.4) montre que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des isothermes d'adsorption de Langmuir (0,99) sont supérieures à celles de Freundlich, d'Elovich et de Temkin. Donc ce modèle est le plus crédible et il décrit mieux nos résultats expérimentaux. Ceci implique que ce modèle représente mieux le processus d'adsorption.

Nous remarquons également que les capacités d'adsorption calculées théoriquement ($q_{max}= 87,032$ mg/g) par le modèle de Langmuir sont mieux corrélées avec la valeur trouvée expérimentalement ($q_{max}=79, 64$ mg/g)(Fig.V.12)

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption en monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques [35].

Pour les autres modèles nous pouvant confirmer qu'il s'agit d'une adsorption physique à l'instar du modèle de Timkin, la faible valeur trouvée de $B_T = 11,347$ J/mol (B_T caractérise la chaleur de l'adsorption) avec une importante corrélation $R^2 = 0,99$. Cette constatation, se manifeste aussi dans les faibles valeurs de n_F dans le modèle de Freundlich ; d'après HALSEY (1952) n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption [37]. Pour le modèle de Freundlich, et à la lumière des valeurs décroissantes de K_F en fonction de température (K_F est un indicateur approximatif de la capacité d'adsorption) nous pouvons aussi confirmer que le processus d'adsorption est endothermique et favorable, cette dernière est déduite aussi par la valeur de n (si n est compris entre 1 et 10, cela indique que le processus d'adsorption est favorable [38]

Et enfin pour confirmer que le modèle de Langmuir s'adapte bien à nos résultats expérimentaux, nous avons calculé le facteur adimensionnel (R_L) qui se présente sous la forme :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Éq V. 6})$$

Le facteur R_L est défini sous le nom de facteur de séparation dans lequel b est la constante de Langmuir (L/mg) et C_0 la concentration initiale AMX (100 mg/L). La valeur R_L indique la nature du processus d'adsorption :

- Défavorable pour $R_L > 1$.
- Favorable pour $0 < R_L < 1$
- Linéaire $R_L = 1$
- Irréversible $R_L = 0$

Tableau V.5 : facteur adimensionnel R_L de l'adsorption de l'AMX sur le CA.

Facteur adimensionnel (R_L)			
Température	T= 25	T= 30	T= 35
Valeur de R_L	0,071164	0,097069	0,090017

Les valeurs de R_L pour l'adsorption de l'AMX par le CA sont inférieures à 1, indiquent que le processus d'adsorption est favorable.

V.4.3. les cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption de l'AMX à différentes concentrations initiales et à différentes températures sur le CA sont représentées sur les figures V.17 et V.18.

D'après les courbes de ces figures, nous constatons que les cinétiques d'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations et à différentes températures se déroulent en deux phases :

- Une première phase rapide : c'est une adsorption sur la surface extérieure de CA.
- Une deuxième phase, beaucoup plus lente : c'est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur des pores de CA.

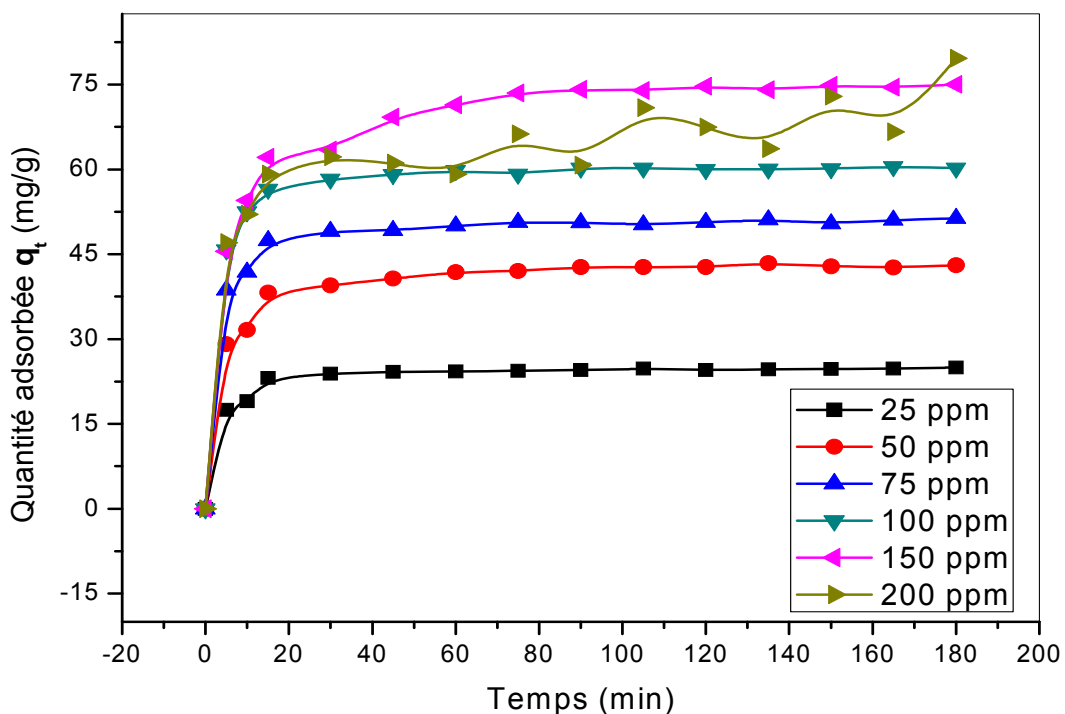


Fig. V.17 : Évolution de la quantité adsorbée de l'AMX sur le CA en fonction du temps à différentes concentrations initiales.

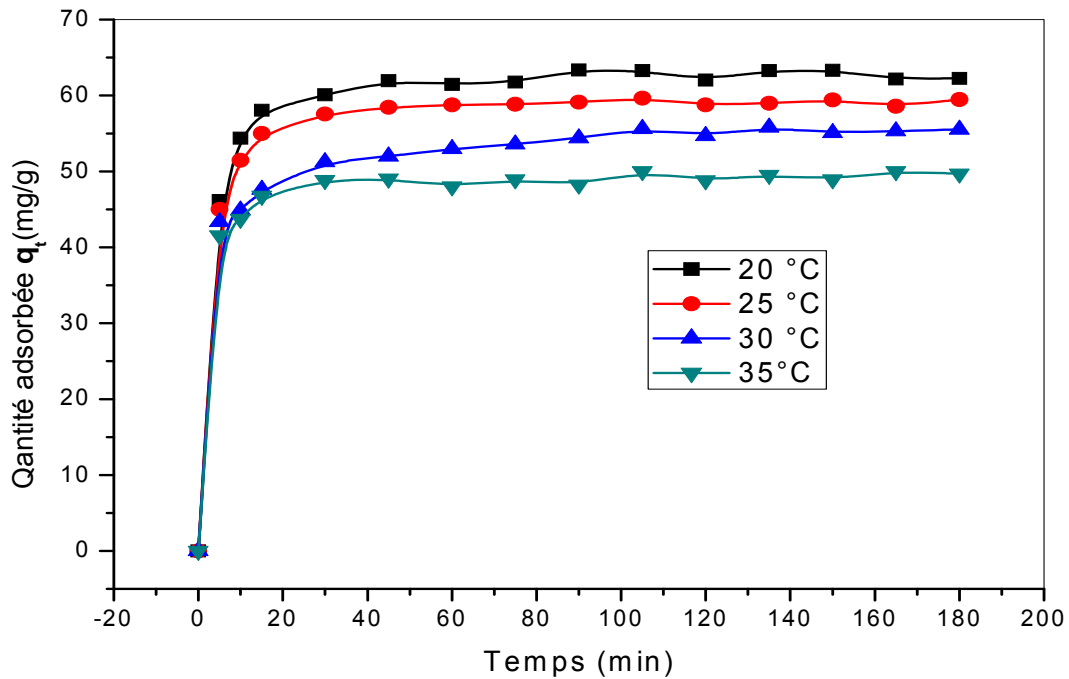


Fig. V.18 Évolution de la quantité adsorbée de l'AMX sur le CA en fonction du temps à différentes températures.

Pour bien expliquer le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons modélisé la cinétique d'adsorption à différentes concentrations et à différentes températures par le biais de deux modèles, pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre.

V.4.3. 1. Modèle du pseudo premier ordre

À partir de la représentation graphique de la variation de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Éq.V.7) illustrée sur les figures V-19 et V.20, nous pouvons déterminer K_1 et q_e (cal) à différentes concentrations initiales et à différentes températures.

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \left(\frac{K}{2.303}\right)t \quad (\text{Éq V.7})$$

Avec q_e et q (mg/g) respectivement la quantité de l'adsorbé à l'équilibre à un temps t' , et k_1 (min^{-1}) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps à différente température pour l'AMX donne une forme linéaire

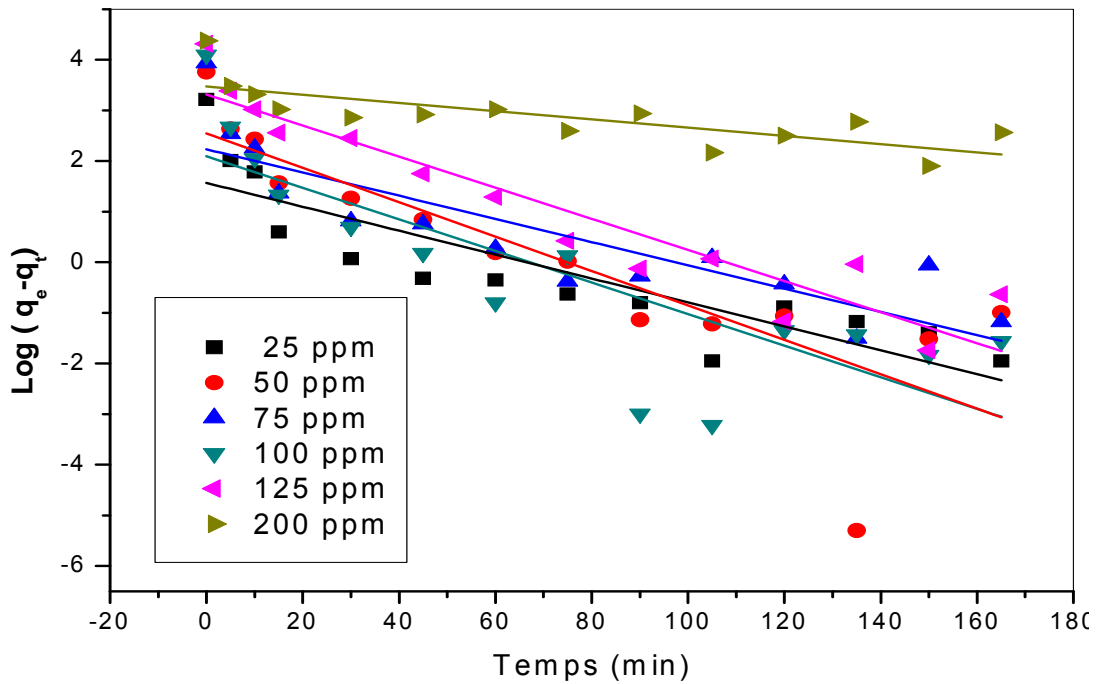


Fig. V.19 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations.

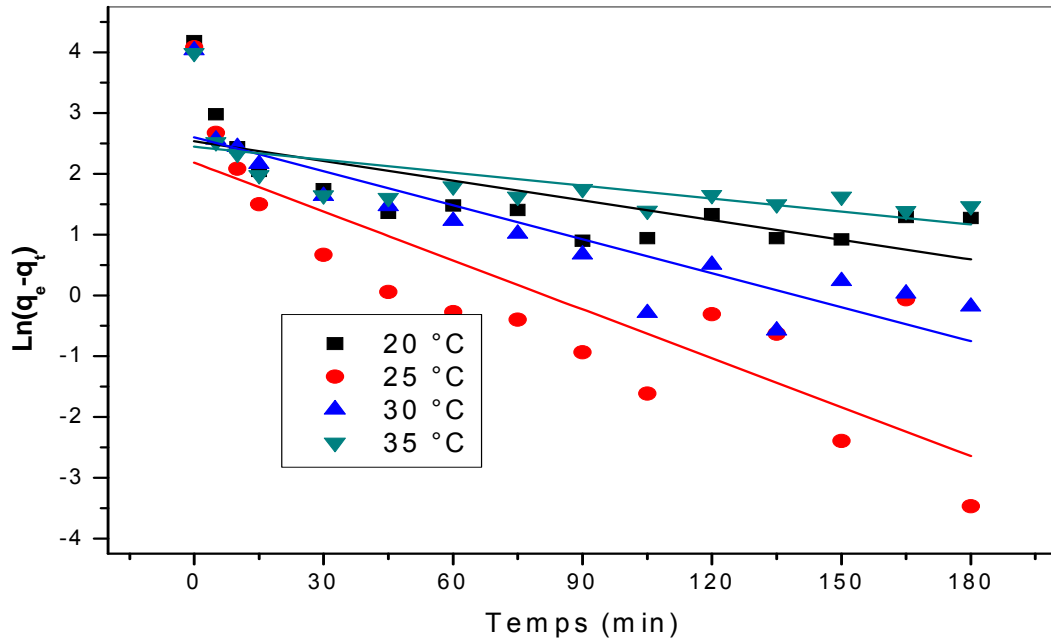


Fig. V.20 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes températures.

V.4.3. 2. Modèle du pseudo deuxième ordre

À partir de la représentation graphique de la variation de t/q_t en fonction du temps (Éq. V.8) illustrée sur les figures V.21 et V.22, nous pouvons déterminer K_2 et q_e (cal) à différentes concentrations initiales et différentes températures.

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

$$\frac{dq}{dt} = K_2(qe - q)^2 \quad (\text{Éq. V.8})$$

Avec k_2 (mg/g.min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \quad (\text{Éq. V.9})$$

La constante k_2 peut être déterminée à partir de la pente de la droite en fonction du temps (fig. V.21).

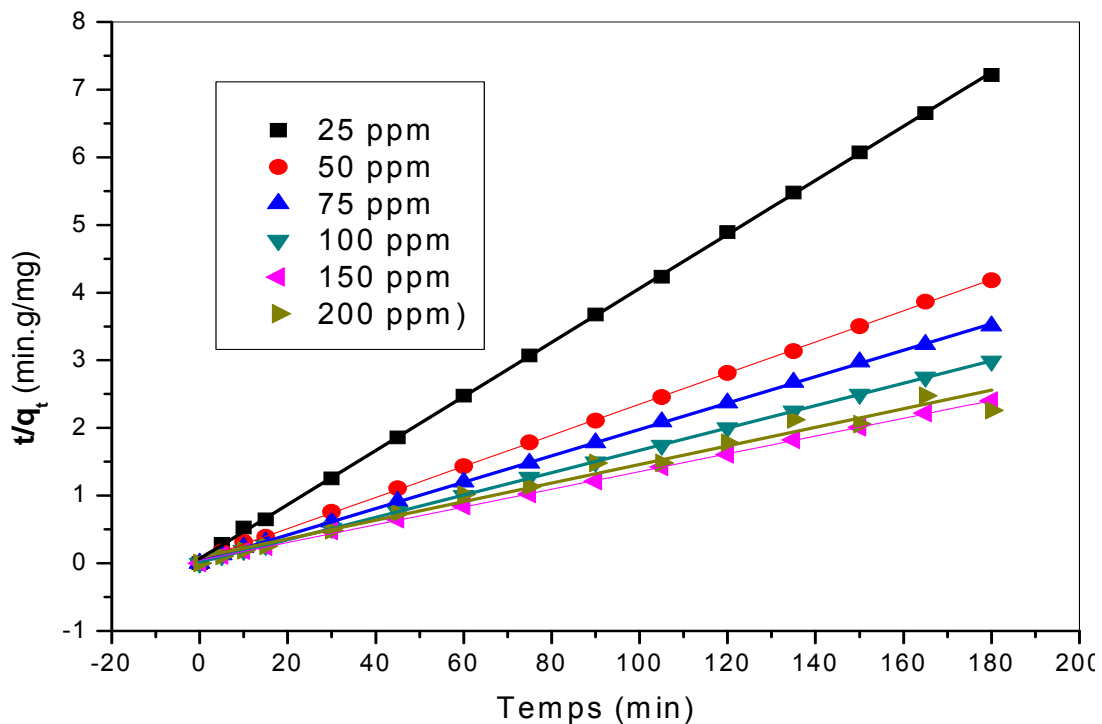


Fig. V.21 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations initiales.

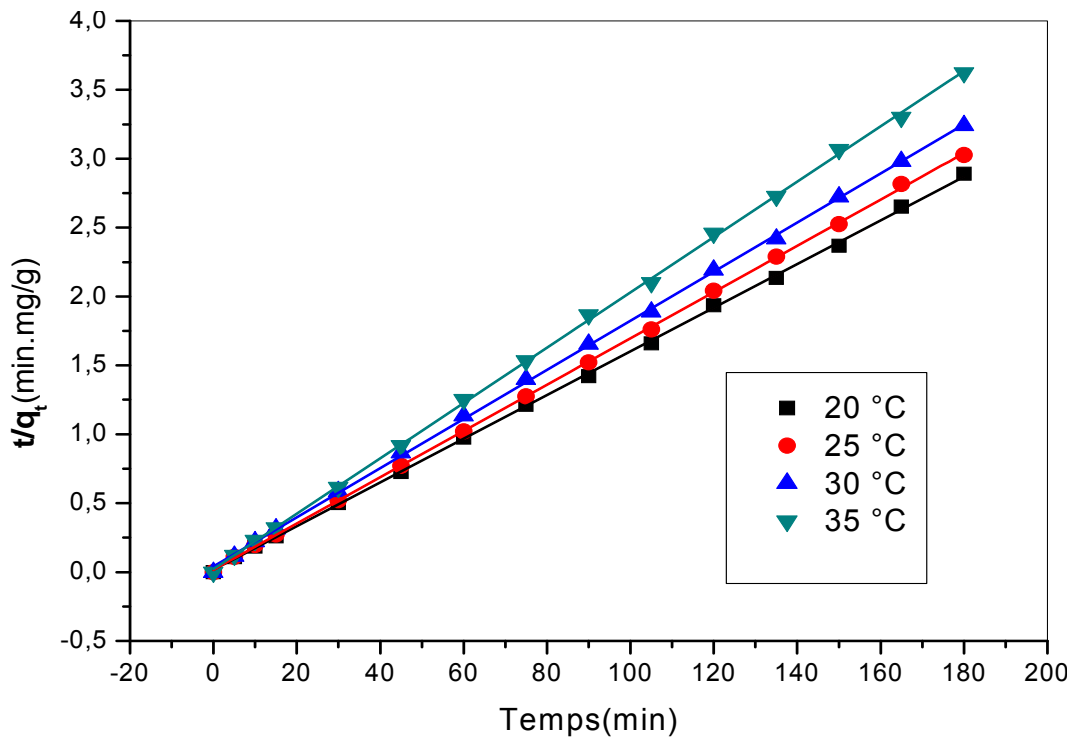


Fig. V.22 : Application du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de l'AMX sur le CA à différentes concentrations et températures.

Le tableau **V.6** regroupe les valeurs des constantes de vitesses k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), les quantités adsorbées expérimentales q_e (exp) et calculées q_e (cal) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) correspondant aux deux modèles cinétiques pseudo premier et pseudo deuxième ordre pour les CA étudiés.

D'après les résultats obtenus (indiqués sur les tableaux **V.6**), nous constatons que le modèle de pseudo deuxième ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de l'AMX sur le CA et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,97$). De même, nous remarquons que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches à celles déterminées expérimentalement ; ce qui confirme encore que la cinétique d'adsorption du AMX par le CA est de pseudo second ordre.

Tableau V.6 : Constantes cinétiques d'adsorption de l'AMX pour les deux modèles.

	q_e (exp) (mg/g)	pseudo premier ordre			pseudo deuxième ordre			
		q_e (cal) (mg/g)	k_1 (10^2) (min^{-1})	R^2	q_e (cal) (mg/g)	$k_2 \times (10^2)$ (g/mg min)	R^2	
C_0 (mg/L)								
25	24,94	4,803	2,363	0,741	43,516	1,007	0,9997	
50	43,04	12,753	3,398	0,699	51,282	1,346	0,9998	
100	0,26	8,123	3,119	0,654	76,277	0,388	0,9995	
150	75, 01	27,578	3,073	0,884	72,886	0,214	0,9788	
200	79,64	32,171	0,811	0,559	25,037	2, 344	0,9998	
T ($^{\circ}\text{C}$)								
20	65,83	12,624	1,097	0,4922	63,091	1,517	0,9997	
25	59,51	8,891	2,684	0,6954	59,520	1,759	0,9998	
30	56,36	13,514	1,865	0,7849	56,085	1,881	0,9997	
35	54,01	11,552	0,711	0,3859	49,801	1,851	0,9997	

Nous remarquons également une diminution de la constante de vitesse k_2 avec l'augmentation de la concentration initiale de l'AMX dans la gamme de 25-150 mg/L, ceci peut être expliqué par les interactions soluté-soluté, créant un encombrement stérique. Pour le cas de $C_0=200$ mg/L la constante K_2 devient plus importante, ceci peut être expliqué par une faible interaction entre les molécules de soluté due à la lenteur de mobilité des molécules d'AMX. Par ailleurs, nous observons aussi une augmentation de la constante de vitesse k_2 en fonction de la température qui indiquerait une augmentation des interactions entre les molécules de l'AMX. Ces résultats confirment ce que nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique c'est-à-dire la température a un effet négatif sur l'adsorption.

La bonne adaptation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second ordre suggère que la rétention de l'AMX sur le CA est en majeure partie imputable à la chimisorption. En effet, Ho et McKay indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des molécules organiques sur des adsorbants sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo deuxième ordre, selon lesquelles les molécules interagissent avec les différents groupements fonctionnels à la surface des matériaux [39-40].

V.4.4. Modèle de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit dépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces inter particulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intra particulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du soluté. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption [07].

Dans le but de sélectionner le ou les modèles les mieux adaptés aux mécanismes de diffusion intervenant dans l'adsorption, nous avons examiné les modèles de la diffusion externe et celui de la diffusion intra particulaire.

V.4.4.1. Diffusion externe

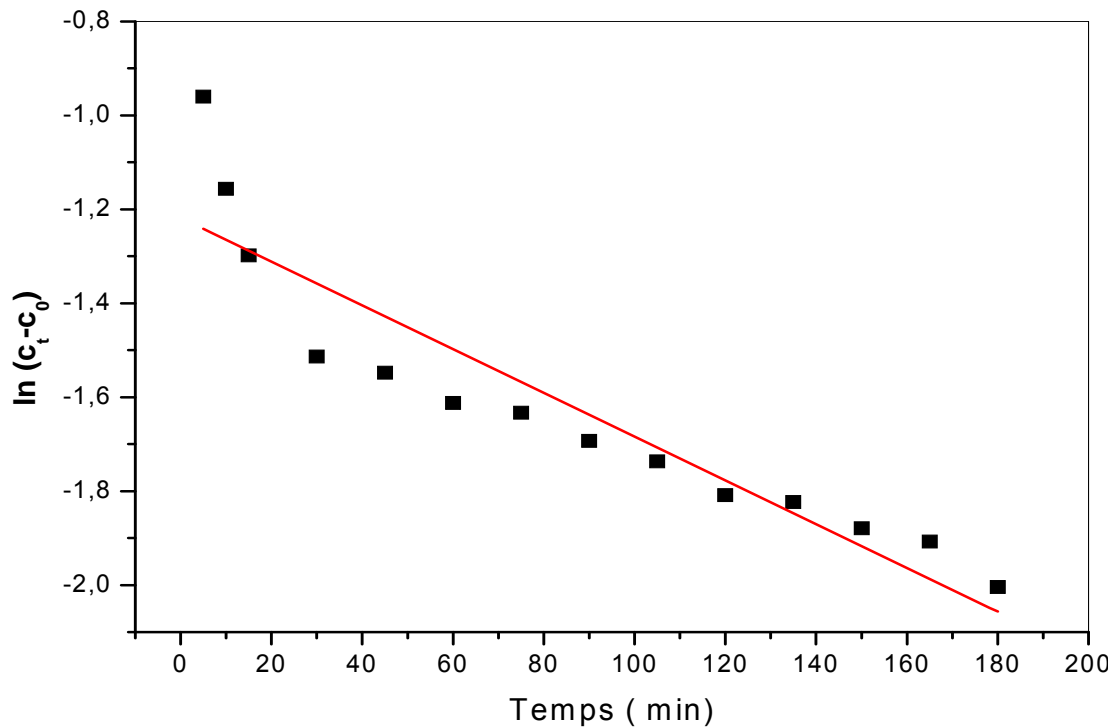


Fig.V.23 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de l'AMX sur le CA ($C_0 = 100$ mg/L, $(S/L) = 1$ g/L, $T = 25$ °C, vitesse d'agitation 200 tpm, pH ~9).

Tableau V.7 : Les coefficients de diffusion externe et les coefficients de corrélation (R^2) de l'adsorption

paramètre	CA	
	$k_f \times 10^8$ (cm/s)	R^2
Valeur	13,592	0,84814

V.4.4.2. Intra particulaire

a) Constante de vitesse

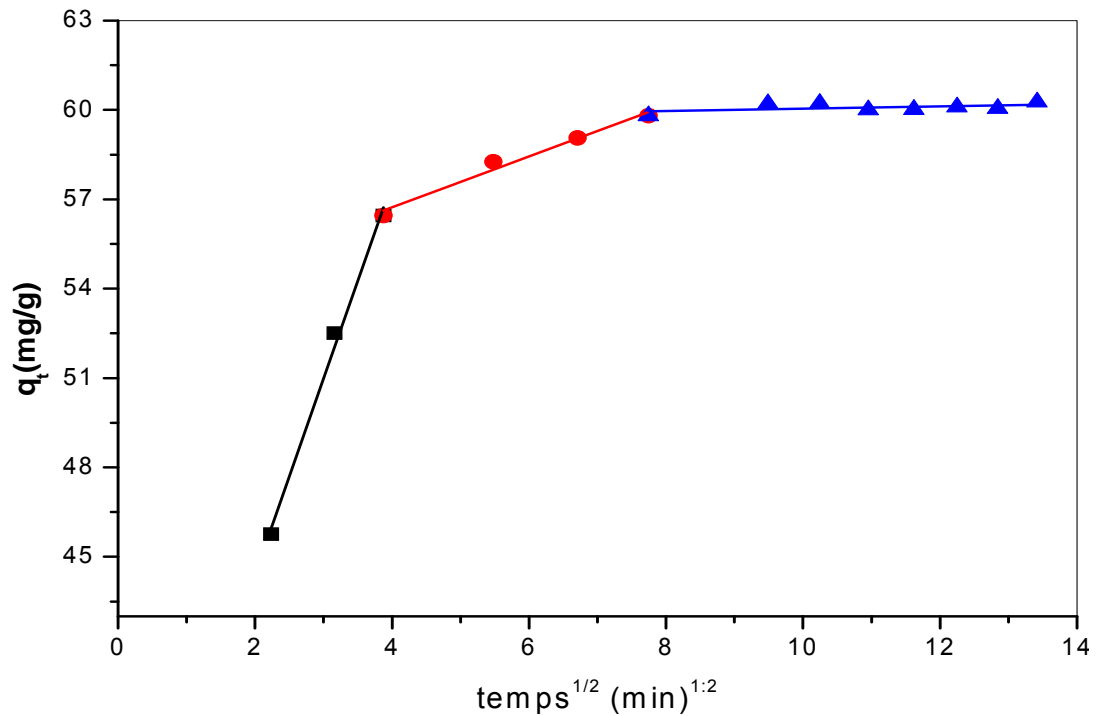


Fig.V.24 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption de l'AMX sur le CA ($C_0 = 100$ mg/L, $(S/L) = 1$ g/L, $T = 25$ °C, vitesse d'agitation 200 tpm, pH ~9).

Tableau V.8 : Valeur de constante de vitesse de diffusion intra particulaire et de coefficient de corrélation (R^2) pour l'adsorption de l'AMX sur le CA

paramètre	CA	
	k_{int} (mg/g min ^{0,5})	R^2
Valeur	0,855	0,973

b) Coefficient de diffusion

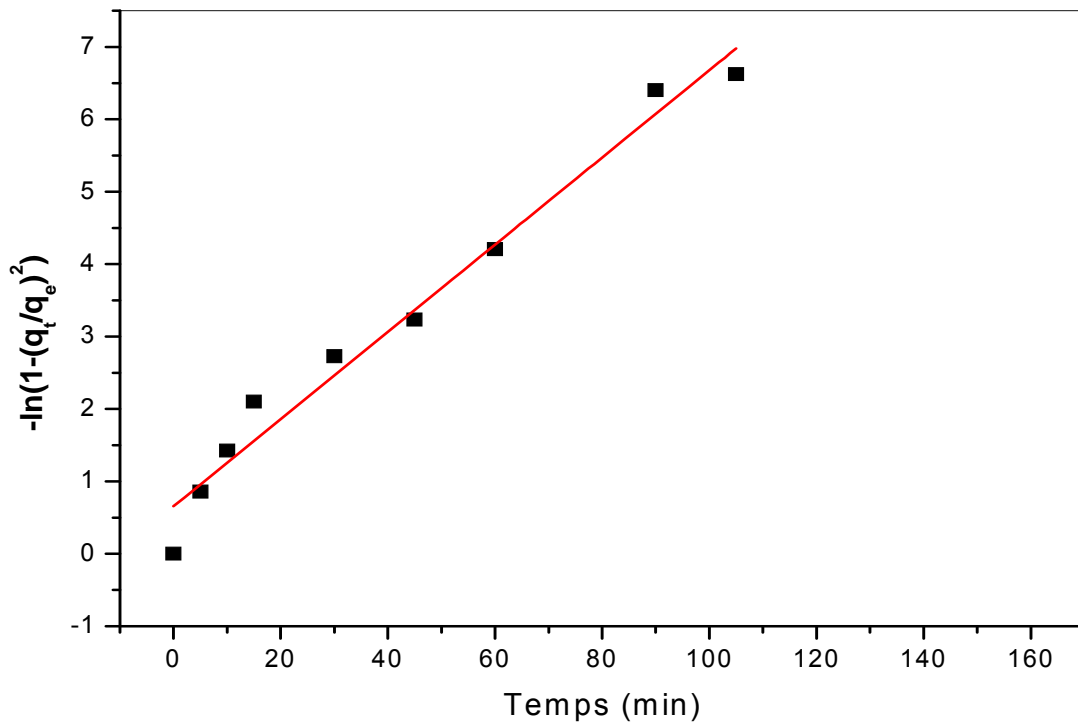


Fig. V.24 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire de l'adsorption de l'AMX sur le CA ($C_0 = 100$ mg/L, $[S/L] = 1$ g/L, $T = 25$ °C, vitesse d'agitation 200 tpm, pH [9]).

Tableau V.9 : Le coefficient de diffusion intra particulaire et le coefficient de corrélation de l'adsorption de l'AMX sur le CA

paramètre	CA	
	$D_i \times 10^8$ [cm ² /s]	R^2
Valeur	1,868	0,971

D'après les résultats obtenus [tableau. V.8 et V.9], nous remarquons que le coefficient de diffusion intra particulaire est inférieur à ceux du coefficient de diffusion externe. Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est contrôlée principalement par la diffusion intra particulaire

Le calcul du nombre de Biot permet de déterminer le mécanisme diffusionnel limitant. Si ce nombre est supérieur à 100, la résistance due au transfert de matière externe est négligeable devant celle due au transfert interne. Nous pouvons parler alors de transfert de matière contrôlé par ce dernier. En revanche, si ce nombre est inférieur à 100, la résistance due au transfert de matière externe devient une étape limitante [41].

Le nombre adimensionnel de Biot [B_i] est donné par la formule suivante :

$$B_i = \frac{k_f \times d_p}{D_i} \quad \text{Éq [V. 10]}$$

Où k_f , D_i et d_p désignent respectivement le coefficient de diffusion externe, le coefficient de diffusion intra particulaire le diamètre des particules.

Les coefficients de diffusion intra particulaire, les coefficients de diffusion externe et les nombres de Biots pour l'adsorption de l'AMX sur le CA sont regroupés dans le tableau II-6.

Tableau V.10 : Valeurs de coefficient de diffusion intra particulaire, coefficient de diffusion externe et valeurs de Biot de l'adsorption de l'AMX sur le CA.

	CA		
Paramètre	$k_f \times 10^4$ [cm/s]	$D_i \times 10^8$ cm ² /s)	Bi
Valeur	13,592	1,868	254,668

D'après les résultats obtenus (tableau II-6), nous observons que le nombre de Biot (B_i) est bien supérieur à 100 ce qui confirme que l'étape limitante est celle de la diffusion intra particulaire.

V.4.5. Étude thermodynamique du processus d'adsorption

V.4.5.1. Détermination des paramètres thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption, l'enthalpie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) expliquent le mécanisme du processus d'adsorption de l'AMX sur le CA sont à étudier dans cette étape.

Le coefficient de distribution d'adsorption (K_d) est donné par l'équation (Éq V. 11) :

$$K_d = \frac{(C_o - C_e) V}{C_e m} \quad (\text{Éq. V.11})$$

La variation de l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) peut être obtenue à partir de la pente et l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figure V.25).

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (\text{Éq. V.12})$$

L'enthalpie libre de Gibbs d'adsorption est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Éq. V.13})$$

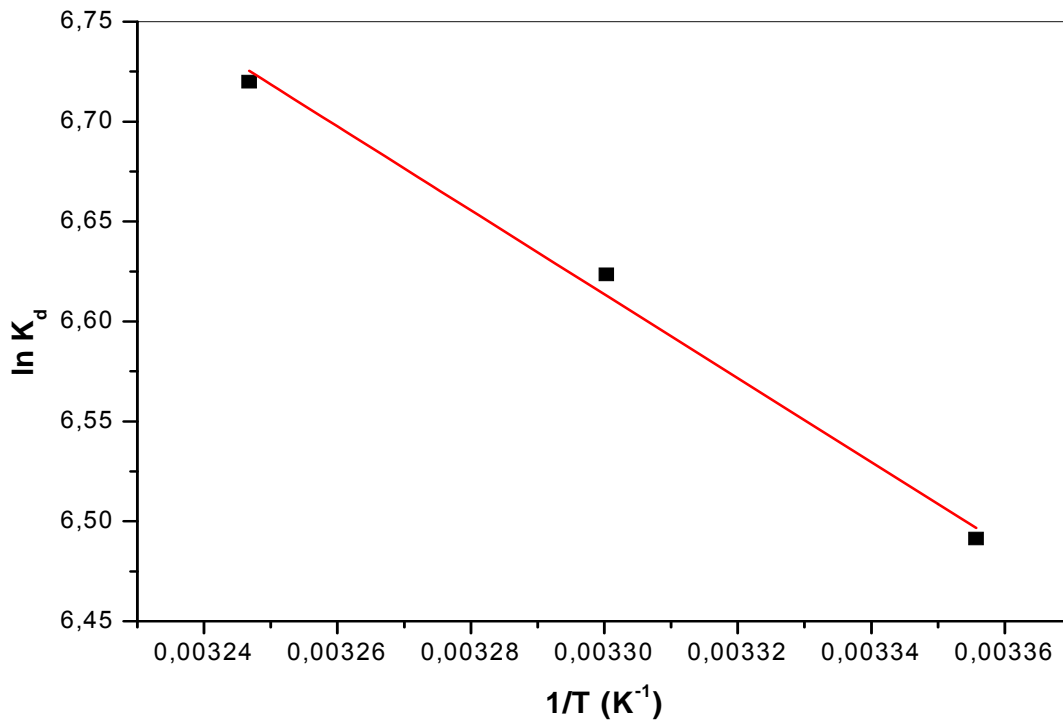


Fig.V.25 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$.

Les valeurs de l'enthalpie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau V.11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'AMX sur le CA.

Paramètre	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol. K)	ΔG° (kJ/mol)		
			298 K	303 K	313 K
Valeur	-2,099	0,112	-16,083	-16,685	-17,208

L'analyse de ces paramètres révèle que l'adsorption de l'AMX sur le CA est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$). La diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température. D'après la valeur de l'entropie d'adsorption, nous constatons que les molécules dans la phase liquide sont plus organisées que celles à l'interface solide-liquide [39]. La valeur négative de ΔH° obtenue, montre et confirme que le processus d'adsorption est exothermique. Le même comportement a été rapporté par [42] dans l'élimination de l'AMX sur des cendres d'amande.

V.4.5. 2. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est un critère de distinction entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique est qui calculée à partir de la loi d'Arrhenius [36] :

$$k_2 = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Éq. V.14})$$

Où :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A_0 : Facteur de fréquence ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

E_a : Énergie d'activation de la réaction (kJ/mol).

T : Température de la solution (K).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).

Après linéarisation de l'équation (Éq.V.14), on obtient :

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Éq. V.15})$$

En traçant ($\ln k_2$) en fonction de ($1/T$) (fig.V.26), nous déterminons l'énergie d'activation (E_a), cette dernière est regroupée dans tableau V.12.

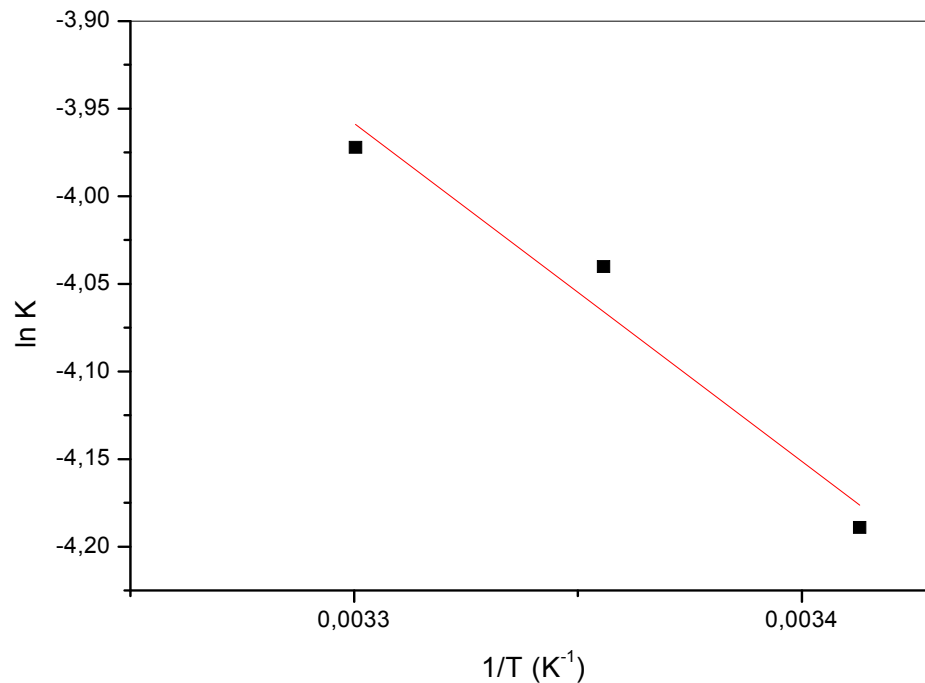


Fig.V.26 : Courbe caractéristique d'Arrhenius pour l'adsorption de l'AMX sur le CA.

Tableau V.12 : L'énergie d'activation de l'adsorption de l'AMX sur le CA.

Paramètre	E_a (kJ/mol)	R^2
Valeur	10,087	0,919

D'après les résultats présentés dans le tableau V.12, nous remarquons que la valeur d'énergie d'activation obtenue lors de cette étude est inférieure à 40 kJ/mol, ce qui montre que le processus d'adsorption est de nature physique.

V.6. Conclusion

À la lumière des résultats obtenus par l'étude de l'élimination de l'AMX par le procédé d'adsorption sur le CA, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

Le rendement de l'adsorption semble être fortement influencé par certains paramètres tels que le pH, le rapport solide/liquide et la concentration initiale en AMX. En effet, les résultats obtenus ont montré qu'aux faibles pH, le rendement d'élimination est relativement faible. Ceci s'expliquerait par une compétition, sur les sites d'adsorbant, entre les molécules d'Amoxicilline et l'ion H^+ . Le pH optimum pour lequel nous avons eu un maximum d'élimination se situe au tour de pH 9.

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption sont représentées plus précisément par le modèle de Langmuir, jugé par la valeur du coefficient de corrélation le plus proche de l'unité. La capacité d'adsorption maximale déduite (théorique) à partir de l'isotherme de Langmuir est de 87,032 mg/g contre une capacité d'adsorption maximale = 79,64 mg/g trouvée expérimentalement. La cinétique d'adsorption suit un modèle pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation proche de 1.

Aspect II: Etude de l'élimination de l'amoxicilline par couplage d'adsorption /photocatalyse sur le CA-CuO

VI.1. l'étude de l'imprégnation

Nous avons réalisé dans ce petit chapitre, une étude d'élimination de l'AMX sur le CA imprégné et non imprégné par différente masse de CuO à savoir (10, 15 et 20 %, % m/m). Les expériences sont faites sous les conditions déjà optimisées dans le chapitre V, tels que la température, le pH et le rapport (S/L) = 1g/L, ajoutons à ces conditions un traitement particulier pour ce procédé combiné, c'est la réalisation une étude d'adsorption pendant une heure de temps, puis un traitement de la solution résultante par photocatalyse où les solutions ont été transférées vers un réacteur photocatalytique sous une irradiation solaire pendant 2 h.

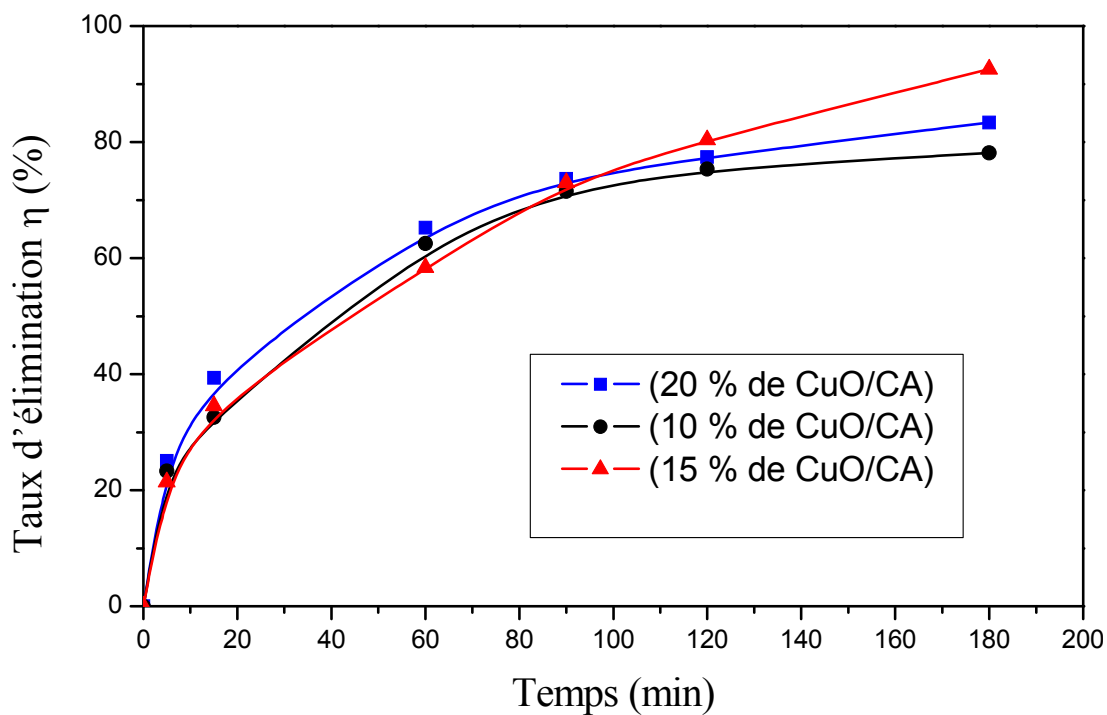


Fig.VI.1 : Taux d'élimination de l'AMX en fonction de la quantité de CuO imprégné dans le CA.

Après étude comparative de l'activité d'élimination de l'AMX des différents échantillons à différentes masses de CuO : CuO (10, 15 et CuO (20 %), imprégné dans le CA et non imprégné,

nous constatons que l'utilisation de CA-CuO obtenu par imprégnation atteint un taux d'élimination plus important par rapport au système CA-CuO obtenu par un simple mélange physique de CA et de CuO. À titre d'exemple le taux d'élimination atteint pour CA-CuO à 10 % obtenu par mélange physique est 55,46 % et cette valeur augmente jusqu'à 75,11 % pour CA-CuO imprégné chimiquement, même constatation pour CA-CuO à 15 % la valeur augmente de 72,36 % à 92,56 %, nous pouvons constater que l'utilisation de système CA-CuO imprégné à améliorer l'efficacité de CuO-CA pour le traitement de l'AMX par un système combiné d'adsorption et de photocatalyse.

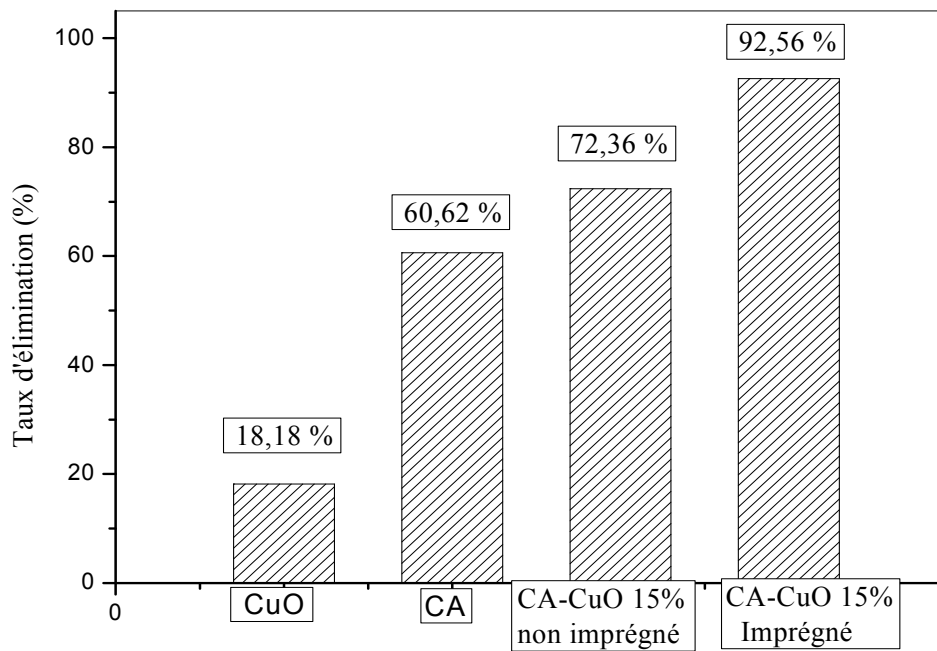


Fig.VI.2. Histogramme de comparaison entre les quatre matériaux utilisés en vue d'éliminer l'AMX sous les mêmes conditions.

D'après la figure VI.2. nous pouvons remarquer que le meilleur taux d'élimination de l'AMX est celle de CA-CuO (15 %) obtenu par imprégnation chimique avec un taux atteignant les 92 %, en deuxième place c'est le CA-CuO (15 %) obtenu par mélange physique de CuO et de CA à 72,36 %, après le CA (100 %) à 60,62 % et enfin le CuO (100 %) à 18,18 %.

VI. Étude paramétrique

VI.3.1. Effet de la concentration initiale de l'AMX pour le système CuO-CA

Pour étudier l'influence de la concentration de l'adsorbant sur l'adsorption de l'AMX, des essais ont été menés avec des concentrations allant de 50 mg/L à 200 mg/L. Les autres paramètres sont maintenus constants, Température ambiante et un pH~9, le résultat obtenu est représenté dans la fig. VI.4.

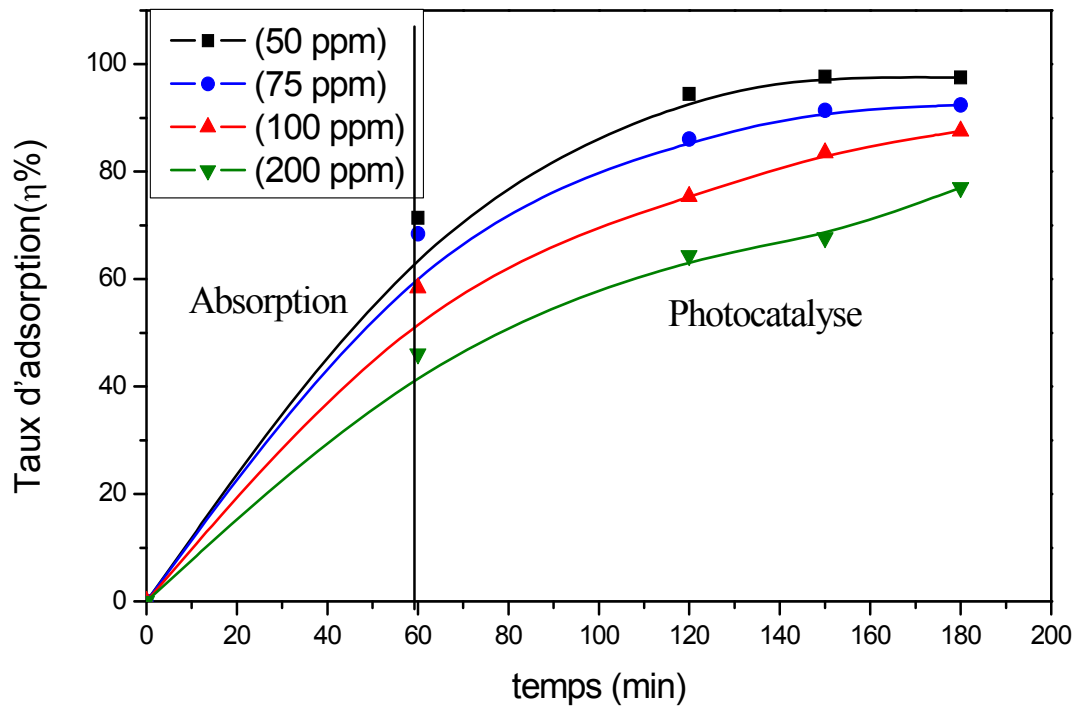


Fig. VI.3 : Taux d'élimination d'AMX en fonction temps (pH~9 ; vitesse d'agitation = 200 tpm ; V=100 mL ; Temps de contact = 3h ; température ambiante).

La Fig. VI.3 montre l'influence de la concentration initiale en AMX sur les taux d'élimination par un système combiné d'adsorption et de photo catalyse. Le taux a diminué au fur et à mesure que la concentration en AMX augmente. En effet, il est diminué de 97,56 à 77,02 % quand la concentration initiale augmente de 50 à 200 mg/L. Cette diminution est due à l'augmentation du nombre des molécules d'AMX dans la solution pour la même surface catalytique c'est-à-dire pour le même nombre de sites actifs. De plus l'augmentation de la concentration affaiblit le flux lumineux, et par là le nombre de photons atteignant le catalyseur [43].

VI.3.2 Les cycles de réutilisation

Afin de tester l'efficacité de CuO-CA réutilisé, des expériences ont été réalisées avec une concentration de 100 mg/L d'AMX. Le CA-CuO 15 % est utilisé pour une étude d'adsorption suivie par photocatalyse sous irradiation solaire (fig.VI.4). Après l'achèvement du premier cycle de dégradation (4 h), le catalyseur CuO-CA a été recueilli et réutilisé pour les deuxième, troisième et quatrième cycles dans les mêmes conditions expérimentales. Le pourcentage d'élimination de l'AMX reste d'environ 70 % après les quatre cycles, avec une légère diminution de l'efficacité (élimination de l'AMX). Ceci montre que, le CuO imprégné est fermement attaché à la surface du charbon actif et ne s'est pas délogé par l'agitation mécanique, et la diminution de l'efficacité est attribuée à la perte de masse de CA-CuO.

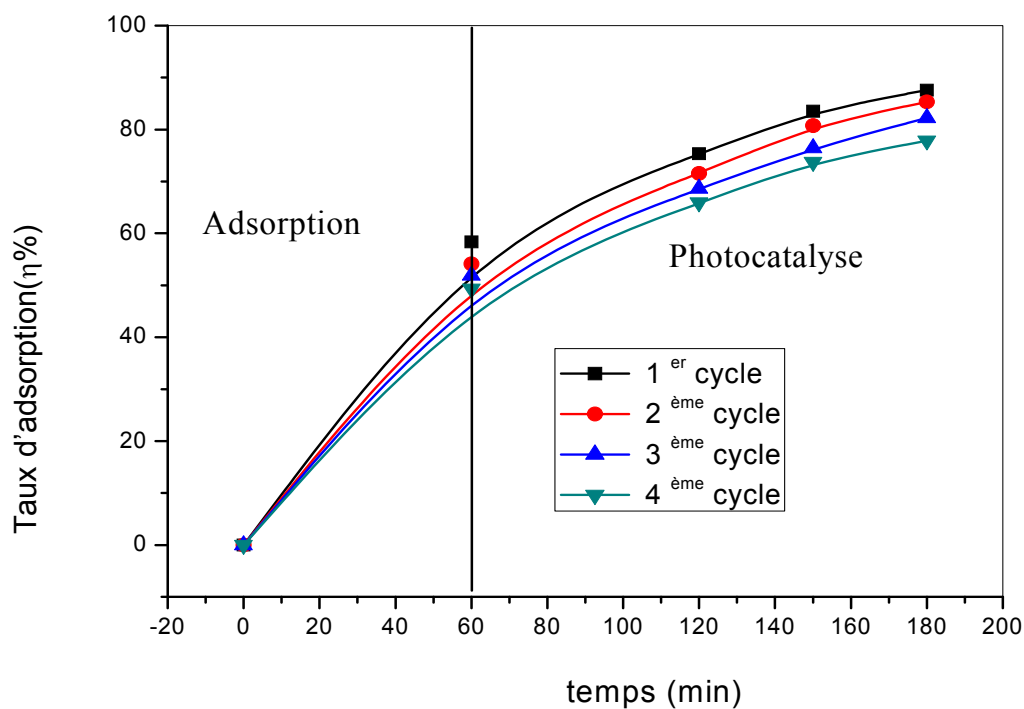


Fig. VI.4 : Les Cycles de réutilisation de CuO-CA à 15 %.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [01] Saravanan R, Karthikeyan S, Gupta VK, Sekaran G, Narayanan , Stephen A. « Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination ». *Mater Sci Eng C* 2013 ; 33:91–8.
- [02] Wenjun Huang. « Contribution à l'analyse par diffractométrie X des déformations et des contraintes à l'échelle des grains ». Arts et Métiers Paris Tech, thèse de Doctorat. 2007
- [03] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing. « Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications ». Academic Press, London, 1999.
- [04] Borislav D. Zdravkov, Martin Sefara, Josef Jank. « Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective ». *Central European Journal of Chemistry* 5(2) 2007, 385–395.
- [05] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa. « Zinc-blende ZnS under pressure: predicted electronic properties ». *Solid-State Electronics* 47 (2003) 1335
- [06] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxydes and fluorides. *Acta Crystallogr* 1969 ; B25 : 925.
- [07] Mekatel El Hadj. « Elimination des éléments toxiques par des tamis moléculaires de types zéolithes et argile » Thèse de Doctorat 02 /2015-D/G.P. USTHB
- [08] Nuno F.F. Moreira, Carla A. Orge, Ana R. Ribeiro , Joaquim L. Faria, Olga C. Nunes, M. Fernando R. Pereira, Adrian M.T. Silva. « Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater ». *Water Research* 87 (2015) 87-96
- [09] Elmolla ES, Chaudhur M. « Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process ». *J Hazard Mater* 2010 ; 173:445–9.
- [10] S. Anandan, A. Vinu, K.L.P. Sheeja Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan d, V. Sivamurugan, K. Ariga. « Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266 (2007) 149–157

- [11] Reenamole Georgekutty, Michael K. Seery, Suresh C. Pillai. « A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties and Mechanism ». *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (35), pp 13563–13 570
- [12] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. « Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C ». *Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [13] G. Li, N.M. Dimitrijevic, L. Chen, T. Rajh, K. A. Gray. « Role of Surface/Interfacial Cu₂ Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO TiO₂ Nanocomposites ». *J. Phys. Chem. C*. 112, 2008, 19040-19044
- [14] Bouchaaba H, Bellal B, Maachi R, Trari M, Nasrallah N, Mellah A. « Optimization of physico-chemical parameters for the photo-oxidation of neutral red on the spinel CO₂ SnO₄ ». *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016; 58:310-17.
- [15] Homayoonfal M, Mehrnia MR. « Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes ». *Sep Purif Technol* 2014 ; 130:74–83.
- [16] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. et Blais, J. « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires ». *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535– 564.
- [17] Boumaza S , Kaouah F , Hamane DJ, Trari M, Omeiri S , Bendjamaa Z. «Visible light assisted decolorization of azo dyes: Direct Red 16 and Direct Blue 71 in aqueous solution on the *p*-uFeO₂/*n*-ZnO system ». *J Mol Catal A Chem* 2014; 393:156–65.
- [18] Gan H, Zhang G, Huang H. « Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by Bi₂O₂CO₃/Bi₃NbO₇ composites ». *J Hazard Mater* 2013 ; 250:131–7
- [19] T. Arakaki, T. Miyake, T. Hirakawa, H. Sakugawa. « pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N (III) (HNO₂ and NO₂⁻) ». *Environ. Sci. Technol*, 33, 2561-2565, 1999.
- [20] Benacherine Mohamed el Mehdi. « Comportement d'un oxyhydroxyde de Fe(III) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumières naturelles et simulées ». Thèse de Doctorat Université Frères Mentouri Constantine. 2017.

- [21] Ahmad Dirany. « Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement ». Thèse de Doctorat. Université Paris-Est, 2010.
- [22] J.Andrieux, U.B.Demirci, P.Miele. « Langmuir–Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range ». *Catalysis Today*. Volume 170, Issue 1, 19 July 2011, Pages 13-19
- [23] Jean-Luc Aboya Moroh. « Résistance bactérienne et phytomolécules antimicrobiennes issues de *Morinda morindoides* ». Thèse de Doctorat, Université De Bretagne Occidentale 2013.
- [24] Cedric Telegang Chekem. « Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire ». Université De Perpignan Via Domitia, 2017
- [25] K. Y. Foo, B.H. Hameed. « Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation ». *Bioresour. Technol.* 112 [2012] 143-150
- [26] N. Bouchemal, Z. Merzougui, F. Addoun. « Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte ». *Journal of the Algerian Chemical Society [JSAC]*, vol. 21, no. 1, pp. 1-14, 2011.
- [27] A.T. Florence, D. Attwood. « *Physicochemical principles of pharmacy* ». 4th edition, (ISBN: 0 85369 608X), pharmaceutical press, Chapter 3: Physicochemical properties of drugs in solution, p 78. 2006.
- [28] H. Bundgaard. « Polymerization of penicillins II. Kinetics and mechanism of dimerization and self-catalyzed hydrolysis of amoxycillin in aqueous solution ». *Acta Pharm Suec.* 14, 47-66, 1977
- [29] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. De Champdore, R. L. Giudice, R. Marotta, E. Zuccato. « Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin ». *Environ. Sci. Technol.* 38, 6832–6838, 2004

- [30] Emad S. Elmolla, Malay Chaudhuri. « Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis » J. Desalination Volume 252, Issues 1–3, March 2010, Pages 46-52
- [31] A.G. Trovo, R.F.P. Nogueira, A. Aguera, A.R.F. Alba, S. Malato. « Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process, Chemical and toxicological assessment ». Water research 45, 1394-1402, 2011
- [32] Osvaldo Pezoti André, L. Cazetta Karen, C. Bedin Lucas, S. Souza Alessandro, C. Martins Taís L. Silva Oscar, O. Santos Júnior Jesuí, V. Visentainer Vitor C. Almeida. « NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies ». Chemical Engineering Journal Volume 288, 15 March 2016, Pages 778-788
- [33] Fawzi Banat, Sameer Al-Asheh, Leema Al-Makhadmeh. « Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters ». Process Biochemistry Volume 39, Issue 2, 31 October 2003, Pages 193-202
- [34] Y.S. Ho G. McKay « kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood ». Process Safety and Environmental Protection Volume 76, Issue 2, May 1998, Pages 183-191
- [35] Charles H Giles David Smith Alan Huitson. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ». Journal of Colloid and Interface Science Volume 47, Issue 3, June 1974, Pages 755-765
- [36] Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O. « Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk ». Journal of Applied Chemistry Volume 3, Issue 1, PP 38-45
- [37] O. Ferrandon, H. Bouabane et M. Mazet. « Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur Charbon Actif ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 8, n° 2, 1995, p. 183-200.
- [38] S. Goldberg. « Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils ». Soil Science Society of America, 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series, (2005) no. 8

- [39] Ho YS. « Review of second-order models for adsorption systems ». J Hazard Mater. 2006 Aug 25 ; 136(3):681-9. Epub 2006.
- [40] Y.S. Ho, G. McKay. « Pseudo-second order model for sorption processes ». Process Biochemistry 34 (1999) 451–465
- [41] Yasmin Khambhaty Kalpana, Mody Shaik Basha. « Efficient removal of Brilliant Blue G (BBG) from aqueous solutions by marine *Aspergillus wentii*: Kinetics, equilibrium and process design ». Ecological Engineering Volume 41, 2012, Pages 74-83
- [42] Vera Homem, Arminda Alves and Lúcia Santos. « Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes » International Journal of Environmental Analytical Chemistry Volume 90, 2010 - Issue 14-15
- [43] Nasrallah N, Kebir M, Koudri Z, Trari M. « Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ». J Hazard Mater. 2011 Jan 30; 185(2-3):1398-404.

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général du traitement des eaux polluées par des produits pharmaceutiques, pour cela plusieurs systèmes ont été utilisés, notamment : la photocatalyse hétérogène, l'adsorption et la combinaison de ces deux systèmes. L'objectif principal pour le premier système (photocatalyse) est de tester un nouveau catalyseur (p-CuO/n-ZnO) pour le traitement de l'eau contaminée par l'amoxicilline sous la lumière solaire. L'hétérojonction a été préparée par voie chimique et les paramètres physico-chimiques ont été étudiés, en tenant compte d'une application sur un échantillon réel. Après l'optimisation, la meilleure configuration est obtenue de CuO/ZnO (50/50 : m/m) avec un rendement de dégradation dans l'hétérosystème (mélange physique CuO/ZnO) d'environ 70 %, tandis que plus 90 % de AMX a été dégradé par l'hétérojonction, la photo-dégradation AMX suit une cinétique de pseudo-premier ordre. L'étude cinétique a montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté à la description des résultats expérimentaux.

Pour le système adsorption ; d'abord, nous avons mené une étude de synthèse et de caractérisation de charbon actif après son activation chimique de ce dernier par l'acide sulfurique.

Une étude paramétrique sur de la rétention d'AMX en régime statique sur le charbon actif dont les résultats expérimentaux ont montré que :

- L'adsorption d'AMX dépend du pH de la solution, cette dépendance est fortement liée à la charge de surface du catalyseur. Ainsi, une meilleure adsorption est observée pour des valeurs de pH basique au-dessous du point de charges nulles du charbon actif.
- Le phénomène d'adsorption est inversement proportionnel à l'augmentation de la température, de ce fait nous pouvons dire que l'adsorption est exothermique, ce constat est conforté par le calcul des paramètres thermodynamiques.
- L'adsorption dépend de la concentration initiale de polluant, plus la concentration est faible plus l'adsorption est plus levée, comme l'adsorption dépend de la surface de l'adsorbant, l'augmentation de la dose de l'adsorbant accroît le nombre des sites disponibles pour la fixation de l'adsorbat.
- Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption sur le charbon actif ont montré que le taux d'adsorption dans les conditions optimales croît jusqu'à atteindre 60,26 %.
- La modélisation des isothermes d'adsorption des molécules d'AMX a été entreprise en utilisant différents modèles issus de la littérature (Langmuir, Freundlich et Temkin). Une corrélation satisfaisante a été trouvée par le modèle de Langmuir. Par ailleurs, la

cinétique d'adsorption suit globalement une loi de pseudo deuxième ordre accompagné d'un mécanisme de diffusion intra particulaire. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de l'AMX sur le CA est exothermique.

Pour le système combiné ; CuO-charbon actif : quatre échantillons avec différentes teneurs de CuO (5, 10, 15 et 20 %) ; (% m/m) ont été préparés. Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques et structurales de ces composés, différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation. Les résultats montrent bien que nous avons réussi à faire supporter le CuO sur le charbon actif et montrent aussi que ce procédé est plus efficace pour l'élimination du polluant étudié permettant d'atteindre 92,56 % dans les conditions optimales de pH et de concentration (pH= 9 ; 1g/l CuO-CA à 15 % ; 100 mg/L de AMX), le couplage a permis l'obtention d'un effet synergique remarquable.

Enfin, nous pouvons dire que :

- La connaissance, l'optimisation et le contrôle des différents paramètres physico-chimiques sont essentiels, ils concernent toutes les phases de traitement, à savoir l'étude photo-catalytique ou l'étude de l'adsorption sur les différents adsorbants utilisés et même dans le couplage de ces systèmes ;
- le choix d'une technique d'analyse très sensible est rendu nécessaire par le niveau toujours faible des concentrations de polluant à traiter et d'une technique séparative pour déceler le polluant dans de interférents majeurs (l'impossibilité de le trouver seul dans l'environnement) ;
- La photocatalyse hétérogène pourrait être une alternative intéressante pour le traitement d'eau, car elle permet, entre autres, la minéralisation de la plupart des composés organiques connus. Les études photo-catalytiques sont compliquées, elles nécessitent de plus, une étude détaillée sur le mécanisme de dégradation et essentiellement l'identification des produits intermédiaires de dégradation et une étude pharmaco toxicologique et microbiologique pour évaluer les risques des composés intermédiaires qui peuvent avoir un effet plus toxique que le polluant de départ.
- La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseurs), rendent ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte. Néanmoins, le photocatalyseur doit être enlevé après le traitement. Un post - traitement sera donc nécessaire ; il consiste en une étape de séparation solide-liquide.

L'extrapolation de ce procédé à l'échelle industrielle et en mode contenu est d'une importance capitale pour garantir la sécurité et l'efficacité de ce procédé.

Comme perspective à cette étude, nous insistons sur une étude détaillée du mécanisme de dégradation, afin d'identifier les sous-produits de dégradation et de mettre en évidence leurs toxicités sur l'écosystème.

A la lumière des résultats obtenus, surtout pour la capacité importante de CA d'adsorber les molécules d'AMX, nous pouvons envisager même une préparation pharmaceutique à base de CA utilisable en cas d'une intoxication par l'Amoxicilline (OVERDOSE).