

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Domaine : Sciences et de la Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des matériaux
Thème

**VALORISATION DES MATERIAUX DE SYNTHÈSE ET
SON APPLICATION ENVIRONNEMENTALE**

Présenté Par :

RACHIDI Hanaâ
SEDDIK Amel

Soutenues le 05/06/2024 devant le jury composé de :

Dr. BOUZITOUNA Wahiba Nesrine	MCB UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. FEKIH Nadia	MCA UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Dr. MANSOUR Meriem	MCB UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant
Dr. BENALIOUA Bahia	MCA U. Mostaganem	Invitée

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, en nous donnant la force et la patience pour poursuivre nos études.

Nous tenons à remercier spécialement Pr. Abdelhadi BENTOUAMI, directeur de laboratoire à l'université d'Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de nous avoir acceptés à travailler dans son laboratoire.

Nos sincères remerciements à Madame **Meriem MANSOUR**, maître de conférences B à l'université d'Ain Temouchent, pour son aide précieuse dans la rédaction de mémoire, son soutien moral durant toute la période de notre travail PFE et surtout sa disponibilité sur le plan expérimental.

Nous remercions Madame **Bahia BENALIOUA**, Maître conférence A et chercheur au laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son précieux aide qui nous a apporté sur le plan expérimental et les motivations qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail.

Un grand merci également à Madame **Wahiba Nesrine BOUZITOUNA**, Maître de conférence B à l'université d'Ain Temouchent, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à Madame **Nadia FEKIH**, Maître conférences A à l'université d'Ain Temouchent, pour l'honneur d'avoir accepté à examiner ce travail.

Nous remercions chaleureusement M^{elle} **El houaria HENNI**, Doctorante à l'université de Mostaganem et membre de laboratoire de LVM, pour son aide initiative sur le plan expérimental et pour esprit d'humour.

Nous remercions Madame **Meriem DAOUD** 'ingénieur de laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'équipe motivant.

Nous remercions Monsieur **Ali BELAROUSSI**, technicien de laboratoire GP à l'université de Mostaganem pour son aide de nous avoir fourni les produits chimiques.

Nos remerciements particuliers s'adressent également tous les membres de LVM, la liste est longue alors nous préférons ne pas citer tous les noms.

Un grand merci s'adresse à tous nos professeurs de département génie mécanique spécialité génie des procédés ayant contribué de près ou de loin dans la rédaction de mémoire.

Nous remercions également toutes les personnes qui ont resté à côté de nous pendant toute cette période de formation.



Dédicace

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents pour leur Amour indéfectible,
leur soutien, leur dévouement infini et leur sacrifice constant.*

Dieu Vous protège et vous l'offre sa bénédiction.

A mes chers grands-parents et à ma tante Fouzia, qui ont toujours

Prié pour ma réussite.

*A mon oncle Kouider HADJ CHIKH et sa femme Nacera, de m'avoir bien
m'accueilli chez eux durant la période de mon stage PFE.*

Mes remerciements énormes pour leur gentillesse et leur générosité

A mes très chers frères Adel et Ikhlas

A ma chère amie Safaa

A mon amie et binôme Amel

*Je suis fière de cette reconnaissance envers moi-même
pour avoir surmonté les défis et atteint mes objectifs.*

Hanaâ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents pour toute la patience
et l'amour qu'il me porte*

A ma mère : « la source de ma confiance et de mon confort »

A mon père : « Mon soutien et mon refuge »

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé,
bonheur et longue vie*

*A Mon frère Omar Abdel Rahim, et ma sœur Djihen
pour leur amour, et support*

Je vous remercie de tout cœur

*A tous les membres de ma famille, pour leur présence et
dévouement.*

*À mon binôme Hanaâ, qui m'a hébergé chez son oncle
durant le stage au laboratoire. On était vraiment
complices tout les deux*

*A ma très chère amie Ghizlane, pour ses conseils et ses soutiens
morals et*

*Pour les bons souvenirs qu'on a passé ensemble
durant le parcours des mes études.*

A tous ceux que J'aime et m'aiment.

*A moi-même, pour tous mes efforts que j'ai consacrés à ce travail,
et mes défis pour réaliser mon rêve.*

Amel

Résumé

Dans le but d'améliorer les processus de traitement des eaux usées, la photocatalyse hétérogène est la meilleure méthode pour éliminer les composés organiques et inorganiques.

Le mémoire explore le processus de dégradation photo-catalytique du produit pharmaceutique la CFZ, qui est un antibiotique largement utilisé, en présence de photocatalyseur.

Notre étude vise à évaluer l'efficacité d'un photo-catalyseur sous l'influence de la lumière visible. Nous avons utilisé un matériau oxyde, qui a été synthétisé au laboratoire par voie hydrothermale. Le matériau préparé a été caractérisé par MEB, DRX, BET et UV-vis solide. Nous avons mené une étude d'application photocatalytique de ce photo-catalyseur sous l'irradiation visible. Plusieurs paramètres sont analysés, tels que la concentration, le pH de la CFZ en solution en présence de ce matériau préparé.

Les résultats obtenus démontrent une dégradation photocatalytique de la CFZ d'environ 91% après 180 minutes, à une concentration de 17 mg/L, avec des taux de dégradation variables en fonction des conditions expérimentales. Cette étude fournit ainsi des données importantes pour la mise en place de processus de dégradation photo-catalytique plus efficaces visant à éliminer les antibiotiques de l'eau et de l'environnement. La cinétique d'adsorption ainsi la photo-dégradation du CFZ a été modélisée et étudiée.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, hydrothermale, photo-catalyseur, lumière visible, CFZ.

Abstract:

With the aim of improving wastewater treatment processes, heterogeneous photocatalysis is the best method for removing organic and inorganic compounds.

This thesis explores the photo-catalytic degradation process of the pharmaceutical product cefazolin, a widely used antibiotic, in the presence of photo-catalytic catalyst.

Our study aims to evaluate the efficiency of a photo-catalyst under the influence of visible light. We used an oxide material, which was synthesized in the laboratory by the hydrothermal route. The prepared material was characterized by SEM, XRD, BET and solid UV-vis. We have carried out a photocatalytic application study of this photo-catalyst. Several parameters were analyzed, such as the concentration and pH of cefazolin in solution, both with and in the presence of the material.

The results show a photocatalytic degradation of cefazolin of around 92% after 100 minutes, at a concentration of 20 mg/L, with degradation rates varying according to experimental conditions. This study thus provides important data for the development of more efficient photo-catalytic degradation processes aimed at removing antibiotics from water and the environment. The adsorption kinetics and photodegradation of cefazolin were modeled and investigated.

Key words: Heterogeneous photocatalysis, photo-catalyst, hydrothermal, visible light, cefazolin.

المخلص

من أجل تحسين عمليات معالجة مياه الصرف الصحي، يعد التحفيز الضوئي غير المتجانس أفضل طريقة لإزالة المركبات العضوية وغير العضوية

تستكشف هذه الأطروحة عملية التفكك التحفيزي الضوئي للمنتج الصيدلاني سيفازولين، وهو مضاد حيوي واسع الاستخدام، في وجود محفز ضوئي

تهدف دراستنا إلى تقييم كفاءة المحفز الضوئي تحت تأثير الضوء المرئي. استخدمنا مادة أكسيد تم تصنيعها BET و XRD و SEM في المختبر من خلال عملية حرارية مائية. تم توصيف المادة المحضرة بواسطة أجرينا دراسة تطبيقية للتحفيز الضوئي لهذا المحفز الضوئي تحت الإشعاع المرئي. تم UV-vis solide و تحديد عدة بارامترات مثل تركيز ودرجة حموضة السيفازولين في المحلول في وجود هذه المادة المحضرة

أظهرت النتائج تحللاً تحفيزياً ضوئياً للسيفازولين بنسبة 91% تقريباً بعد 180 دقيقة بتركيز 17 ملجم/لتر، مع اختلاف معدلات التحلل وفقاً للشروط التجريبية. وبالتالي، توفر هذه الدراسة بيانات مهمة لتطوير عمليات تحلل تحفيزي ضوئي أكثر كفاءة تهدف إلى التخلص من المضادات الحيوية من المياه والبيئة. تم نمذجة ودراسة حركية الامتزاز والتفكك الضوئي للسيفازولين

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي غير المتجانس، التحفيز الضوئي الحراري المائي، المحفز الضوئي، الضوء المرئي، السيفازولين

TABLE DES MATIERES

Remerciement

Dédicace

Résumé

Abstract

الملخص

Introduction Générale	1
Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution organique et leur traitement par POA	4
I-1 : Introduction.....	4
I-2 : La pollution organique	5
I-2-1 : La pollution organique persistants POP	5
I-3 : La pollution par les produits pharmaceutiques	5
I-3-1 : Les antibiotiques	6
I-3-2 : Les anti-inflammatoires	7
I-4 : Stabilité et dégradation du produit pharmaceutique	7
I-4-1 : La température externe	7
I-4-2 : L'humidité	8
I-4-3:Biocontamination.....	8
I-5 : Traitements conventionnels	9
I-5-1 : Traitements physico-chimiques	9
I-5-1-1 : Coagulation Flocculation :	9
I-5-1-2 : Filtration Membranaire.....	10
I-5-1-3 : Adsorption :	10
I-6 : Les procédés d'oxydation avancés :	10
I-6-1 : Définition	10
I-6-2 : Les principaux procédés d'oxydations avancées	11
I-7 : Généralité sur la photocatalyse hétérogène	13
I-7-1 : Définition	13
I-7-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène	14
I-7-3 : Le semi-conducteur.....	16
I-7-4 : Les Principaux Paramètres influençant la dégradation photo-catalytique.....	16

I-7-4-1 : L'oxygène	16
I-7-4-2 : La température.....	17
I-7-4-3 : Le pH du milieu réactionnel	17
I-7-4-4 : La concentration de catalyseurs	17
I-7-4-5 : la concentration de polluants	17
I-7-4-6 : L'intensité du flux lumineux	17
I-7-4-7 : La longueur d'onde	18
I-7-4-8 : La masse du catalyseur.....	18
I-7-5 : La photocatalyse solaire	18
I-7-6 : L'application de photocatalyse	19
I-7-7 : Les avantages de photocatalyse	20
I-7-8 : Les inconvénients de la photocatalyse.....	21
I-7 : Conclusion	23
Chapitre II : Matériaux et méthode.....	25
II-1 : Introduction	25
II-2: Produits utilisés	25
II-2-1 : La céfazoline	25
II-2-1-1 :Définition	25
II-2-1-2 :Propriétés physico-chimiques de céfazoline	26
II-2-1-3 :Utilisation de céfazoline.....	26
II-2-1-4 : Toxicité de céfazoline	27
II-2-1-5 :: Mécanisme de dégradation photocatalytique de la céfazoline.....	27
II-2-1-5 : L'effet des bandes dans la spectroscopie UV-vis	29
II-2-3 : Produits chimiques utilisés	30
II-3 : Matériaux et méthodes.....	30
II-3-1 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	30
II-3-2 : Réacteur photochimique.....	31
II-3-3 : Appareil de centrifugation	32
II-4 : Méthodologies expérimentale.....	32
II-4-1 : Mode opératoire	32
II-4-2:Préparation de la solution du céfazoline.....	33
II-4-3: Méthode d'analyse.....	33

II-4-3-1 : Analyse des solutions de céfazoline par spectrophotométrie UV-Visible	33
II-4-3-2 : Analyse par le pH mètre.....	34
II-4-3-3 : Détermination de la longueur d'onde de CFZ.....	34
II-4-3-4 : Courbe d'étalonnage du CFZ	35
II-4-3-5 :Synthèse et préparation de matériau	36
II-5- : La Cinétique d'adsorption	37
II-5-1 : Système sans lampe.....	38
II-5-2 : Système avec lampe	38
II-5-3 : Isotherme d'adsorption.....	38
II-5-4- :Les types d'isotherme d'adsorption	39
II-5-5 : Les modèles d'isotherme d'adsorption.....	40
II-6 : Cinétique de la photo-dégradation de CFZ.....	41
II-6-1 :En absence du catalyseur (photolyse directe).....	41
II-6-2 :En présence de matériaux MS1B	41
II-6-3 :Effet du pH de la solution.....	42
II-6-4 :Effet de scavanger	42
II-7 : Conclusion.....	42
Chapitre III : Résultats et discussions	44
III-1 : Introduction :.....	44
III-2 : Caractérisation d'un matériau	44
III-2-1 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	44
III-2-2 : Analyse par DRX.....	45
III-2-3 :Par Spectroscopie UV-vis-solide	47
III-2-4 : Par mesure de la texture	47
III-3 : Cinétique d'adsorption	49
III-3-1 : Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	49
III-3-2 : Modélisation de la cinétique d'adsorption	50
III-3-3 : Isotherme d'adsorption	53
III-4 : Etude de photo-dégradation du CFZ	56
III-4-1 : Etude de l'effet de l'absence de matériau (photolyse direct)	56
III-4-2 : Etude de l'effet de la présence de matériau.	57
I-4-3 : Modélisation de la cinétique de photo-réduction.....	59

III-4-4 : Effet du pH de la solution sur la réduction du CFZ.....	63
III-4-5 : Identification des espèces responsable a la photo-dégradation de CFZ.....	64
III-4-6 : L'étude de la réutilisation de la photo-catalyseur	65
III-4-7 : Comparaison	66
Conclusion générale	68
Références bibliographiques.....	68

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA POLLUTION ORGANIQUE ET SON TRAITEMENT PAR POA

Figure I- 1: Représentation du cycle des polluants pharmaceutiques	6
Figure I- 2: conséquences de non respect des conditions de transport et de stockage des produits pharmaceutique	9
Figure I- 3: Schéma du mécanisme de dégradation photo-catalytique	15
Figure I- 4 : Photo-réacteur pilote solaire totalement autonome	19

CHAPITRE II: MATERIAUX ET METHODES

Figure II- 1 : Image représente la structure de β -lactame	27
Figure II- 2 : Les voies proposées pour la dégradation photocatalytique du CFZ par un semiducteur	28
Figure II- 3 : Schéma représentant l'effet de la planéité et la conjugaison sur la position et l'intensité des pics d'absorption dans le spectre UV- visible.....	29
Figure II- 4: Image de l'appareil spectrophotomètre UV-Vis de laboratoire.....	31
Figure II- 5: Image Appareil de centrifugation	32
Figure II- 6 : Image de l'appareil de pH mètre.....	34
Figure II- 7 : Présentation de la structure ainsi le balayage de spectre UV-vis de la CFZ	35
Figure II- 8 : Image représente la courbe d'étalonnage du (CFZ) à $\lambda_{\max}=272.5$ nm.....	35
Figure II- 9 : Synthèse de matériau MS1B.....	37

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III- 1 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de MS1B.....	45
Figure III- 2 : Diffractogrammes de matériau préparé.....	46

Figure III- 3:(a) Spectroscopie UV-vis solide, (b) Kubelka-Munk au carré en fonction $h\nu$ des matériaux préparés	47
Figure III- 4: Isotherme d'Adsorption-Désorption de N ₂ à 77 K par l'oxyde synthétisé par voie hydrothermale.....	48
Figure III- 5 : Cinétique d'adsorption du (CFZ).....	50
Figure III- 6: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre(a) et second ordre (b) de l'adsorption du(CFZ).....	52
Figure III- 7 : Isotherme d'adsorption du CFZ par les deux matériaux	53
Figure III- 8 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir (a) et Freundlich (b) à l'adsorption du CFZ par MS1B.....	55
Figure III- 9 : Photolyse de la CFZ dans le réacteur de laboratoire.	57
Figure III- 10 : Cinétique de dégradation photo-catalytique du CFZ par le matériau à différentes concentrations	58
Figure III- 11: Spectre de balayage de CFZ à 17mg/L après photo-dégradation en présence de MS-1-B à 1g/L sous l'irradiation visible d'une lampe.....	59
Figure III- 12 : Application du modèle linéaire de cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du CFZ par différentes concentrations.....	60
Figure III- 13 : Application photocatalytique du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood sous l'irradiation visible.	62
Figure III- 14 : Effet du pH sur la photo-dégradation de CFZ (17mg/L).....	63
Figure III- 15 : Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo-dégradation de CFZ à 17 mg/L sous la lumière visible.....	65
Figure III- 16 : Etude de la stabilité de MS1B dans la photo-dégradation de CFZ après 5 utilisations sous lumière visible, ($C_i = 17$ mg/L, pH = 6,75, rapport solide/solution = 1g/L).	66
Figure III- 17 : La comparaison de l'efficacité de MS1B dans la dégradation s des différents polluants sous lumière visible	67

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA POLLUTION ORGANIQUE ET SON TRAITEMENT PAR POA

Tableau I- 1 : Représentation de classification des procédés d'oxydation avancée	12
Tableau I- 2: Présente les résultats de photo-dégradation de CFZ par différents photo-catalyseurs selon la littérature	23

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

Tableau II- 1: Les propriétés chimique de CFZ	26
---	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III- 1 : Présente les paramètres de mailles de matériau préparé.....	46
Tableau III- 2: Propriétés texturales de matériau synthétisés par voie hydrothermale préparé par adsorption-désorption de N ₂ à 77K	49
Tableau III- 3 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du CFZ par un matériau.....	52
Tableau III- 4 :Les paramètres de deux modèles appliquée aux isothermes d'adsorption de la CFZ par MS1B	56
Tableau III- 5 : Présente les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de Cr(VI).....	61
Tableau III- 6 : Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de CFZ par le matériau sous l'irradiation visible.	63

LISTE DES ABREVIATIONS

CFZ :	Céfazoline
POA :	Procèdes d'oxydation avancée
POP :	Pollution organique persistante
TOA :	Technologies d'oxydation avancées
HR :	Humidité relative
TiO₂ :	Dioxyde de titane
HO[·] :	Radical hydroxyle
HTP :	hydrothermale
O₂[·] :	Radical superoxyde
HO₂[·] :	Radical hydro-pyroxyle
e⁻ :	Electron
h⁺ :	Trou positif
UV :	Ultraviolet
CdS :	Sulfure de cadmium
CP :	Couple photocatalytique
RSM :	La surface de réponse
ANN :	Réseau neuronal artificiel
TSN :	Nanomatériau de support
ZSM :	Zéolite
pH :	Potentiel d'hydrogène
BET :	Brunauer-Emmett-Teller
kapp :	Constante de vitesse apparent

Introduction Générale

Près de trois quarts de la surface de notre planète sont recouverts d'eau, mais la majorité est salée. L'accès à la ressource en eau joue un rôle crucial dans la nature [1]. L'expression connue « l'eau est la vie » ne peut être considérée comme un simple slogan, car l'eau est le carburant quotidien essentiel pour tous les organismes vivants. Afin d'améliorer la qualité de l'eau potable, du traitement des eaux usées et de la gestion des eaux pluviales, un montant de 150 millions d'euros a été alloué [2].

Depuis plusieurs années, une pollution accrue des eaux superficielles et souterraines est observée, principalement en raison de l'activité humaine. Ces polluants sont constitués de rejets industriels tels que les métaux, les colorants, les produits chimiques et les déchets de produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécule thérapeutiques telles que les antibiotiques les anticancéreuse et les hormones de synthèse) et phytosanitaire (produits de traitements agricoles, tensioactifs). Il semble qu'une alternative prometteuse soit le traitement des eaux usées pour leur réutilisation. Cependant, l'utilisation de ces eaux usées nécessite le respect des lois en vigueur. Dans ce jour-là, la préservation de l'environnement contre les polluants consiste à mettre en œuvre des mesures visant à limiter ou à éliminer les impacts négatifs des rejets sur les écosystèmes naturels, notamment en réduisant leur présence dans les eaux et les sols.

Les méthodes de traitement varient en fonction de la nature et de la quantité de la pollution. Certains polluants sont facilement dégradés. De plus, certains polluants peuvent se dégrader partiellement en produisant des composés intermédiaires stables, potentiellement plus toxiques que le polluant d'origine, tandis que d'autres comme les produits pharmaceutiques, leur déversement cause une préoccupation majeure parmi les diverses sources de contamination, en raison de leur nature persistante [3].

Notre étude se concentre sur la céfazoline, il s'agit d'un antibiotique largement utilisé et plus difficile à décomposer, qui est spécialement développé pour provoquer des effets dans les

organismes vivants. Il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études démontrent que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème, ils sont extrêmement très stables.

Pour éliminer les produits pharmaceutiques des eaux usées, on utilise diverses méthodes comme l'oxydation thermique, l'adsorption sur charbon actif, la coagulation- floculation ou encore la séparation par membrane. Cependant, ces méthodes ne dégradent généralement pas complètement les produits pharmaceutiques en faible concentration, mais le déplacent simplement d'une phase à une autre, et certains peuvent générer sous les produits toxiques. Il est donc nécessaire de développer des solutions alternatives efficaces et économiques.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille ensemble pour concevoir des méthodes novatrices, plus efficace afin d'éliminer les polluants organiques. Les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent l'une des dernières avancées dans le domaine du traitement de l'eau, offrant une solution efficace. Ils permettent la décomposition des molécules organiques récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO₂ et l'eau. Présentent des effluents en milieu aqueux en générant des radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles.

Parmi celles-ci, on retrouve le traitement photo-catalytique émerge ainsi comme une technologie privilégiée, largement adoptée pour la dépollution et l'intégration des eaux usées en raison de son efficacité, de sa simplicité et de son coût économique. Ces caractéristiques attrayantes ont suscité un vif intérêt de la part des chercheurs pour mieux comprendre, optimiser et appliquer ce procédé à l'échelle industrielle.

Cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur oxyde par une source lumineuse ultraviolette, visible ou solaire supérieur à l'énergie de Gap. Des pair électron/trou se produisent créant ainsi des réactions oxydo-réduction avec les substances adsorbées sur la surface du photocatalyseur. Ce dernier génère des radicaux libres qui conduisent à la photo-dégradation complète de polluent.

L'objectif principal de notre travail a été basé sur la synthèse d'un matériau semi-conducteur par méthode hydrothermale et son application dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. L'efficacité photo catalytique du matériau préparé a été étudiée dans la dégradation sous lumière visible du produit pharmaceutique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la pollution organique particulièrement les produit pharmaceutiques et leur traitement par POA et par photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre présente d'une part les matériaux utilisés dans notre étude et d'autre part fournit une explication approfondie des synthèses et méthodes expérimentales réalisé au laboratoire de recherche.

Dans le troisième chapitre, les résultats et discussions de l'étude sur la cinétique de photo-dégradation de céfazoline présence d'un matériau de synthèse sous l'irradiation visible sont exposés.

Une conclusion générale offre une synthèse des résultats obtenus au cours de notre étude, résumant ainsi les principales conclusions de notre travail de recherche.

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur la pollution organique et leur traitement par POA

I-1 : Introduction

La pollution organique provient généralement de diverses sources, notamment : déchets domestiques et municipaux, déchets industriels, agricultures, décomposition de la matière organique. Ces différentes sources de pollution organique peuvent avoir des impacts néfastes sur les écosystèmes aquatiques et terrestres, si elles ne sont pas correctement gérées et traités[4].

Pour traiter la pollution organique, deux approches principales sont généralement utilisées : les méthodes de traitement conventionnelles et les technologies plus avancées, telles que le procédé d'oxydation avancée (POA).

Les méthodes de traitement conventionnelles sont souvent utilisées pour le traitement des eaux usées municipales et industrielles contenant des charges organiques importantes. Cependant, les procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse conduit à la formation d'intermédiaire stables et plus toxique que la molécule initiale [5].

En revanche, les technologies d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes plus avancées et souvent plus efficaces pour traiter la pollution organique récalcitrante en faible concentration conduisant à la minéralisation totale.

L'une des méthodes d'oxydation avancées les plus favorables, soit la photocatalyse hétérogène. Ce dernier utilise des espèces réactives oxydantes non sélectives comme le radical hydroxyle HO, qui a un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants conventionnels comme le Cl₂, le ClO₂, etc. De plus, il n'est pas très sélectif et réagit rapidement avec la majorité des composés organiques en particulier la pollution pharmaceutique jusqu'à la formation de CO₂ et H₂O [6].

Dans ce chapitre, on a présenté un aperçu bibliographique sur la pollution organique et pharmaceutique et leurs traitements par des méthodes conventionnelles ainsi par procédés d'oxydation avancées.

I-2 : La pollution organique

La pollution organique se réfère à la contamination de l'environnement par des substances d'origine biologique, telles que les déchets organiques produits par les êtres vivants. Ces déchets comprennent souvent des matières organiques telles que les restes d'animaux et de plantes, ainsi que les excréments. Lorsqu'ils ne sont pas correctement traités ou éliminés, ces déchets peuvent entraîner une pollution de l'air, de l'eau et des sols [7].

Elle est consécutive au rejet dans des déchets humains, les Écosystèmes aquatique, les animaux et de tout déversement de matières [7].

I-2-1 : La pollution organique persistants POP

Les polluants organiques persistants, connus par leur sigle POP, sont des substances toxiques rejetées dans l'environnement par diverses activités anthropiques. Ils ont des effets néfastes sur la santé des écosystèmes et la santé humaine. La POP est très stable et peuvent donc demeurer dans l'environnement pendant des années. Ils sont également bio cumulatifs, ce qui signifie qu'ils peuvent se concentrer dans les organismes vivants. Certains produits de la POP peuvent faire le tour du monde dans l'atmosphère. Ils descendent dans les océans et les étendues d'eau douce pour ensuite retourner, après évaporation, dans l'atmosphère où ils voyageront de nouveau pour descendre encore dans un nouvel endroit et finalement se concentrer dans les climats les plus froids [8].

I-3 : La pollution par les produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont des substances utilisées à des fins médicales, notamment pour le traitement, la prévention ou le diagnostic des maladies

A l'heure actuelle, plus de 300 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques (antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des antihypertenseurs,

des agents de contraste, anticancéreux, antidiabétiques, etc.) sont retrouvés dans l'environnement [9].

La pollution de l'environnement par les produits pharmaceutiques proviendrait principalement des effluents domestiques et également des effluents hospitaliers ou encore les usines de fabrication et de conditionnement des médicaments [10].

I-3-1 : Les antibiotiques

Les antibiotiques sont des médicaments importants, utilisés dans le traitement de infections bactériennes, constitue l'une des avancées majeures de la médecine humaine au XXe siècle. Ils représentent l'une des classes médicamenteuses les plus prescrites au monde en médecine humaine [11].

La pollution par les antibiotiques est un problème croissant et préoccupant dans le monde entier. Elle résulte principalement de l'utilisation excessive et inappropriée d'antibiotiques dans l'agriculture, l'élevage et la médecine humaine.

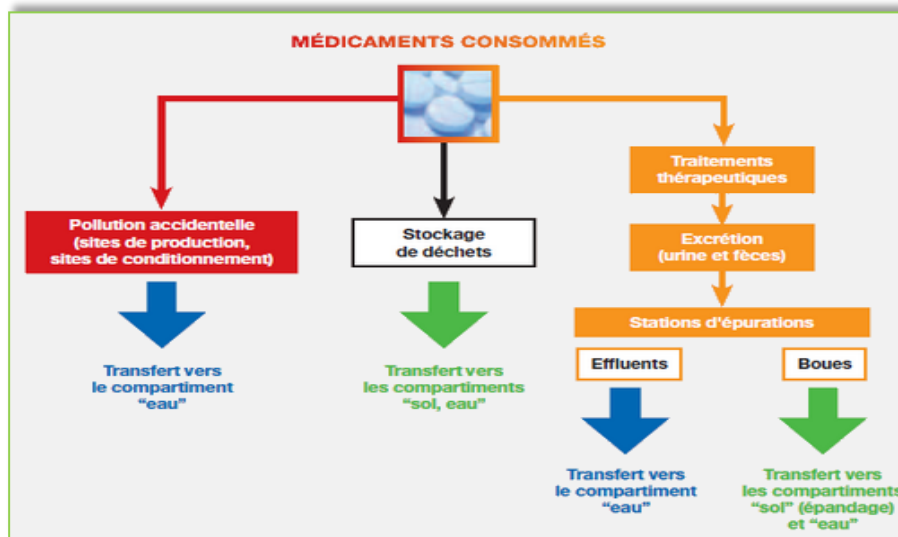


Figure I- 1: Représentation du cycle des polluants pharmaceutiques[12].

I-3-2 : Les anti-inflammatoires

Les anti-inflammatoires sont des médicaments utilisés pour réduire l'inflammation dans le corps et soulager la douleur. Ils peuvent être disponibles sous différentes formes, notamment les médicaments en vente libre tels que l'ibuprofène et le naproxène, ainsi que les médicaments sur ordonnance plus puissants.

La pollution causée par les anti-inflammatoires peut avoir plusieurs impacts sur l'environnement, principalement en raison de leur présence dans les eaux et les sols suite à leur utilisation et leur élimination.

Les anti-inflammatoires peuvent être rejetés dans les eaux usées à travers les industries pharmaceutiques lors de la fabrication des médicaments, ainsi que par l'élimination des médicaments périmés ou non utilisés. Ces substances peuvent contaminer les cours d'eau, les lacs et les océans. Même à de faibles concentrations, ces composés peuvent avoir des effets néfastes sur la vie aquatique, perturbant les processus physiologiques des organismes et perturbant les écosystèmes.

I-4 : Stabilité et dégradation du produit pharmaceutique

Un médicament est considéré comme stable lorsque ses propriétés essentielles ne changent pas ou changent au moins dans des proportions tolérables au cours d'un certain temps. La dégradation partielle est produite si l'effet thérapeutique n'est pas affecté, l'utilisation du principe actif et des excipients est autorisée [13].

Les principaux facteurs influençant la stabilité du produit pharmaceutique sont :

I-4-1 : La température externe

La stabilité physique et chimique des antibiotiques est influencée par la température. L'augmentation de l'être établies grâce aux études de stabilité, qui varient en fonction de la température de stockage prévue. Trois types de températures de stockage sont disponibles : le stockage température peut entraîner des modifications structurelles qui peuvent entraîner une diminution voire une perte de leur efficacité thérapeutique. La durée et les conditions de

conservation d'un médicament peuvent à « température ambiante », qui s'élève à 25 ± 2 °C, le stockage au réfrigérateur (5 ± 3 °C) ou le stockage au congélateur (-20 ± 5 °C) [14].

I-4-2 : L'humidité

La dégradation des médicaments est également influencée par l'humidité relative (HR). Cela est associé à la circulation de l'eau. On a donc démontré que lorsque la quantité d'humidité dans un système de poudre augmentait, cela entraînait une détérioration des produits actifs. Effectivement, une hausse de l'HR entraîne une hausse de la disponibilité d'oxygène dissout pour participer aux réactions d'oxydation, ainsi que de la quantité d'eau qui est responsable des phénomènes d'hydrolyse [14].

I-4-3: Biocontamination

La majorité des traitements médicaux ne sont pas stériles. Il est donc possible que des micro-organismes se trouvent et se multiplient dans le produit final, ce qui nécessite de maintenir leur nombre en dessous d'un seuil spécifique. La contamination peut se produire pendant la production, même si les mesures de précaution sont prises conformément aux bonnes pratiques de fabrication. Il est également possible à la contamination qui se produise après l'ouverture et la fermeture de préparations multidoses [14].

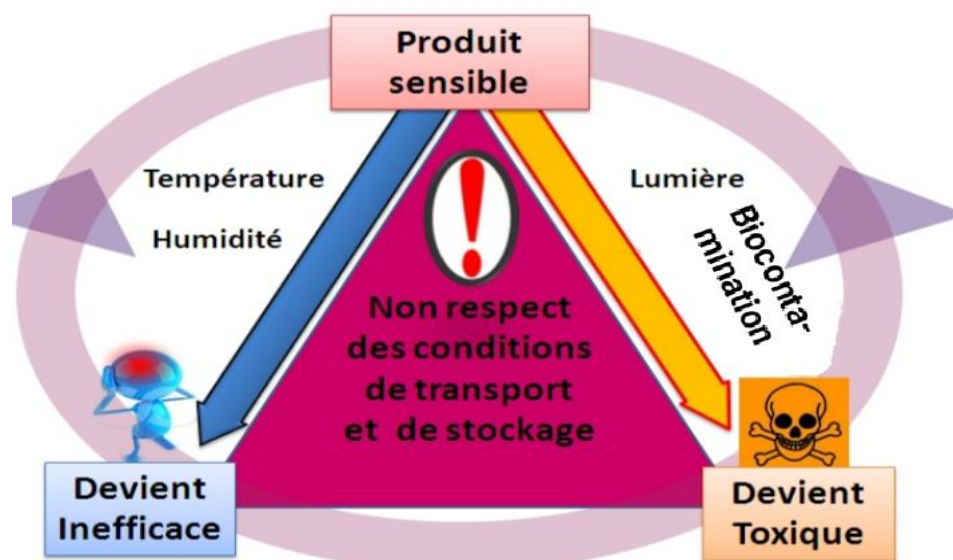


Figure I- 2: conséquences de non respect des conditions de transport et de stockage des produits pharmaceutique [15]

I-5 : Traitements conventionnels

I-5-1 : Traitements physico-chimiques

I-5-1-1 : Coagulation Flocculation :

La coagulation-flocculation est un processus physico-chimique largement utilisé dans le traitement de l'eau pour éliminer les particules en suspension, les colloïdes et d'autres impuretés. Voici comment cela fonctionne :

a) Coagulation :

Ce processus implique l'ajout d'un coagulant, généralement un sel métallique comme le sulfate d'aluminium (alun) ou le chlorure ferrique, à l'eau brute. Le coagulant forme des particules plus grosses en regroupant les particules fines en suspension. Les particules en suspension portent généralement des charges électriques de même signe, ce qui les empêche de

se regrouper naturellement. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et chaux [16].

b) Flocculation :

Une fois que les particules ont commencé à se regrouper, le processus de flocculation intervient pour former des flocs plus gros et plus lourds. Cela est généralement réalisé en ajoutant des produits chimiques de flocculation, tels que des polymères organiques, qui agissent en liant les particules en suspension pour former des flocons plus volumineux appelés flocs.

I-5-1-2 : Filtration Membranaire

La membrane de filtration est une fine barrière ou un matériau qui permet sélectivement à certaines substances de passer à travers tout en bloquant les autres. Elle est couramment utilisée dans diverses applications telles que la purification de l'eau, le traitement des eaux usées, la filtration de l'air et les processus médicaux.

I-5-1-3 : Adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se produit lorsqu'une molécule adsorbable (adsorbat) interagit avec la surface d'un solide (adsorbant) [17].

Les interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables et les phénomènes de diffusion en sont la cause. Ainsi, elle est favorisée sur des matériaux qui ont des surfaces importantes spécifiques. Les forces qui provoquent ce phénomène peuvent être physiques ou chimiques, agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui entraîne deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou « chimisorption » et l'adsorption physique ou « physisorption » [17].

I-6 : Les procédés d'oxydation avancés :

I-6-1 : Définition

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze [18] comme «des procédés de traitement des eaux à une température ambiante et pression atmosphérique», dont les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [19]. Ces

procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles HO^\bullet [20].

Voici quelques exemples de procédés d'oxydation avancés :

- ✓ Oxydation de l'ozone : L'ozone (O_3) est un puissant agent oxydant qui peut être utilisé pour décomposer les polluants organiques présents dans l'eau. Il est souvent utilisé en combinaison avec d'autres processus pour augmenter l'efficacité du traitement.
- ✓ Oxydation par rayonnement UV : Dans ce processus, la lumière ultraviolette (UV) est utilisée pour générer des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont des oxydants très réactifs. Ces radicaux libres attaquent les contaminants présents dans l'eau et les décomposent en composés plus simples.

Les procédés d'oxydations avancés sont couramment utilisés dans les installations de traitement des eaux usées municipales et industrielles pour éliminer les contaminants difficiles à traiter. Ils peuvent également être utilisés pour traiter les eaux contaminées dans le cadre de la décontamination de sites industriels ou de déversements accidentels. Ces technologies sont généralement plus coûteuses que les méthodes de traitement traditionnelles, mais elles sont plus efficaces pour les faibles concentrations.

I-6-2 : Les principaux procédés d'oxydations avancées

Les POA offrent différentes possibilités de formation de radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I-1 présente une classification possible des POA photochimiques.

Tableau I- 1 : Représentation de classification des procédés d'oxydation avancée[21].

H₂O₂ / Fe³⁺	Fenton
H₂O₂/ Fe²⁺ (Fe³⁺) UV	Photo-fenton (photo catalyse homogène)
TiO₂ /UV	Photocatalyse hétérogène
O₃ / UV	Oxydation UV
H₂O₂ / UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons)

Ghasemi M. et al. [22] ont synthétisé par une méthode facile visait principalement à créer une cathode comprenant des nanotubes de carbone (CNTs) et de l'hydroxyde double nano-couche de CuFe (NLDH) pour dégrader la céfazoline via le processus électro-Fenton. Le nano-composite CuFe-NLDH-CNTs a été efficacement incorporé à la surface du graphite de la cathode, augmentant la formation de HO• dans le réacteur photo-catalytique. L'ajout de CNT dans la matrice NLDH a grandement amélioré l'efficacité de dégradation de la céfazoline (89,9 %) par rapport aux cathodes recouvertes de CNTs (28,7 %) ou de graphite nu (22,8 %) en 100 minutes. En présence de 15 mM d'éthanol, l'efficacité de dégradation a diminué à 43,7 %, soulignant l'importance de HO•. Les conditions acides ont favorisé la dégradation, avec une efficacité de minéralisation de 70,1 % après 300 minutes. La détection des sous-produits intermédiaires a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie de masse (GC-MS).

Yuhui X. et al. [23] ont synthétisé la dégradation de la céfazoline (CFZ) par les composites Ag₃PO₄/BiOBr sous irradiation par la lumière visible a été exploré.

Les expériences ont été réalisées avec $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$ (10 mg/L) en suspension dans une solution CFZ (30 mL, avec une concentration de 10 mg/L) sous agitation continue en présence de lumière visible (>420 nm). Environ 95 % de dégradation a été obtenue dans 30 min avec lumière visible/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$, ce qui suggère que le système photocatalytique actuel peut être une méthode potentielle pour la décontamination du polluant CFZ. Le processus de dégradation du CFZ a été optimisé par rapport à quatre paramètres principaux dont le pH, Dosage $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$, concentration initiale de CFZ et irradiation temps, en utilisant la conception Box – Behnken. La méthodologie de surface a été utilisée avec succès pour étudier l'importance des facteurs à différents niveaux pendant la ZFC suppression. Un ajustement satisfaisant a été observé entre les résultats prédictifs et expérimentaux avec un coefficient de valeur de détermination R^2 de 0,9986. Les conditions optimales pour l'élimination du CFZ étaient un dosage d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$ de 0,75 g/L, un pH de la solution de 6,25, concentration initiale de CFZ de 15 mg/L et durée d'irradiation de 30 min, au cours desquelles l'élimination complète (100 %) du CFZ a été obtenue. Les résultats de cette étude indiquent que la surface de réponse la méthodologie est applicable dans l'optimisation pour la suppression des CFZ par composite $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$.

I-7 : Généralité sur la photocatalyse hétérogène

I-7-1 : Définition

La photocatalyse est l'une des technologies d'oxydation avancées (TOA) et peut être décrite comme processus catalytique de réaction photochimique. Elle est utilisée pour la dégradation des composés organiques en CO_2 , H_2O [24] .

La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement, donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface [25] .

Le processus de photocatalyse hétérogène implique généralement l'absorption de photons par le matériau catalytique, ce qui génère des paires d'électrons et de trous d'électrons. Ces porteurs de charges peuvent alors participer à des réactions chimiques, comme des oxydations

ou des réductions, à la surface du matériau catalytique. Un exemple bien connu de la photocatalyse hétérogène est la dégradation des polluants organiques dans l'eau ou dans l'air, où la lumière solaire ou une source de lumière artificielle est utilisée pour activer le catalyseur et déclencher la réaction de dégradation.

Généralement, le processus de catalyse hétérogène existe sous deux types [24] :

- Une photolyse catalysée, où la réaction catalysée par un catalyseur non activé par les photons.
- Un processus de catalyse photo-générée, où le catalyseur intervenant lors de la réaction est activé par les photons.

En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques [26] :

- a) Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photo-catalyseur.
- b) Adsorption du polluant à la surface du photo-catalyseur.
- c) Réaction dans la phase adsorbée.
- d) Désorption des produits de réaction.
- e) Transfert des produits de la surface du photo-catalyseur à la solution.

Les photo-catalyseurs sont des semi-conducteurs intermédiaires électroniques entre isolants et métaux. Les semi-conducteurs sont isolants Contrairement aux métaux, à une température de zéro Kelvin (zéro absolu).

Plusieurs photo-catalyseurs tel que : TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ...etc. ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques [27].

I-7-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation de catalyseurs qui peuvent accélérer une réaction chimique en présence de lumière, sans être consommés dans le processus.

L'activation du semi-conducteur se fait par l'absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite. Lorsque le semi-conducteur absorbe

des photons d'énergie, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction cela crée un trou (h^+). Ces paires (e^- / h^+) photo-générées sont responsables des réactions d'oxydoréductions formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques [28].

L'énergie de gap est la différence d'énergie entre les bandes de conduction et les bandes de valence.

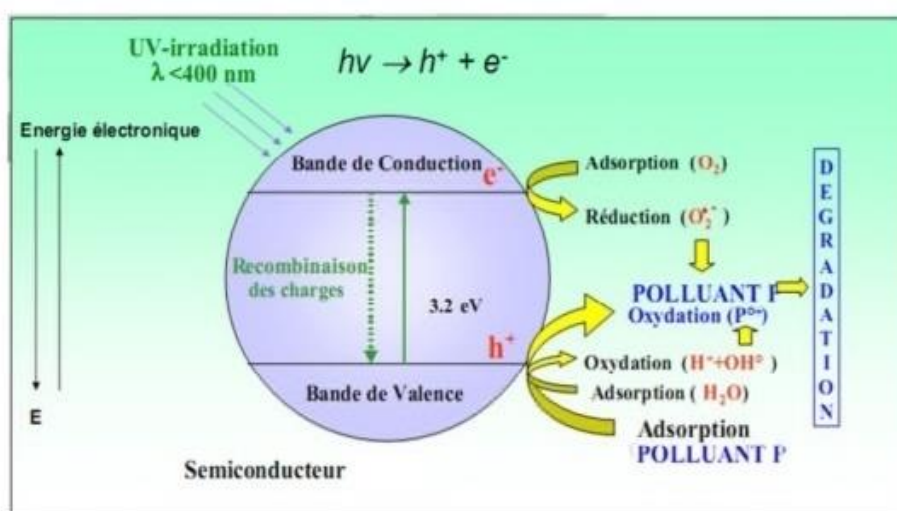
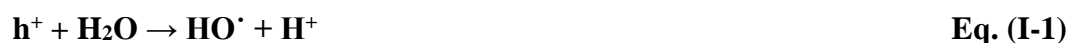


Figure I- 3: Schéma du mécanisme de dégradation photo-catalytique [17]

Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-) issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle HO^\bullet [Eq 1-2]:



Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène O_2 dissous pour former des radicaux libres. Super-oxyde $O_2^{\bullet-}$, et le radical hydro-pyroxyle $HO_2^{\bullet-}$ [Éq. 3-4]



I-7-3 : Le semi-conducteur

La photocatalyse est le processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux). Il s'agit d'améliorer les conditions opératoires d'un procédé de photocatalyse [29].

Un photo-catalyseur doit être caractérisé par une activité élevée, une résistance à l'empoisonnement et une stabilité en cas d'utilisation prolongée à des températures élevées

En outre, il est souhaitable que le photo-catalyseur puisse utiliser non seulement les UV, mais aussi la lumière visible [30].

Quelques procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants et où il implique la photocatalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane [31], il supporté sur une argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse [29].

I-7-4 : Les Principaux Paramètres influençant la dégradation photo-catalytique

L'activité photocatalytique dépend de plusieurs facteurs. Dans cette section, nous présentons l'influence principale de chaque paramètre sur la réaction photo-catalytique.

I-7-4-1 : L'oxygène

L'oxygène est l'élément principal de la dégradation photo-catalytique des composés organiques. La présence d'oxygène (accepteur d'électrons) limite la recombinaison des charges (h^+/e^-) favorise l'efficacité photo-catalytique par séparation des charges.

I-7-4-2 : La température

La température du système peut influencer la vitesse de la réaction. Dans certains cas, une augmentation de la température peut accélérer la dégradation, tandis que dans d'autres cas, cela peut entraîner une désactivation du catalyseur.

Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés absorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [32]. La température optimale pour l'activité photo-catalytique est généralement la température ambiante, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [33].

I-7-4-3 : Le pH du milieu réactionnel

Le pH de la solution influe sur la charge surfacique du catalyseur [34] et sur les tailles des agrégats de particules dans l'eau [35].

Le pH peut influencer l'activité catalytique du matériau en modifiant sa charge de surface et sa capacité d'adsorption des polluants.

I-7-4-4 : La concentration de catalyseurs

La vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la concentration de catalyseur engagée ; cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur [36].

I-7-4-5 : la concentration de polluants

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood peut expliquer l'effet de la concentration de polluants sur les taux de dégradation. En fait, la concentration initiale des contaminants est souvent liée au taux de dégradation des composés organiques.

I-7-4-6 : L'intensité du flux lumineux

Des travaux ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5 [37]. Par contre, pour

des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photo-catalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [38].

I-7-4-7 : La longueur d'onde

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, car les semi-conducteurs ne s'activent que dans le domaine UV à moins qu'ils n'aient subi des modifications internes (dopage, etc.) et pour que la photo catalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap [39].

I-7-4-8 : La masse du catalyseur

Le taux de dégradation initial est proportionnel à la masse du photo-catalyseur. En revanche, jusqu'à une certaine valeur de masse m , un excès de particules apparaît limitant la pénétration du rayonnement UV. Par conséquent, la masse optimale doit être sélectionnée en fonction de la géométrie du réacteur utilisé.

I-7-5 : La photocatalyse solaire

La photocatalyse solaire est un processus qui utilise des catalyseurs pour accélérer des réactions chimiques en présence de lumière solaire.

Il est possible de convertir la photocatalyse utilisant la lumière UV artificielle en photocatalyse utilisant la lumière UV solaire en utilisant 3 à 5 % de l'énergie UV-A du spectre solaire, ce qui est appelé « photocatalyse solaire » [40].

TiO₂ est immobilisé sur un support généré lors de traitements biologiques anaérobies. Dans cette situation, on utilise des plaques photo-catalytiques. Ces plaques sont constituées de charbon actif qui absorbe les odeurs, et de dioxyde de titane qui, sous l'influence de la lumière solaire ultraviolette, détruit les odeurs. Un prototype de réacteur à « membrane de flux » a été conçu et validé. L'eau s'écoule sur des étapes successives couvertes par le catalyseur [40].

La photocatalyse solaire présente également des défis importants, notamment en termes d'efficacité énergétique, de stabilité des catalyseurs. Des recherches continues sont donc

nécessaires pour surmonter ces défis et réaliser pleinement le potentiel de cette technologie prometteuse.

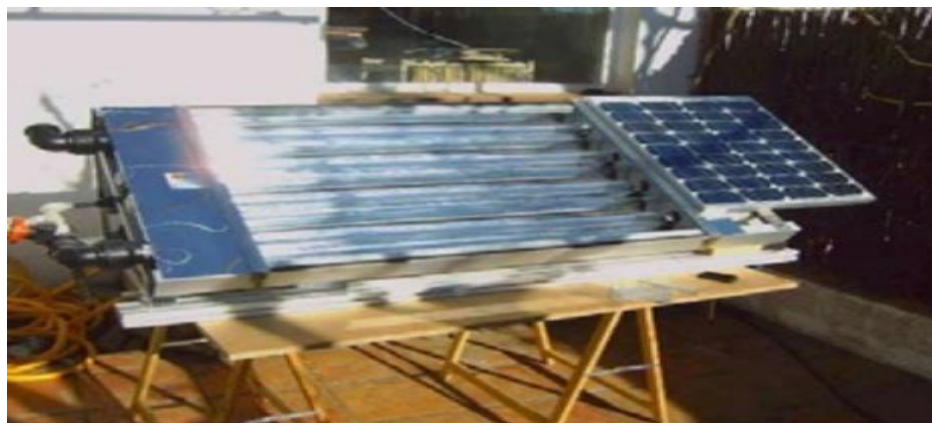


Figure I- 4 : Photo-réacteur pilote solaire totalement autonome [40]

I-7-6 : L'application de photocatalyse

Plusieurs applications environnementales de la photocatalyse sont déjà ou sont en train d'être industrialisées.

Les applications peuvent vont des revêtements d'objets ou d'édifices en plein air (vitrage, éclairage, bétons, verres, glaces,) grâce à une couche submicronique (donc invisible) de TiO_2 , ce qui les rend « auto-nettoyant ». Elles s'appliquent également à l'intérieur des bâtiments, en utilisant un éclairage artificiel dont une partie de leur spectre d'émission est dans l'ultraviolet. Le rayonnement UV d'une lampe à fluorescence est généralement de $0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et celui d'une lampe à incandescence est de $0,07 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ [41].

Ainsi que l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x). La photocatalyse peut être utilisée dans des cellules solaires photo électrochimiques pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, offrant ainsi une source d'énergie renouvelable [42].

Aussi dans le traitement des eaux, par exemple la destruction des composés chlorés provenant des méthodes de décontamination de l'eau, ainsi que les hydrocarbures, phénol et de leurs dérivés [43].

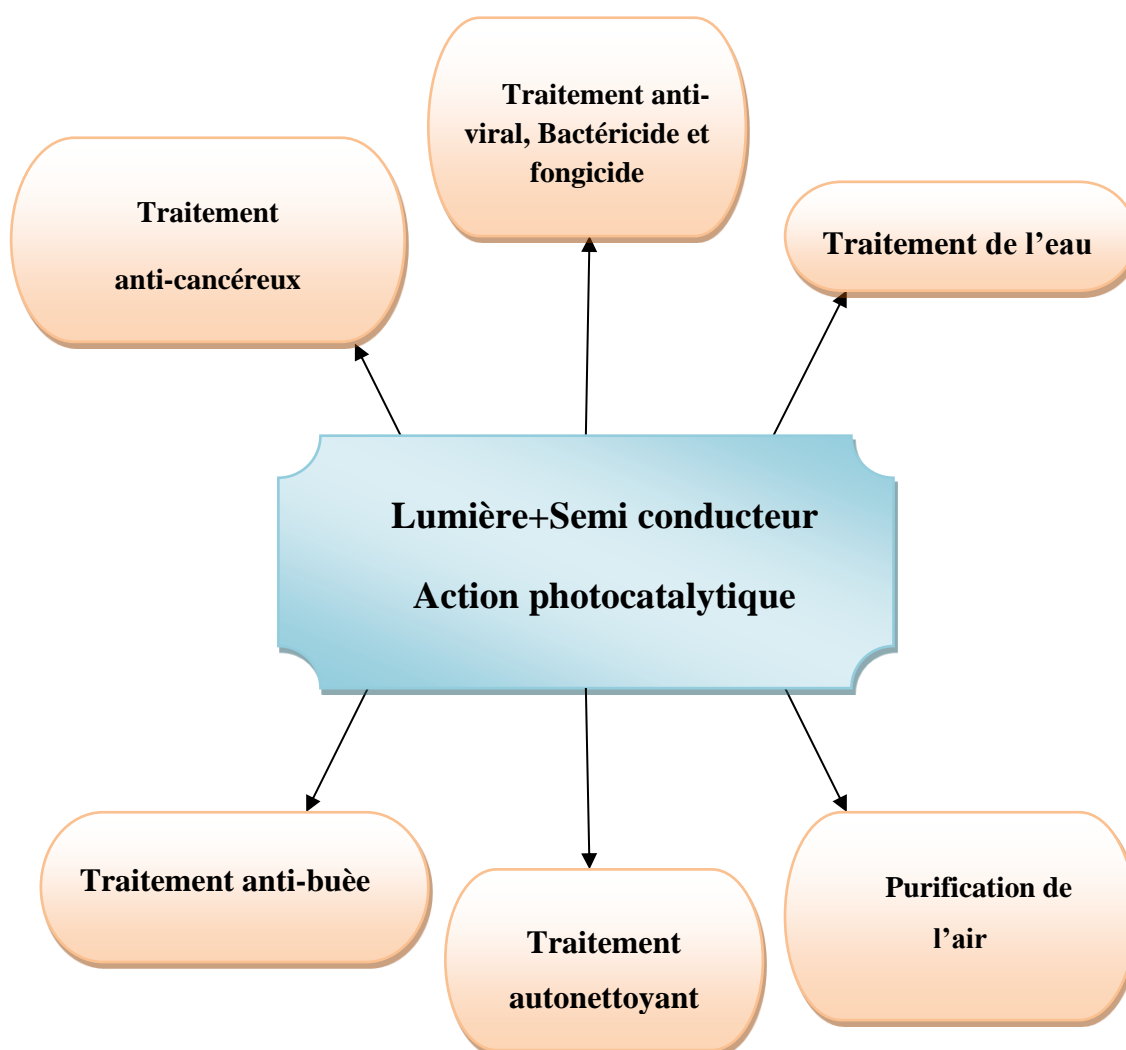


Figure I- 1: Domaine d'application de la photocatalyse hétérogène [44].

I-7-7 : Les avantages de photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux, on peut citer [45]:

- La préservation de l'environnement nécessite spécifiquement la purification des effluents notamment les eaux et l'air.
- Elimination des gaz dangereux, les odeurs
- la photocatalyse est un phénomène destructif qui fonctionne à température et pression ambiante.

- Minéralisation possible : formation des espaces comme le H₂O.
- Pour de faibles concentrations en polluants elle est efficace.
- Consommation d'énergie est faible.

I-7-8 : Les inconvénients de la photocatalyse

Bien que la photocatalyse présente de nombreux avantages, elle comporte également certains inconvénients et limitations [1] :

- Le transfert de masse permet de limiter la quantité de photo-catalyseur nécessaire après la réaction.
- Épuisement des filtres.
- L'efficacité et la durabilité de la lampe sont restreintes pour les réacteurs qui utilisent une lampe.
- Les problèmes liés aux eaux usées posent des difficultés dans la dégradation photo-catalytique.
- Problèmes de stabilité : Certains catalyseurs photo-catalytiques peuvent être sensibles à la désactivation ou à la dégradation sous l'effet de conditions environnementales adverses, limitant ainsi leur durée de vie et leur efficacité à long terme.

Les rejets des produits pharmaceutiques dans la nature posent un problème majeur en impact environnemental, plus particulièrement les antibiotiques et les anti-inflammatoires, plusieurs travaux publiés dans la dégradation de ces produits récalcitrants par la photocatalyse.

Gurkan Y.Y et al.[46] ont étudié la dégradation photo-catalytique de la céfazoline dans des suspensions aqueuses de TiO₂ dopées et non dopées par l'azote (N), sous irradiation UV et solaire. Les photo-catalyseurs TiO₂ ont été préparés par une méthode d'imprégnation humide naissante. Les échantillons dopés au N ont été caractérisés par SEM-EDX, XRD, UV-DRS, XPS et BET. Une dégradation de 53 % a été obtenue en 60 minutes avec l'utilisation d'UV/TiO₂Degussa P25, qui présente une granulométrie d'environ 21 nm et une surface spécifique de 50 m²/g. Pour le TiO₂ dopé au N, un taux de dégradation de 76 % de la céfazoline a été atteinte en 50 minutes sous l'UV, démontrant également une activité photo-catalytique

substantielle sous irradiation directe du soleil, avec 80 % de la céfazoline éliminée en 30 minutes

Ataei A. et al. [47] ont synthétisé un nano-composite ternaire à base de zéolite clinoptilolite (CdS-CaFe₂O₄-CP) en utilisant des techniques de caractérisation approfondies telles que la diffraction des rayons X (DRX), la cartographie par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDX), la surface spécifique (BET/BJH), la spectrophotométrie UV-Vis ...

Deux méthodologies, la surface de réponse (RSM) et le réseau neuronal artificiel (ANN) ont été utilisées pour évaluer l'activité photo-catalytique du nano-composite ternaire dans la dégradation du CEZ sous irradiation visible. Les résultats de la RSM ont montré que plus de 86 % du CEZ était dégradé dans des conditions optimisées (rapport solide/solution = 0,6 g L⁻¹ ; [CEZ]₀ = 15 mg L⁻¹ ; pH : 7 ; Temps = 90 min). Selon les résultats de l'ANN, le pH de la solution était le paramètre le plus influent, avec un effet de 30 % sur l'ampleur de la dégradation. L'analyse du mécanisme du processus a révélé que les espèces actives principales du photo-catalyseur étaient O₂⁻ et h⁺. Ces informations montrent que l'ajout de CP au CaFe₂O₄ a amélioré l'efficacité de dégradation de CFZ, ce qui suggère un effet bénéfique de l'ajout de CP sur les performances du catalyseur.

Khalid K. A et al. [48], ont « synthétisé par la technique de Co-modèle direct respectueuse de l'environnement, avec une concentration de céfazoline de 2mg/l, durant une période de 90 minutes dans l'obscurité, jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption/désorption soit atteint. Les taux de décomposition de la Céfazoline utilisant du TiO₂ et du TSN étaient respectivement de 40% et 46%. La plus haute valeur de photo-décomposition a été enregistrée avec l'utilisation du TSN@ZSM-5 méso-poreux, atteignant 98,5%. Cela s'explique par la grande surface spécifique (S_{BET} = 360 m²/g) et la large taille des pores, permettant un temps d'exposition dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 325 nm pendant 360 minutes.

Le photo-catalyseur de nano-hétérojonction a conservé son efficacité élevée et sa grande durabilité. En fonction des résultats globaux, il est possible que le photo-catalyseur de nano-hétérojonction proposé soit reconnu comme une solution crédible pour être intégré à l'usine de

traitement des eaux usées, permettant ainsi de neutraliser les effets nuisibles des déchets médicaux dans les milieux aqueux.

Tableau I- 2: Présente les résultats de photo-dégradation de CFZ par différents photo-catalyseurs selon la littérature

Photo-catalyseur	[CFZ] (mg/L)	S _{BET} (m ² /g)	T _{De} %	t (min)	Mode de synthèse	[Réf]
TiO₂Degussa P25	4,54	50	53%	6min R.UV	Commercial	[46]
			76%	50 min R.Solaire		
0.5%N TiO₂ calciné à 623 °C/3h	4,54	86,7	80%	30min R.Solaire	Imprégnation par voie humide	
			75%	30min R.UV		
CdS-CaFe₂O₄-CP	15	4,86	86%	90	Co-modèle direct	[47]
-TSN@ZSM- 5	2	360	98,5%	360 min R.V	Écologique déco- modèle direct	[48]
TiO₂	2	48	40%	360		
TSN	2	32	46%	360		

I-7 : Conclusion

En conclusion, la compréhension théorique de la photocatalyse nous a permis d'appréhender son potentiel dans de nombreux domaines. Passons maintenant à une exploration pratique en plongeant dans le chapitre 2, où nous examinerons en détail les matériaux et les méthodes qui sous-tendent cette science fascinante. Nous allons explorer les matériaux catalytiques, les techniques de préparation, les méthodes de caractérisation et les conditions de réaction. En combinant ces éléments, nous serons en mesure de mieux comprendre comment la photocatalyse peut être optimisée pour répondre aux défis actuels en matière d'environnement, d'énergie et de catalyse chimique.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés d'explorer l'effet photocatalytique d'un oxyde synthétisé par méthode hydrothermale (HTP). Le matériau obtenu a été testé dans la photo-dégradation de CFZ sous lumière visible en comparaison à d'autres photo-catalyseurs et d'autre polluant organique (RhB) et inorganique (CrVI).

Chapitre II : Matériaux et méthode

II-1 : Introduction

L'usage de médicaments conduit à la présence de résidus dans tous les écosystèmes, notamment les eaux de surface, les eaux souterraines et les sols. Dans ce jour-là, la dépollution de l'eau est devenue important pour assurer sa survie sur la planète [49]. Parmi les procédés de la dépollution de l'eau est la photocatalyse hétérogène, qui peut être réalisé à pression et température ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques. Elle constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau [1].

La première étape nécessaire dans le processus photo-catalytique est l'adsorption, ce processus repose sur l'échange de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) contenant des composés organiques ou inorganiques et une phase solide, appelée l'adsorbant. Les principaux adsorbants utilisés sont les charbons actifs commerciaux, qui sont souvent les seuls utilisés dans les traitements des eaux [50].

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés physico-chimiques de céfazoline, ainsi les méthodes de préparation et de caractérisations des photo-catalyseurs étudiant.

II-2: Produits utilisés

II-2-1 : La céfazoline

II-2-1-1 :Définition

La céfazoline est un antibiotique semi-synthétique [46] , son introduction dans le sol et les ressources en eau en tant que contaminants réfractaires entraîne des conséquences environnementales significatives [28].

Le nom commercial de la céfazoline est cefazal, et elle est fabriquée par la société SOPHAL. La céfazoline est un antibiotique de première génération de la classe des céphalosporines, que l'on retrouve dans les milieux aqueux en tant que polluant en raison de son utilisation très répandue [46].

La céfazoline (CFZ) est largement présente dans les effluents du traitement des eaux usées et dans les eaux réceptrices et causé des impacts sévères sur l'écosystème. La dégradation de la CFZ par photocatalyse a attiré une attention croissante en raison de ses caractéristiques respectueuses sur l'environnement [51].

II-2-1-2 :Propriétés physico-chimiques de céfazoline

Les propriétés physico-chimiques de céfazoline sont récapitulées dans le tableau II-1 ci-dessous [52].

Tableau II- 1: les propriétés chimiques de céfazoline

Nom propre	Céfazoline sodique
Nom chimique	6R,7R)-7-(2-(1H-tetrazol-1-yl)acetamido)-3-((5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-ylthio)methyl)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-carboxylate de sodium
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₁₃ N ₈ NaO ₄ S ₃
Masse moléculaire	454.51 g/mol

La céfazoline sodique est une poudre cristalline blanche et inodore. Aisément soluble dans l'eau, elle est légèrement soluble dans le méthanol et l'éthanol et presque insoluble dans le benzène, l'acétone et le chloroforme. Le pH de la solution reconstituée se situe entre 4,5 et 6,0 [53].

II-2-1-3 :Utilisation de céfazoline

La céfazoline est un antibiotique utilisé pour traiter des infections bactériennes graves, touchant les poumons, les os, l'estomac, les valvules cardiaques et les voies urinaires. Elle appartient au groupe d'antibiotiques le plus largement utilisé, et inhibe la biosynthèse de la paroi cellulaire d'une manière similaire à celle des pénicillines. La céfazoline est constituée d'un système à deux anneaux β -lactame- Δ^3 -dihydrothiazine fusionné dans sa structure moléculaire,

comme indiqué ci-dessus. La souche inhérente à l'anneau β -lactame instable est généralement considérée comme le facteur essentiel de la forte activité antibiotique de ce composé [46].

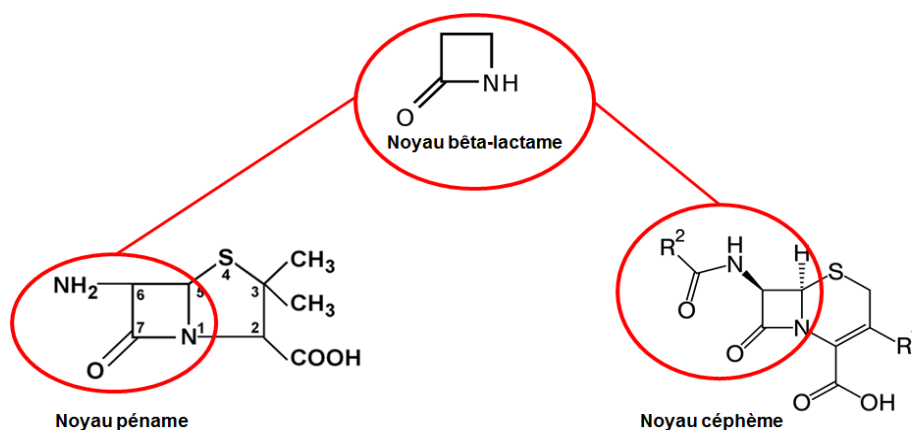


Figure II- 1 : Image représente la structure de β -lactame

II-2-1-4 : Toxicité de céfazoline

Il existe une relation concentration-toxicité concernant les principaux antibiotiques et notamment la céfazoline qui est difficile à traiter. La céfazoline présente une toxicité environnementale notable. Elle peut entraîner des perturbations importantes dans l'écosystème aquatique, notamment en inhibant la croissance des algues vertes. Les effets toxiques incluent une production accrue de réactifs oxygénés, une inhibition de la photosynthèse et des perturbations dans le métabolisme de l'azote et des glucides. Cette toxicité est exacerbée lorsqu'elle est combinée avec d'autres antibiotiques. [54].

II-2-1-5 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la céfazoline

Les différentes étapes de la dégradation de la céfazoline en présence d'un catalyseur, se déroulent dans l'ordre suivant :

1. Des radicaux OH^\cdot ou H^+ attaquent l'anneau à plusieurs chaînes et le groupe méthyle du CFZ, formant ainsi le produit P1.
2. P1 subit une décarboxylation pour donner naissance à l'intermédiaire P2.

3. La chaîne latérale acylamido de P1 subit un clivage de la liaison C-C, conduisant à la formation de P3.

4. Sur un site de P3, une réaction d'addition électrophile se produit dans l'amine primaire, suivie d'une hydrolyse dans un groupe latéral, donnant ainsi naissance à P4.

5. L'anneau β -lactame du CFZ est hydrolysé pour former P5, accompagné du clivage d'une liaison C-C et de l'attaque OH⁻ sur le méthyle dans le thiadiazole, ce qui produit P6.

6. Enfin, le départ du tétrazole dans la chaîne latérale et du substituant 5-méthyl-1,3,4-thiadiazol-2-yle de P5 génère P7.

Voici un exemple des voies proposées pour la dégradation photocatalytique du CFZ par cys-BiOBr [51].

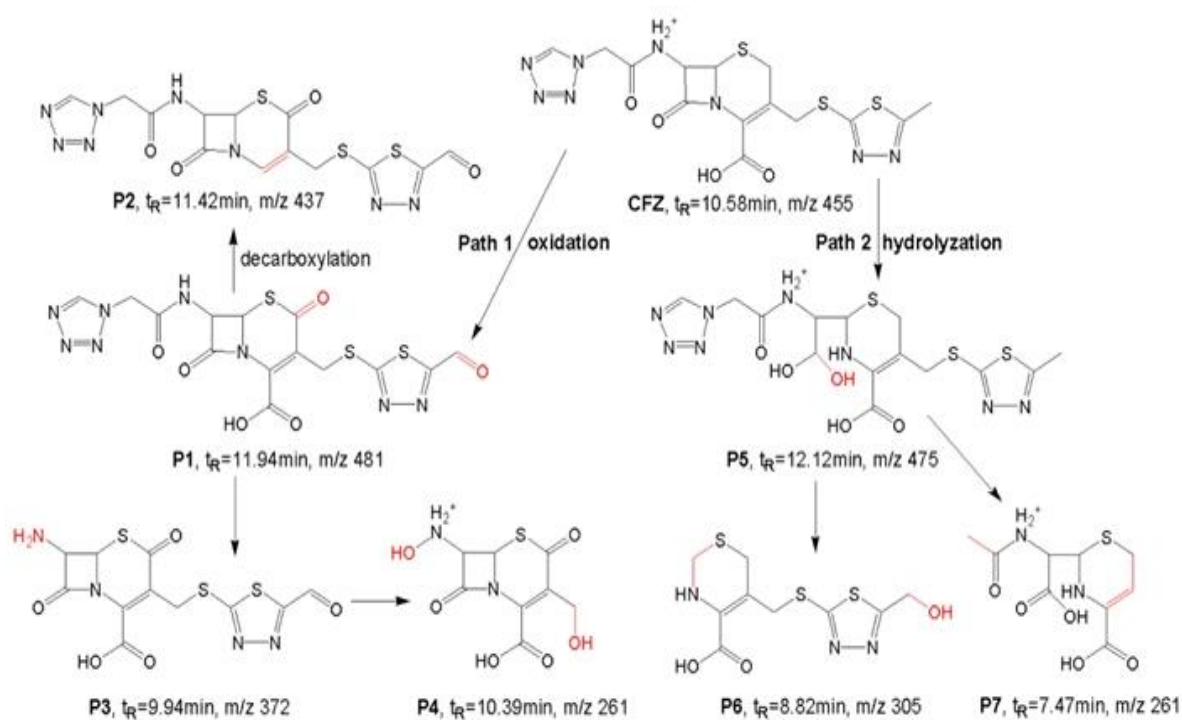


Figure II- 2 : les voies proposées pour la dégradation photocatalytique du CFZ par un semi-conducteur [51]

II-2-1-5 : L'effet des bandes dans la spectroscopie UV-vis

L'analyse du spectre UV de plusieurs dérivés des produits organique a révélé comment la planéité et la conjugaison influent sur la position et l'intensité des pics d'absorption. Les substituants qui modifient la planéité de la molécule entraînent à la fois un déplacement vers des longueurs d'onde plus courtes (effet hypsochrome) et une diminution de l'intensité d'absorption (Effet hypochrome). En revanche, les substituants qui renforcent la conjugaison induisent des déplacements vers des longueurs d'onde plus longue et correspondante à une diminution de l'énergie de la transition (effet bathochrome) et une augmentation de l'intensité d'absorption (effet hyperchrome) [55].

La gamme de longueurs d'onde du spectre ultraviolet pour l'analyse s'étend généralement de 190 à 400 nm. Tandis que, celle du spectre visible va environ de 400 à 800 nm [56].

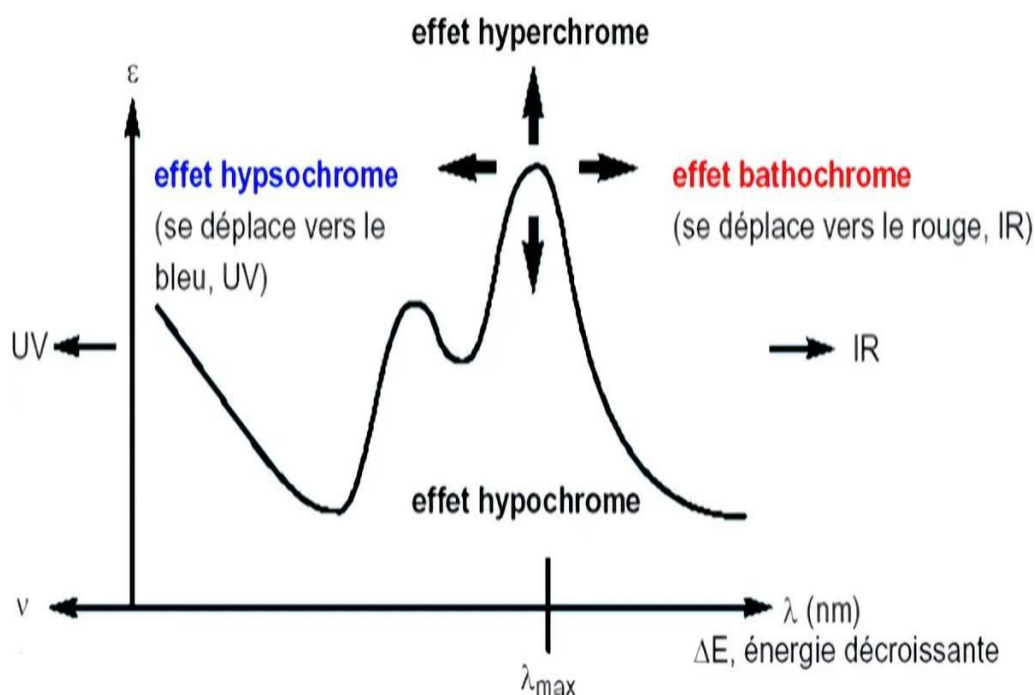


Figure II- 3 : Schéma représentant l'effet de la planéité et la conjugaison sur la position et l'intensité des pics d'absorption dans le spectre UV- visible[56].

II-2-3 : Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors des essais expérimentaux sont :

1. Le céfazoline antibiotique.
2. Bi_2Cl_3 , KI.
3. Oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (136 g/mol).
4. L'éthanol absolu à 99% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
5. Le méthanol (CH_3OH).
6. Hydroxyde de sodium (NaOH).
7. Acide chlorhydrique (HCl).

II-3 : Matériaux et méthodes

II-3-1 : Spectrophotomètre UV-Visible

L'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude de la concentration des substances absorbantes [57].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [58], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorbé les photons UV ou visible [59]. La figue II-4 représente l'appareil de spectrophotomètre UV-visible qu'on a utilisé pour mesurer les absorbances.



Figure II- 4: Image de l'appareil spectrophotomètre UV-Vis de laboratoire

II-3-2 : Réacteur photochimique

Un "réacteur photochimique" est un appareil utilisé en chimie pour effectuer des réactions chimiques qui sont activées ou accélérées par la lumière. Ces réacteurs exploitent le principe de la photochimie, où la lumière agit comme un catalyseur pour déclencher ou accélérer une réaction chimique spécifique.

Un "réacteur à lampe visible" pourrait faire référence à un type spécifique de réacteur photochimique utilisant la lumière visible comme source d'énergie pour activer des réactions chimiques. Ces réacteurs sont utilisés dans la photochimie, une branche de la chimie qui étudie les réactions chimiques déclenchées par l'absorption de lumière.

Les éléments constitutifs du réacteur comprennent :

- Réacteur photochimique cylindrique en verre qui constitue donc notre réservoir. Elle est soumise à une agitation tout au long de la manipulation pendant une durée limitée.
- Un agitateur mélange les réactifs pour assurer une distribution homogène et une réaction efficace.
- Une lampe visible
- Le réacteur a été mis sous un système de refroidissement pour éviter l'évaporation des solutions

II-3-3 : Appareil de centrifugation

Un appareil de centrifugation est un équipement de laboratoire utilisé pour séparer les composants d'un mélange liquide en fonction de leur densité en appliquant une force centrifuge.

La centrifugation repose sur le principe de la force sommet. Lorsque l'appareil tourne, les échantillons dans les tubes sont poussés vers l'extérieur. Les composants plus denses du mélange migrent plus rapidement vers le fond du tube, tandis que les composants moins denses restent plus proches du sommet. Cette méthode permet de séparer le matériau.



Figure II- 5: Image Appareil de centrifugation

II-4 : Méthodologies expérimentale

II-4-1 : Mode opératoire

Les manipulations se déroulent suivant les étapes suivantes :

- Préparation des solutions de CFZ avec les concentrations désirées.
- Remplir le bécher de la solution de polluant à la concentration désirée.
- Introduction le MS1B dans le bécher.
- Agitation de la suspension pendant 30 minutes.
- Prises d'échantillons d'un volume de 7mL sont prélevées à des intervalles de temps réguliers.

- Analyse des échantillons prélevés par spectrophotomètre UV/visible.

II-4-2 : Préparation de la solution du CFZ

La solution mère du CFZ de concentration 100 mg/L dans une fiole de 250 ml. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du CFZ au cours du temps est effectué par spectrophotométrie UV/Visible.

II-4-3: Méthode d'analyse

II-4-3-1 : Analyse des solutions de CFZ par spectrophotométrie UV-Visible

La méthode de spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée pour évaluer les résidus de CFZ, permettant une analyse précise des concentrations restantes dans l'échantillon. Cette technique a fourni des informations essentielles sur la cinétique de la réaction et les produits formés, contribuant à une meilleure compréhension du processus étudié.

Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert, est une loi fondamentale de la physicochimie qui établit la relation entre la concentration d'une solution et l'absorbance de la lumière à travers cette solution. Elle est couramment utilisée en spectroscopie pour déterminer la concentration d'une substance dans une solution en mesurant l'absorbance de la lumière par cette solution.

La loi de Beer-Lambert est formulée comme suite :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon LC \quad \text{Eq. (II-1)}$$

Avec :

A : absorbance

I₀ : intensité du faisceau incident à la longueur d'onde λ

I : intensité du faisceau émergente à la longueur d'onde λ

I : Longueur du chemin optique (longueur de la solution à traverser).

ϵ : Coefficient d'absorption molaire.

C : Concentration de la solution.

II-4-3-2 : Analyse par le pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Un pH-mètre est un dispositif utilisé pour mesurer le niveau d'acidité ou d'alcalinité d'une solution en utilisant une électrode.



Figure II- 6: Image de l'appareil de pH mètre

II-4-3-3 : Détermination de la longueur d'onde de CFZ

La structure et le spectre d'absorption de la solution de CFZ (17mg/L) est illustré dans la figure II-7 en balayant à des longueurs d'onde de 200 nm à 400 nm. Par conséquent, Le spectre présente une bande dans la région Ultraviolet à une longueur d'onde de 272,5 nm.

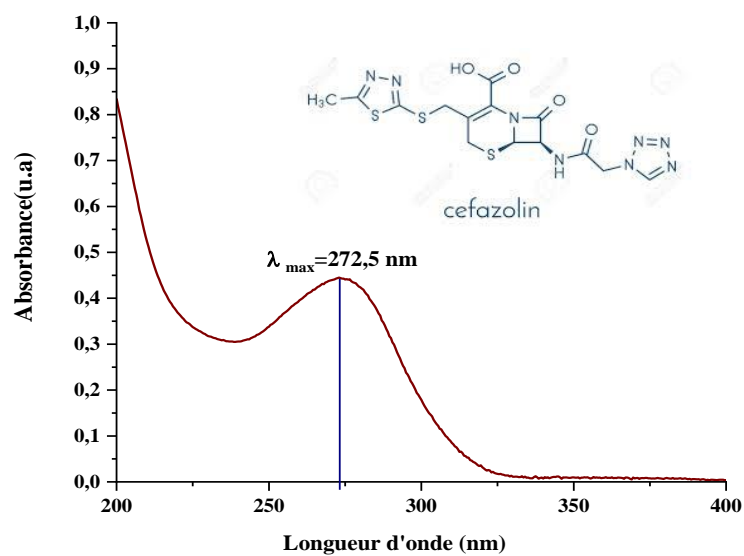


Figure II- 7 : Présentation de la structure ainsi le balayage de spectre UV-vis de la CFZ

II-4-3-4 : Courbe d'étalonnage du CFZ

La courbe d'étalonnage est obtenue par le traçage de différentes concentrations du CFZ en fonction d'absorbances.

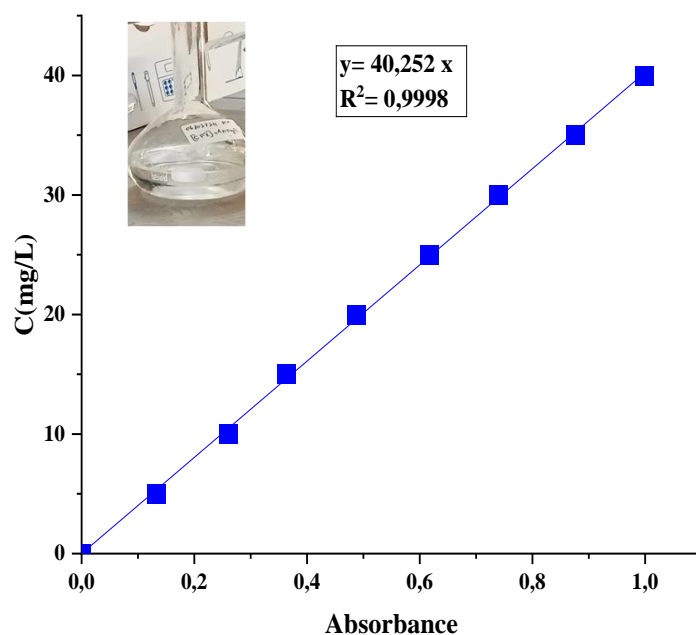


Figure II- 8 : Image représente la courbe d'étalonnage du (CFZ) à $\lambda_{\text{max}} = 272.5 \text{ nm}$

II-4-3-5 :Synthèse et préparation de matériau

Le matériau a été synthétisé en mélangeant deux oxydes métalliques distincts dans des solutions séparées.

Une solution de Bi_2Cl_3 a été dissoute dans l'eau avec agitation ultrasonique, puis mélangée avec une solution de KI dissoute dans l'alcool. Ce mélange a été chauffé à 130°C dans un autoclave pendant 24 heures, puis le matériau résultant, désigné M-S1-B, a été isolé par centrifugation, lavé et séché à 80°C .

Le Schéma 1 illustre le procédé global de la synthèse de non matériau

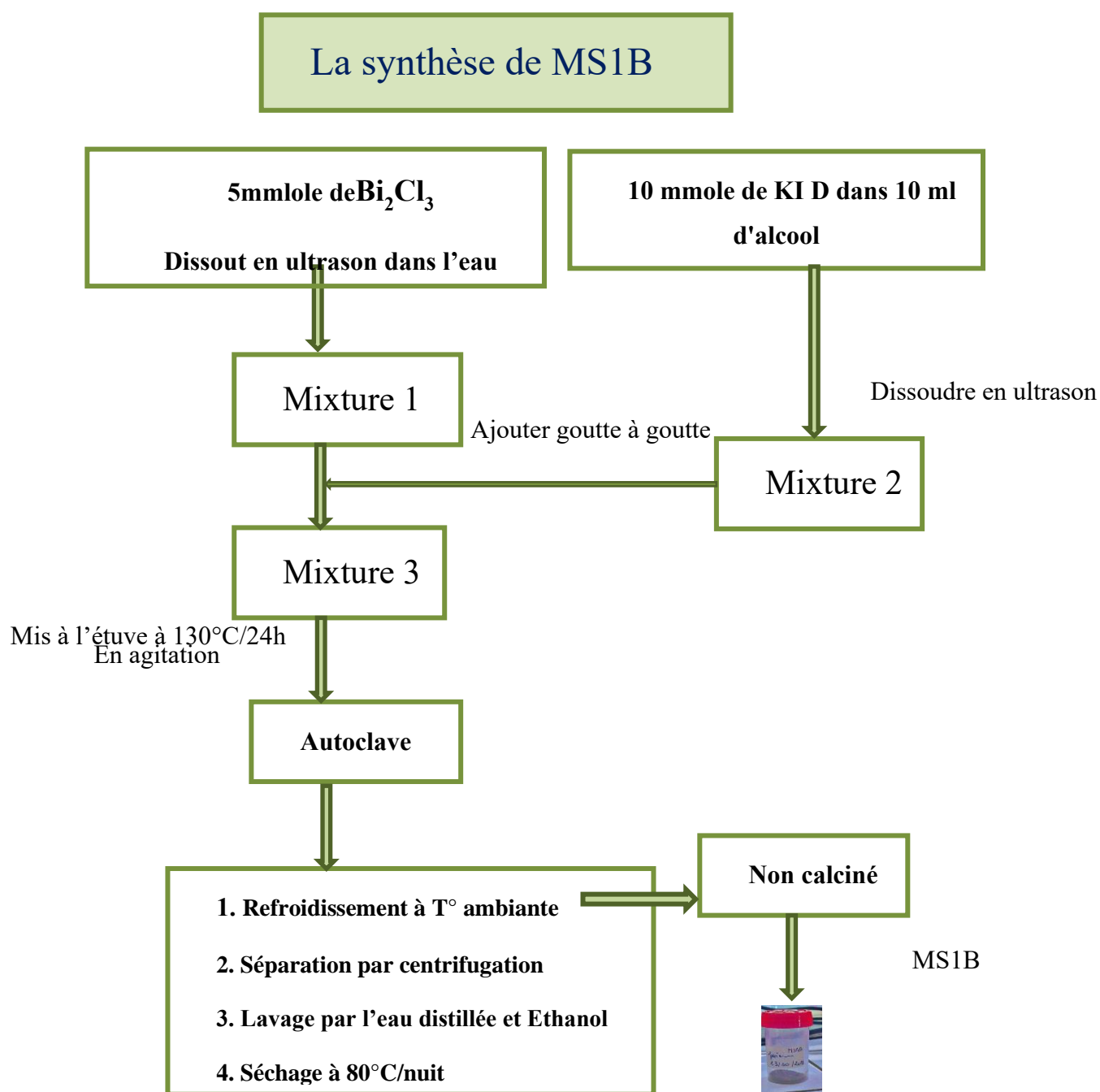


Figure II- 9 : Synthèse de matériau MS1B

II-5- : La Cinétique d'adsorption

Avant la réduction photo-catalytique des composés inorganiques en solution aqueuse, la première étape en photocatalyse est l'adsorption. Cette étape implique le transfert de masse du

liquide ou du gaz vers un solide, ce qui entraîne généralement une diminution de la concentration du composé en solution.

II-5-1 : Système sans lampe

Premièrement, on a préparé une solution fille de 17mg/L a partir d'une solution mère de 98.07 de CFZ.

L'étude de la Cinétique d'adsorption à laquelle le CFZ est absorbés par le matériau M-S1-B a été étudiée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 100mL de CFZ, avec un ratio solide/solution de 1 g/L. Les solutions ont été agitées magnétiquement à l'abri de la lumière pendant 30 minutes à une température ambiante, des échantillons d'environ 7 ml ont été prélevés et centrifugés.

II-5-2 :Système avec lampe

Après 30 minutes sans lampe nous avons mis la solution dans un réacteur sous lampe avec agitation à intervalles réguliers de 10 à 20 minutes pendant 2 heures a température ambiante (la distance sol-lampe =14 cm), puis centrifugés. Les concentrations d'équilibre de CFZ dans les surnageant ont été analysées à 200 nm et 400 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis JASCO V-730.

II-5-3 :Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère [60].

L'isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse. il existe différents profils d'isothermes .les principales mises en équations sont celles de Langmuir, Freundlich et de Brunauer , Emmett et Teller (BET) [61].

La courbe d'isotherme d'adsorption a été établie en présence de MS1-B dans une suspension avec un rapport solide sur liquide de 1g/L à pH naturel. La concentration du contaminant CFZ variait entre 0 et 45 mg/L. Après un temps d'équilibrage de 120 min dans

l'obscurité, la suspension a été centrifugée et la concentration à l'équilibre dans le surnageant a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 272,5 nm.

II-5-4- :Les types d'isotherme d'adsorption

- **Type I:** Ce type d'isotherme est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide [62].
- **Type II :** ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Ce type montre une adsorption mono couche à faible pression de gaz, suivie par une adsorption multicouche à plus forte pression. Plus l'interaction entre la substance adsorbée et l'adsorbant est forte, plus la pression pour laquelle l'adsorption multicouche débute est faible [60].
- **Type III :** ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieurs à 2 [60].
- **Type IV et V :** ont la particularité de présenter des hystérèses qui se Manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés méso pores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement Entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une Condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir Plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [62].
- **Type VI :** Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes [60].il est caractéristique de l'adsorption sur une

surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

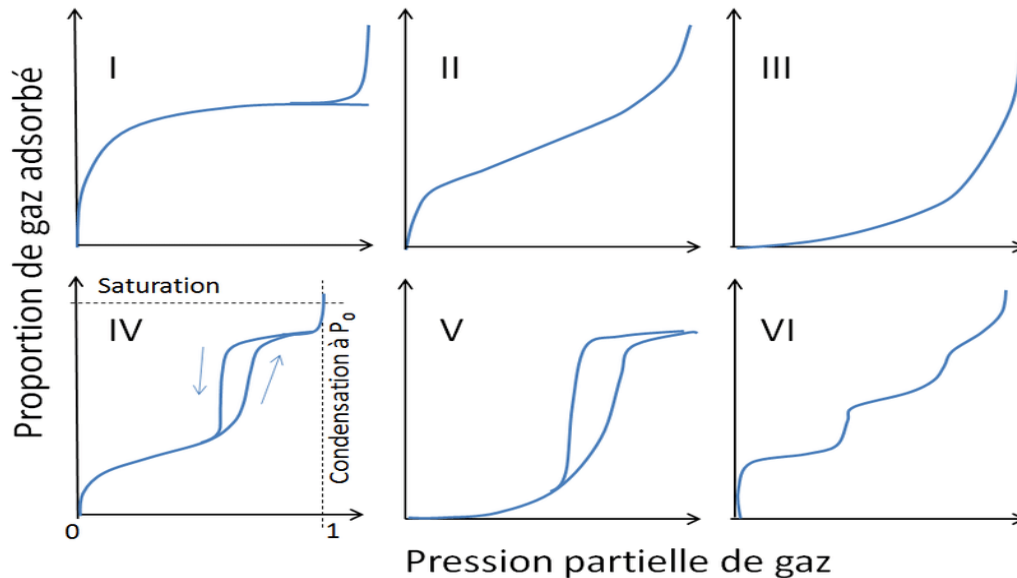


Figure II-13 : Image représente les différents types d'isotherme adsorption

II-5-5 : Les modèles d'isotherme d'adsorption

a) Modèle de Freundlich

Isotherme de Freundlich correspond au recouvrement du solide par une seule couche de gaz physisorbé : elle présente une asymptote horizontale pour $V=V_m$ caractéristique des solides non poreux ou ayant des pores de très petits (microporeux) dans lesquels les molécules de gaz ne peuvent pas pénétrer [63].

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique dans le cas où l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Cela en présence d'un adsorbant ayant un volume macroporeux ou méso-poreux important et une surface hétérogène avec possibles interactions entre les molécules adsorbées [64].

Où K_F et n sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température. La constante $1/n$ (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de

l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [65].

b) Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. Ainsi, le Langmuir représente la distribution à l'équilibre des ions métalliques entre les phases solide et liquide. Le modèle suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface. Sur la base de ces hypothèses [62].

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [66]:

- ✓ Chaque molécule adsorbée occupe un site d'adsorption bien localisé ;
- ✓ Un site ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable formant ainsi une monocouche sur la surface ;
- ✓ Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- ✓ Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins.

II-6 : Cinétique de la photo-dégradation de CFZ

II-6-1 :En absence du catalyseur (photolyse directe)

Une analyse préliminaire de la photo-réduction directe a été réalisée pour examiner la réduction du CFZ en l'absence de catalyseur, sous l'irradiation directe de la lumière. L'objectif était d'étudier l'impact de l'absence de catalyseur. Cette étude a été menée dans un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de CFZ à 10 mg/L. Des échantillons d'environ 5 à 7 ml ont été prélevés toutes les 10 -20 minutes pendant 2 heures, centrifugés et analysés selon les procédures décrites précédemment.

II-6-2 :En présence de matériaux MS1B

L'étude de la cinétique de la photo-réduction du CFZ en présence de matériaux MS1B a été menée après adsorption à l'abri de la lumière, pendant 30 minutes sous irradiation visible. Cette recherche s'est déroulée dans un bécher de 250 mL à température ambiante. Une quantité

de 100 mg du semi-conducteur a été introduite dans 100 mL de solution de CFZ, Cependant, dans ce cas, la concentration de la solution a été modifiée, allant de 15 à 45mg/L de (CFZ). Cette étude a été menée à une concentration solide/solution de 1 g/L, à pH naturel (pH=6,75). Après agitation à l'abri de la lumière, un échantillon a été prélevé pour servir de référence initial (t=0 min). Par la suite, l'agitation a été maintenue sous irradiation, (la distance sol-lampe =14 cm), avec des prélèvements d'environ 6 à 7mL réalisés à des intervalles réguliers jusqu'à 180 min. Les échantillons obtenus ont été centrifugés et les concentrations résiduelles en CFZ ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 272,5nm.

II-6-3 :Effet du pH de la solution

Premièrement, on a préparé une solution fille de 15mg/L a partir d'une solution mère de 98,07mg/L de CFZ. Cette analyse a été étudiée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 100mL de CFZ.

L'impact du pH de la solution sur la cinétique de la photo-réduction du (CFZ) a été examiné. Cette étude a été menée sous l'irradiation d'une lampe visible, en utilisant une concentration de 15mg/L de (CFZ) et en maintenant le rapport solide/solution constant à 1 g/L.

On a trouvé 6,75 pour le pH naturel, dans le milieu acide distincts ont été testés, à savoir un pH de 3,08. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées d'HCl (1 M).9,89 de pH été trouvé dans le milieu basique en présence de NaOH (1 M) et (10N).

II-6-4 :Effet de scavanger

Les radicaux superoxydes (HO^\bullet), les trous et les électrons générés par la lumière sont des espèces réactives qui participent individuellement ou de manière synergique à la dégradation photocatalytique des polluants organiques. L'incorporation de scavanger (inhibiteurs d'espèces réactives) a été suggérée pour cibler les espèces réactives responsables de cette dégradation.

II-7 : Conclusion

En conclusion, il convient de rappeler que le phénomène de la photocatalyse hétérogène est régie par une multitude de paramètres.

Après avoir exploré les divers matériaux de synthèse et méthodes utilisés pour la dégradation du CFZ dans le deuxième chapitre, nous nous tournons maintenant vers les résultats et discussions dans le chapitre suivant. Ce changement de focus nous permettra d'examiner de

manière approfondie les performances des différentes approches et de discuter de leurs implications pour la dégradation efficace de ce composé pharmaceutique dans l'environnement. En reliant ces deux chapitres, nous passerons de la théorie et des méthodes à l'analyse et à l'interprétation des données expérimentales, jetant ainsi un nouvel éclairage sur notre compréhension de la dégradation du CFZ et ouvrant la voie à de futures recherches dans ce domaine crucial de la gestion de la pollution.

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 : Introduction :

La dégradation photo-catalytique des polluants pharmaceutiques est devenue un domaine de recherche très important dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

La dégradation de CFZ par des processus photo-catalytiques constitue une méthode prometteuse pour réduire sa concentration dans les eaux usées et dans l'environnement. Cette étude vise à examiner la dégradation photo-catalytique de ce polluant en présence de photo-catalyseurs appropriés, ainsi qu'à analyser les facteurs influençant ce processus.

Dans ce chapitre, Nous présentons au premier lieu les caractérisations de photo-catalyseur préparé et en deuxième lieu, les résultats de notre étude sur la dégradation photocatalytique de CFZ en présence du semi-conducteur sous visible. Finalement, nous avons tenté d'interpréter ces résultats et de fournir des explications à nos observations.

III-2 : Caractérisation d'un matériau

III-2-1 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface.

Les images morphologies présentées dans la figure III-1 pour les matériaux préparés par HTP avec des agrandissements jusqu'à 600 nm. Les images morphologiques à différents agrandissements des échantillons montrent des microsphères formées à partir des feuillets ou des pétales agglomérées.

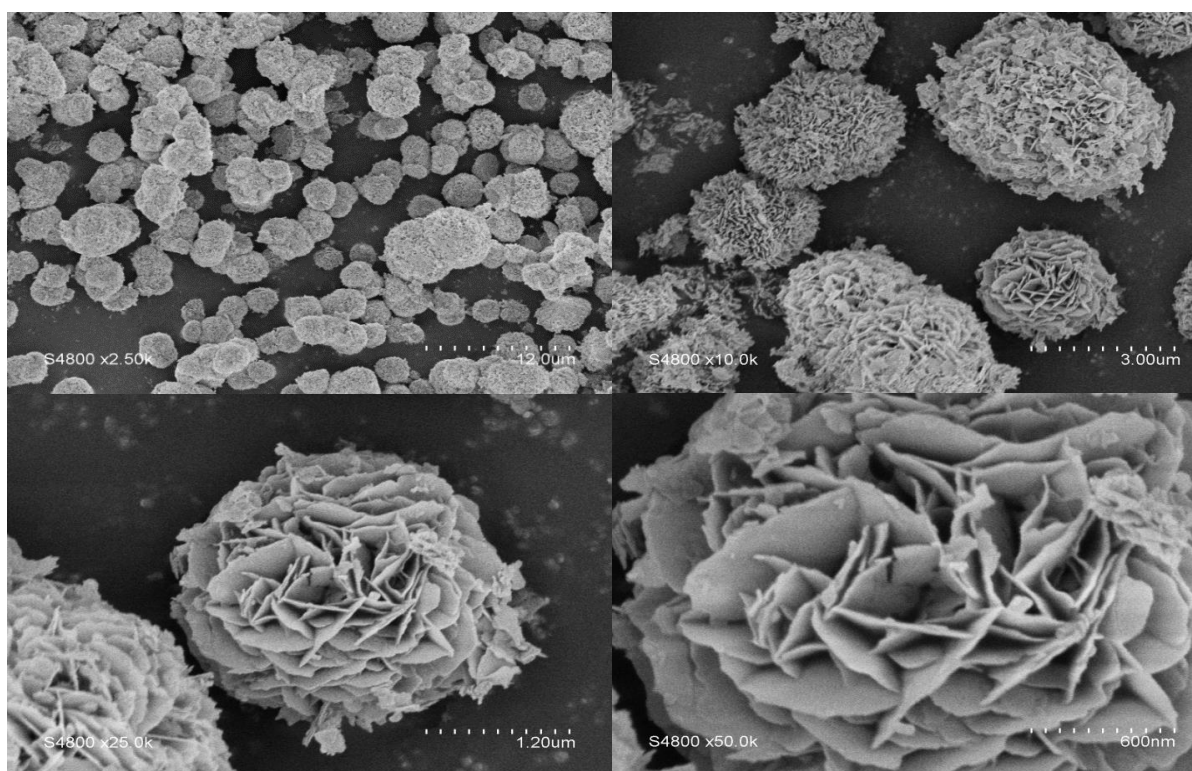


Figure III- 1 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de MSIB.

III-2-2 : Analyse par DRX

Pour nos études focalisées sur l'Oxyiodure de bismuth, la diffraction des rayons X est très utile puisque la structure cristalline de BiOI peut ainsi être identifiée. En outre, le pic du plan (102) du diffractogramme de matériau BiOI soit le plus intense que celui du pic en position (110) selon la fiche (JCPDS 00-10-0445) de la base de données.

Les diffractogrammes normalisés de HTP (Figure II-2) des matériaux préparés indiquent la présence de plusieurs phases cristalline dans les conditions expérimentales (en utilisant l'autoclave mis à l'étuve à 130°C/24h).

Le réseau cristallin de matériau est un réseau de forme quadratique ($a = b, a \neq c, \alpha = \beta = \gamma$). Les paramètres de mailles (a, b, c) ont été calculés (tableau II-2) en utilisant l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}} \quad \text{Eq. (III-1)}$$

Ou :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entres deux plans

hkl : indices de Miller des plans cristallins

Le tableau III-1 présente les valeurs des paramètres de mailles des matériaux préparés

Tableau III- 1 : *présente les paramètres de mailles de matériau préparé*

Matériaux	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
BiOI	3,98	3,98	9,17

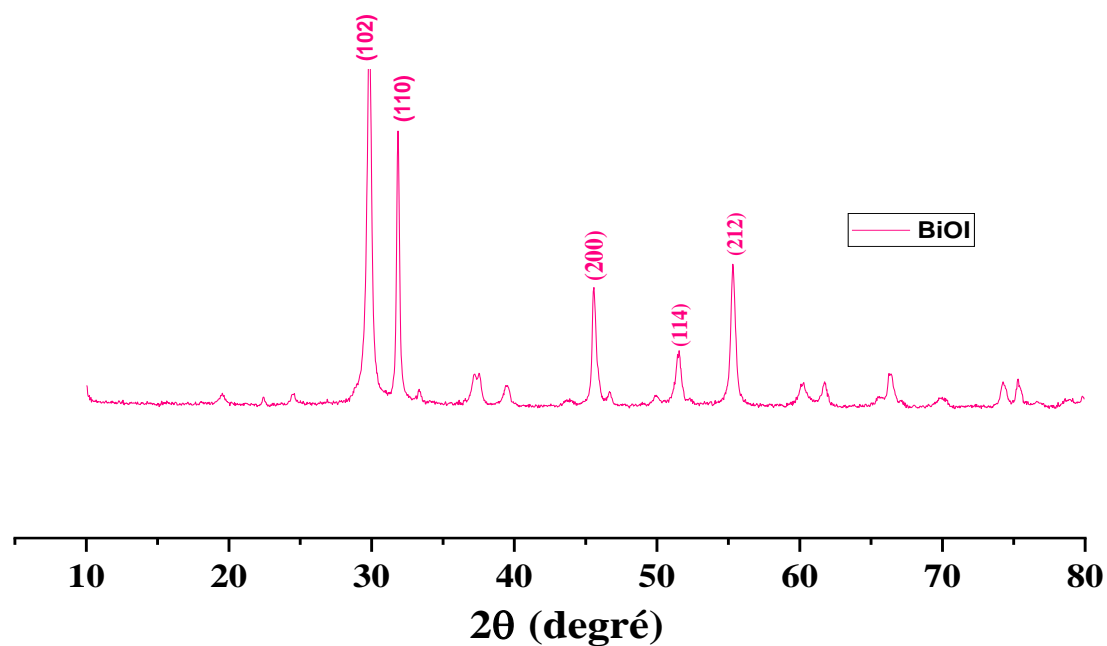


Figure III- 2 : *Diffractogrammes de matériau préparé.*

L'optimisation de l'efficacité photocatalytique de matériau préparé par voie hydrothermale a été réalisée.

Notre travail est focalisé sur l'oxyhalogénure de bismuth, la diffraction des rayons X est très utile puisque les structures cristallines de BiO Ia pu être identifiées.

III-2-3 : Par Spectroscopie UV-vis-solide

Cette analyse montre les propriétés d'absorption optique et l'énergie de la bande interdite des matériaux synthétisés dans les deux régions UV et visible.

Les résultats de l'analyse UV-vis-solide, MS1B sont présentés dans le graphe de la figure III-3-a. Le tracé de la fonction K-M modifiée $(F(R)hv)^{1/2}$ en fonction de hv (figure III-3-b) a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite des matériaux préparés par extrapolation de la partie linéaire de chaque courbe. Il apparait que le matériau de synthèse résulte une énergie de bande interdite égale à 2,23 eV.

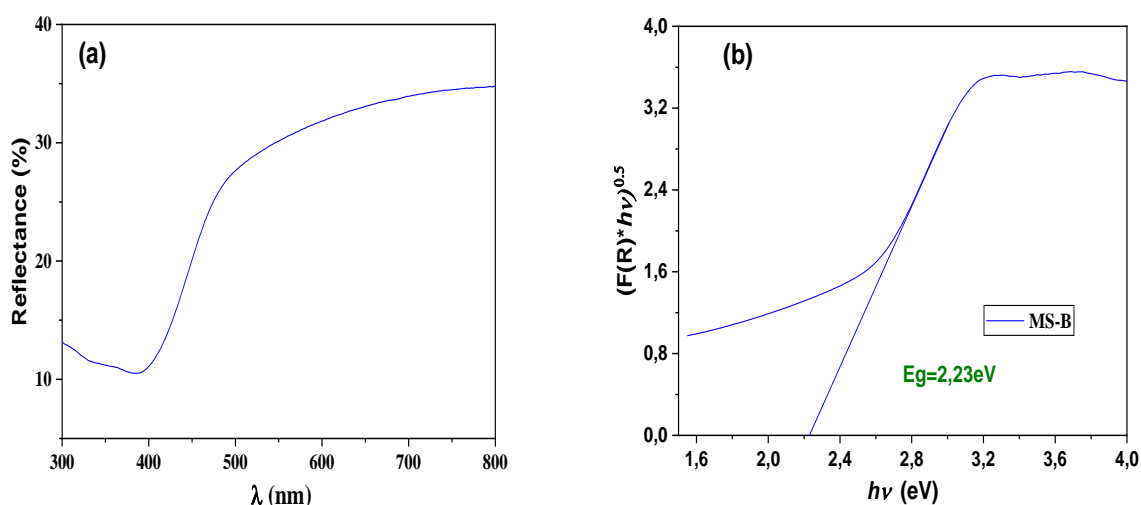


Figure III- 3:(a) Spectroscopie UV-vis solide, (b) Kubelka-Munk au carré en fonction hv des matériaux préparés

III-2-4 : Par mesure de la texture

Dans notre travail, l'oxyde a été préparé par voie de synthèse hydrothermale en utilisant un autoclave à 130°C pendant 24 heures.

Dans notre étude, nous avons choisi une méthode de synthèse pour augmenter la surface spécifique, afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique.

L'isotherme d'adsorption-désorption des échantillons sont présentées sous forme de graphes dans les tracés de la figure III-4 et les valeurs des surfaces S_{BET} (calculées par le logiciel de l'appareil) dans le tableau III-2.

Les surfaces spécifiques (S_{BET}) des matériaux préparés ont été déterminées par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de di-azote (N_2) à 77 K (tableau III.2).

La distribution de la taille des pores (Diamètre et volume total des pores) a été calculée à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode de BJH. Les résultats de la distribution de la taille des pores sont regroupés dans le tableau III-2.

Les graphes d'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K sont similaires pour tous les échantillons, montrant un modèle de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H3 (figure III.9). Dans matériaux synthétisés par voie hydrothermale, la boucle d'hystérésis est ouverte, probablement en raison des propriétés mésoporeuses des deux matériaux.

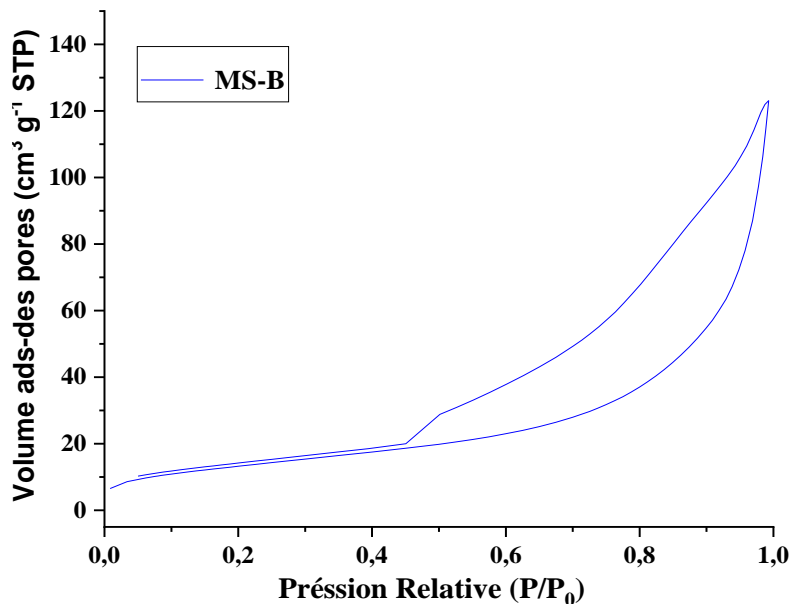


Figure III- 4: Isotherme d'Adsorption-Désorption de N_2 à 77 K par l'oxyde synthétisé par voie hydrothermale

En règle générale, le matériau (MS1B) présente une surface spécifique de $48,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (tableau III-2). En revanche, le diamètre moyen et le volume des pores montre une mésoporosité (entre 2 à 50nm) du matériau.

Tableau III- 2: Propriétés texturales de matériau synthétisés par voie hydrothermale préparé par adsorption-désorption de N_2 à 77K

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	D (nm)	V_{T} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	E_{g} (eV)
MS1B	48,08	47,54	16,07	0,177	0,177	2,23

III-3 : Cinétique d'adsorption

III-3-1 : Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption sont tracés dans le graphique ci-dessous (figure III-5). Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact, l'équilibre est atteint après 30 minutes de temps de contact. La quantité adsorbée à l'équilibre de CFZ vis-à-vis le matériau est environ $11,4 \text{ mg/g}$. On observe que l'adsorption est rapide, ce qui est probablement dû à la physisorption qui se produit rapidement pour une concentration initiale en CFZ de 17 mg/L .

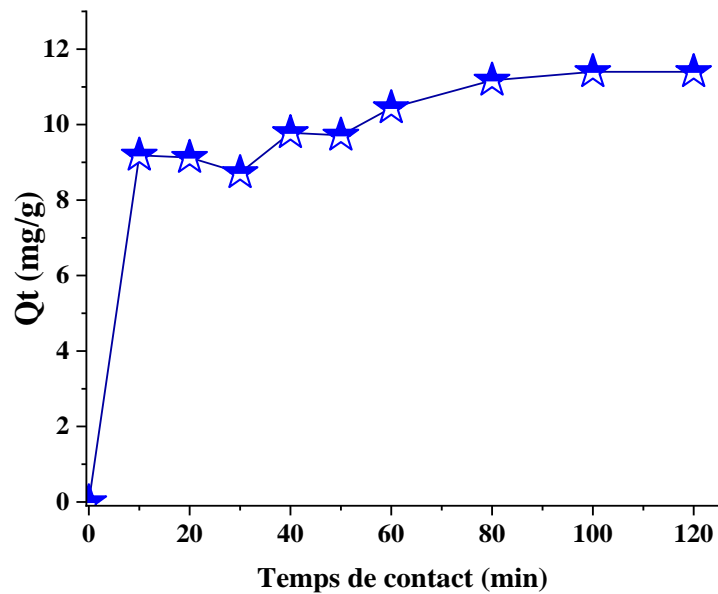


Figure III- 5 : Cinétique d'adsorption du (CFZ)

III-3-2 : Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption expriment la vitesse du transfert des réactifs à la surface poreuse. Ces modèles représentent des lois de cinétiques du premier ou de second ordre.

➤ Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren donne le modèle cinétique du premier ordre. Cette équation s'exprime comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. (III-2)}$$

L'intégration de l'équation (a) de $t=0$ à t donne la forme linéaire de l'équation de Lagergren.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq. (III-3)}$$

Q_e : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche.

Q_t : représente les quantités de l'adsorbat adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

K_1 (min^{-1}) : la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent

En trace $(Q_e - Q_t) = f(t)$ donne une droite de pente $-K$ avec l'ordonnée à l'origine de $\ln(Q_e)$.

➤ **Modèle cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle cinétique du second ordre peut être exprimé par l'équation de Ho et McKay comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. (III-4)}$$

L'intégration de l'équation (b) de $t=0$ à $t=t$ donne la forme linéaire de l'équation de Ho et McKay.

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. (III-5)}$$

Q_e : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant (g) à l'équilibre.

Q_t : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

K_2 : ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent.

En trace $\frac{t}{Qt}$ en fonction de t donne une pente de $\frac{1}{Q_e}$ et l'ordonnée à l'origine de $\frac{1}{Q_e^2 k_2}$.

Les tracés des résultats d'adsorption de CFZ selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-6 (a) et III-6 (b)

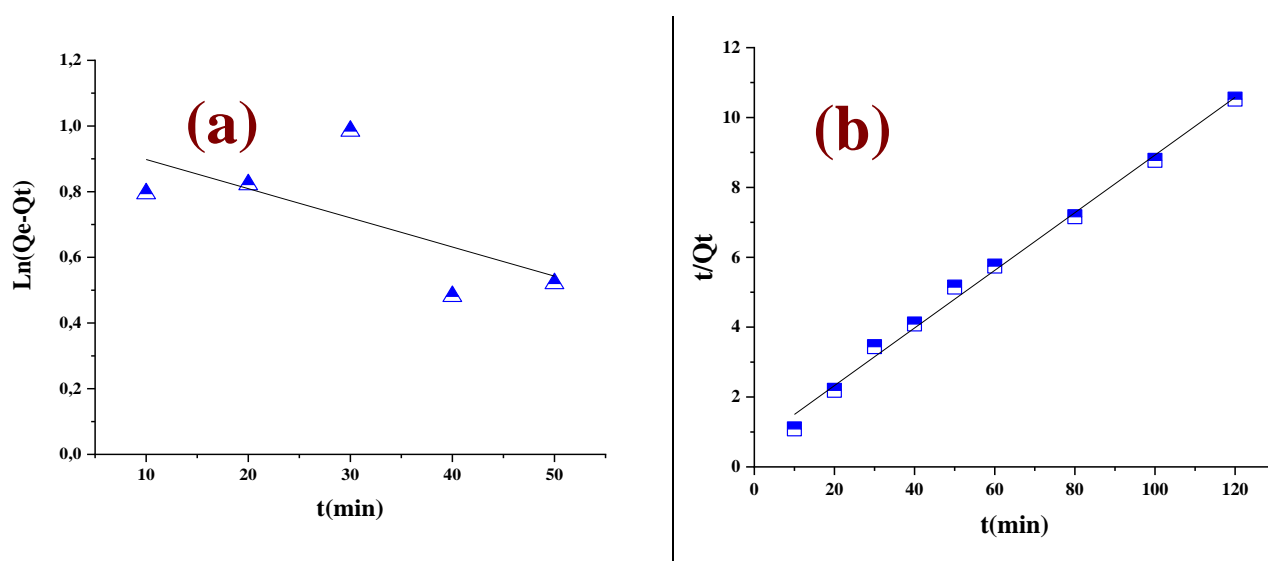


Figure III- 6: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et second ordre (b) de l'adsorption du (CFZ)

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles, ont été résolues à partir des tracés des figures III-6-(a) et III-6-(b) et sont exposés dans le tableau III-3. Les résultats de la cinétique d'adsorption sont franchement plus précisément avec le modèle de pseudo-second-ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En outre, les coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 0,99. En effet, la capacité d'adsorption théorique est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Alors que celles déterminées par le modèle du premier ordre n'est pas proche de la valeur expérimentale, tandis que la capacité d'adsorption théorique du modèle du second ordre est très proche.

Tableau III- 3 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du CFZ par un matériau

Matériau	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2	K_2 ($\text{mg/g})^{-1} \text{min}^{-1}$)	$Q_{e,th}$ (mg/g)	R^2
MSIB	11,4	0,03	2,7	0,44	0,01	12,13	0,995

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

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

III-3-3 : Isotherme d'adsorption

Lorsqu'on obtient expérimentalement une isotherme d'adsorption, on la représente généralement graphiquement en traçant la quantité d'adsorbat adsorbé par gramme d'adsorbant par rapport à la concentration d'équilibre de l'adsorbat à température constante.

Les résultats d'élimination de CFZ par le matériau MS1B sont tracés dans la figure suivante, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. Les modèles de Freundlich et de Langmuir étant des isothermes de type 1, pour déterminer les paramètres d'adsorption, ces modèles peuvent être appliqués à ces résultats.

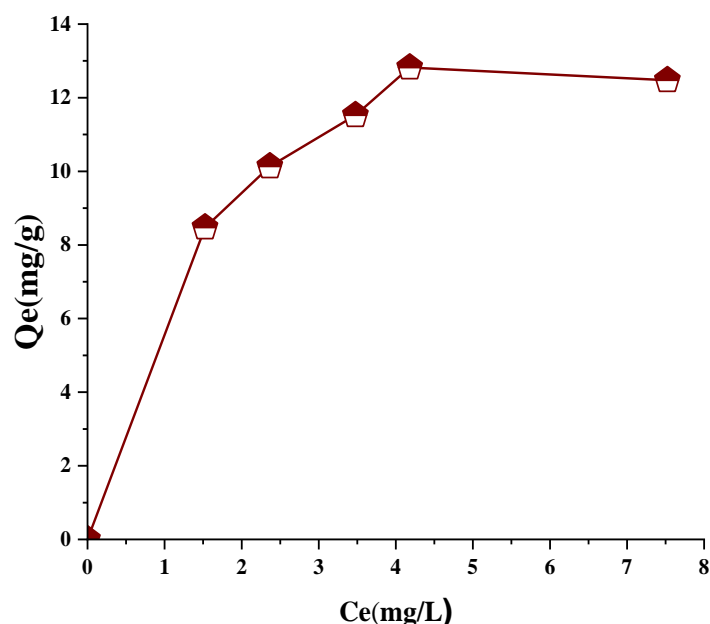


Figure III- 7 : Isotherme d'adsorption du CFZ par les deux matériaux

➤ Modèle de Langmuir

Langmuir a avancé à un modèle de cinétique d'adsorption qui basée sur Différentes hypothèses qui sont ;

- L'adsorption se limite à la formation d'une monocouche localisée
- Tous les sites sont uniformes et équivalents.

Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

$$\frac{X}{m} = \frac{C_e}{Q_t} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Eq. (III-6)}$$

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_t : Quantité de l'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

b : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$).

Nous avons tracé $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et l'ordonnée à l'origine de $\frac{1}{Q_{max} \cdot b}$ est obtenu et c'est représenté par la figure suivante. A partir de ces droites, les paramètres Q_m et b sont déterminées.

➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich postule une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, caractérisée par une distribution d'énergie inégale des sites d'adsorption. Cette distribution non uniforme des sites d'adsorption sur la surface conduit à une forme non linéaire du modèle, exprimée par l'équation suivante :

$$Q_t = KC e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (III-7)}$$

Q_t : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

C_e : concentration la substance à l'équilibre.

K et n : constante à une température donnée.

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

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme linéaire logarithmique ;

$$\text{Ln}(Q_t) = \frac{1}{n} \text{Ln}C_e + \text{Ln}K \quad \text{Eq. (III-8)}$$

Nous avons tracé $\text{Ln}(Q_t)$ en fonction de $\text{Ln}C_e$, une droite de pente $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine de $\text{Ln}K$ est obtenu et c'est représenté par la figure III-5 ci-dessus :

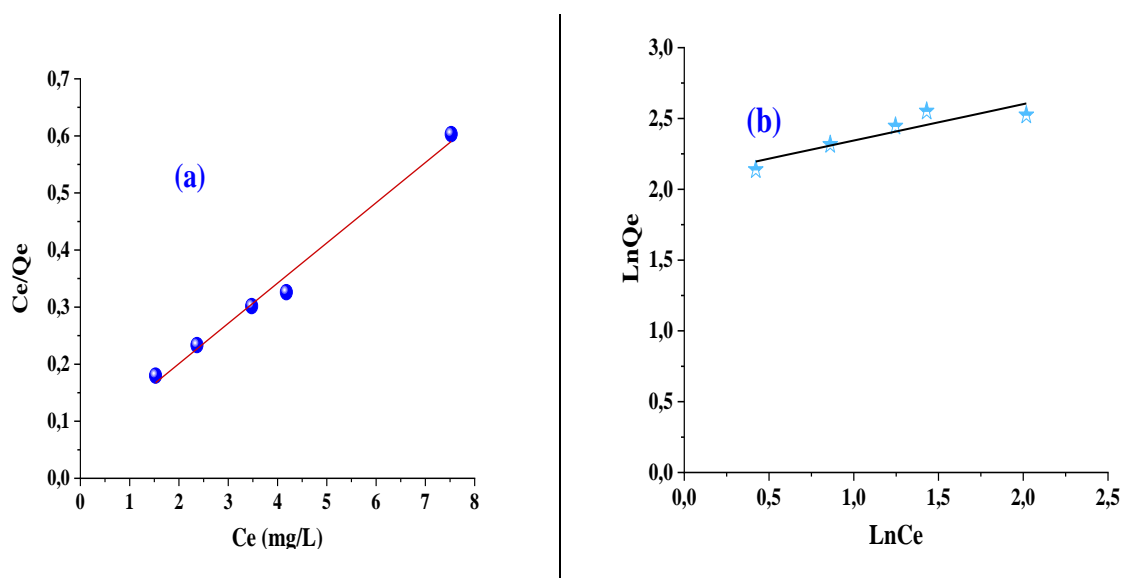


Figure III- 8 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir (a) et Freundlich (b) à l'adsorption du CFZ par MS1B.

Les coefficients de corrélation indiquent que les résultats expérimentaux sont mieux décrits par le modèle de Langmuir que par celui de Freundlich. Ainsi, par conséquent, nous avons calculé les paramètres des deux modèles à partir de leurs équations linéaires. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau II-4.

Tableau III- 4 :les paramètres de deux modèles appliquée aux isothermes d'adsorption de la CFZ par MS1B

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	B (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
MS1B	3,9	8,1	0,83	1,2	14,2	0,999

III-4 : Etude de photo-dégradation du CFZ

II-4-1 : Etude de l'effet de l'absence de matériau (photolyse direct)

L'étude de l'effet de l'absence de matériau. La courbe présentée dans la figure illustre la cinétique de la photo-dégradation du CFZ par photolyse directe sur une période de 120 minutes.

Les résultats d'étude préliminaire pour vérifier que la CFZ ne se dégrade pas en l'absence de matériau MS1B, montrent une diminution insignifiante de la concentration en CFZ, avec une réaction lente, ne confirmant que l'irradiation par la lampe sans catalyseur, n'a pratiquement aucun résultat sur la dégradation du CFZ, le taux de dégradation est de 1.4% au bout de 120 min par l'utilisation de lampe UV.

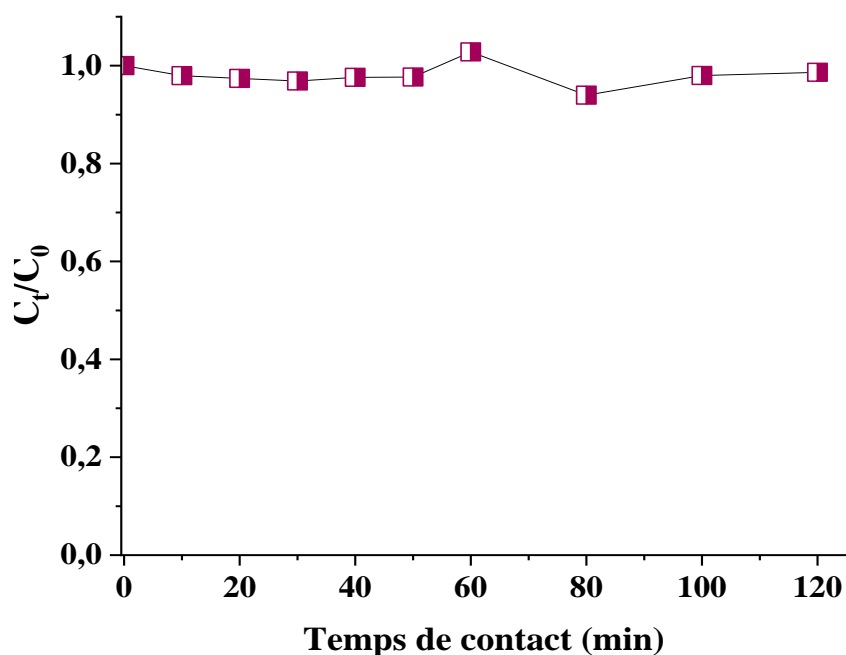


Figure III- 9 : Photolyse de la CFZ à une concentration initiale de 10 mg/L

III-4-2 : Etude de l'effet de la présence de matériau.

La cinétique de dégradation photo-catalytique du CFZ a différentes concentrations (15 à 45 mg/L) avec le MS1B met en évidence l'efficacité de l'irradiation du CFZ en présence de matériau catalytique.

La figure III-10 présente les courbes de C_t/C_0 en fonction du temps à différentes concentrations respectivement pour MS1B.

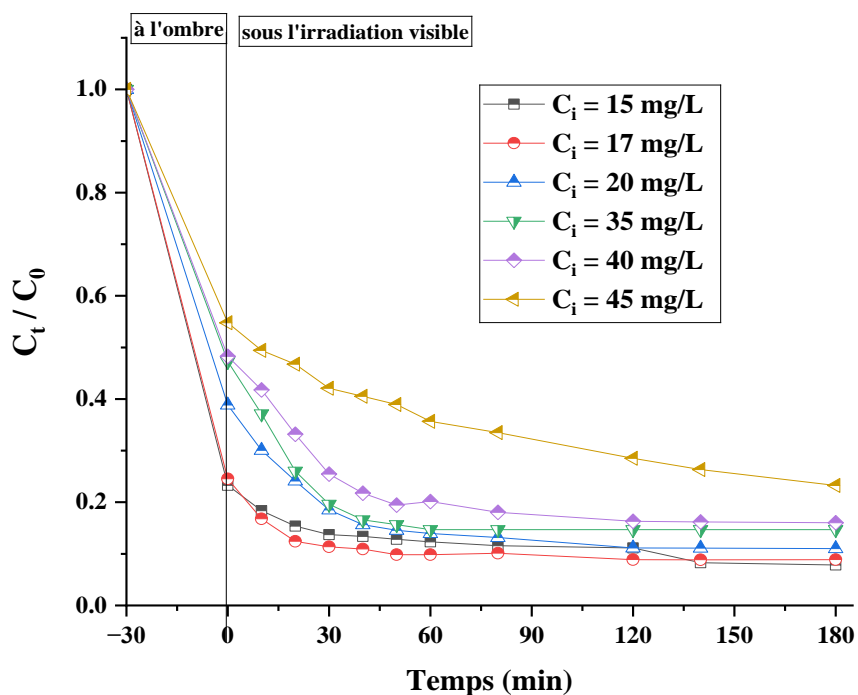


Figure III- 10 : Cinétique de dégradation photo-catalytique du CFZ par le matériau à différentes concentrations

La figure III-11 décrivent l'évolution spectrale au cours du temps de la CFZ à 17mg/L lors de sa photo-dégradation par MS1B.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photo-dégradation du CFZ par le matériau sous l'irradiation visible montre que le polluant se réduit plus rapide en concentration plus faible.

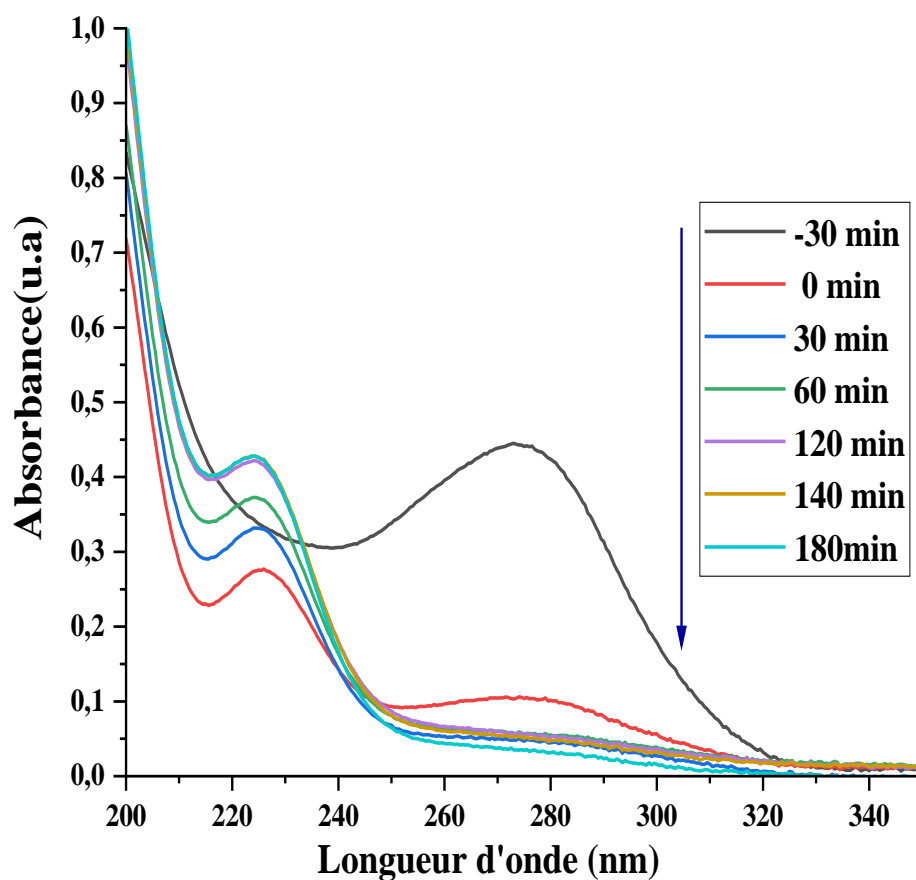


Figure III- 11: Spectre de balayage de CFZ à 17mg/L après photo-dégradation en présence de MS1B à 1g/L sous l'irradiation visible d'une lampe

II-4-3 : Modélisation de la cinétique de photo-dégradation

D'après plusieurs études, la vitesse de la dégradation photo-catalytique de la plupart des composés organiques est présentée par le modèle cinétique du pseudo premier ordre comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \text{Eq. (III-9)}$$

L'intégration de l'équation (III-10) aux conditions limite ($C_t=C_i$ à $t=0$), donne la forme linéaire :

$$\ln \left(\frac{C_i}{C_t} \right) = K_{app} t \quad \text{Eq. (III-10)}$$

Avec :

K_{app} (min^{-1}) : Constante apparente de vitesse de réaction.

t: Temps d'irradiation en minute

Les résultats de la photo-réduction de CFZ sont tracés dans la figure III-12 ci-dessous selon le modèle de du pseudo-premier-ordre

Pour chaque concentration initiale, en utilisant la pente de la droite tracée pour déterminée la valeur de K_{app} .

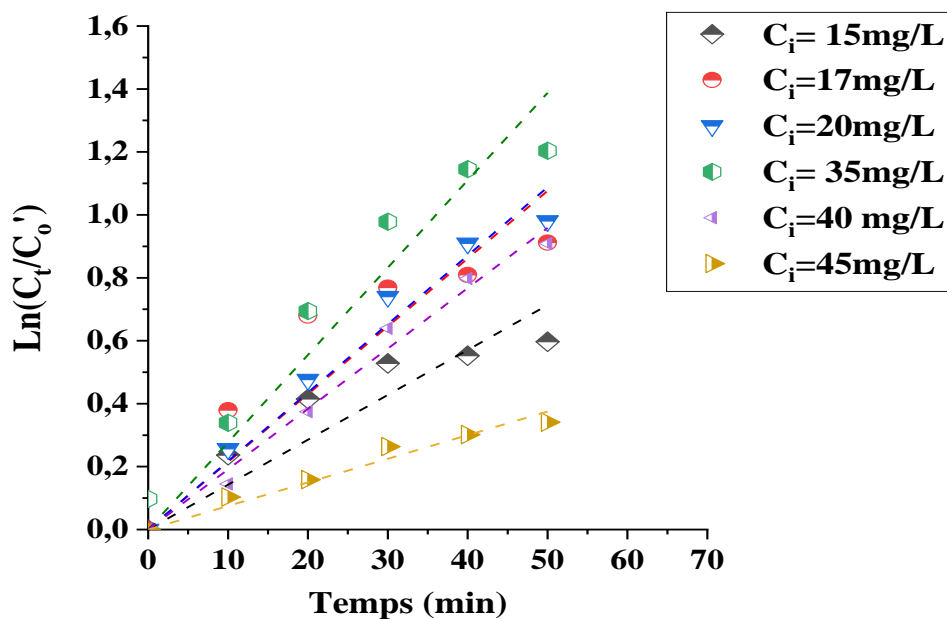


Figure III- 12 : Application du modèle linéaire de cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du CFZ par différentes concentrations.

Les résultats présentés sont confirmés par la cohérence avec le modèle linéarisé, évaluée à l'aide des coefficients de corrélation R^2 . Le tableau III-5 présente les valeurs des constantes cinétiques « k_{app} » et R^2 .

Tableau III- 5 : Présente les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de CFZ

<i>Matériau</i>	[CFZ] _i (mg/L)	k_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	r_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
<i>MSIB</i>	15	0,0144	48,5	0,05	0,958
	17	0,022	32,3	0,09	0,95
	20	0,022	31,8	0,1859	0,991
	35	0,03	24,94	0,44	0,98
	40	0,02	35,008	0,34	0,995
	45	0,0008	92,42	0,186	0,989

Le processus de photocatalyse oxydative ou réductive se déroule à l'interface entre le solide et le liquide.

La cinétique de la dégradation photocatalytique hétérogène du CFZ peut être évaluée en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood, qui relie la constante d'adsorption à la constante cinétique dans une équation similaire au modèle d'adsorption de Langmuir. Le modèle de Langmuir –Hinshelwood est représenté par l'équation suivante :

$$r_0 = K_{app} C_i = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_i}{1 + k_{ads} C_i} \quad \text{Eq. (III-11)}$$

La linéarisation de l'équation III-18 donne l'équation III-19 indiquant la relation entre $1/r_0$ et $1/C_i$.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads} C_i} \quad \text{Eq. (III-12)}$$

La linéarisation de l'équation III-11 donne l'équation III-12 indiquant la relation entre $1/r_0$ et $1/C_0$.

Où :

r_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de décoloration photocatalytique.

K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse).

K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L mg^{-1} .

C_i (mg L^{-1}) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'ombre).

L'application du model linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/r_0$ en fonction $1/C_i$ représenté sur la figure III-13.

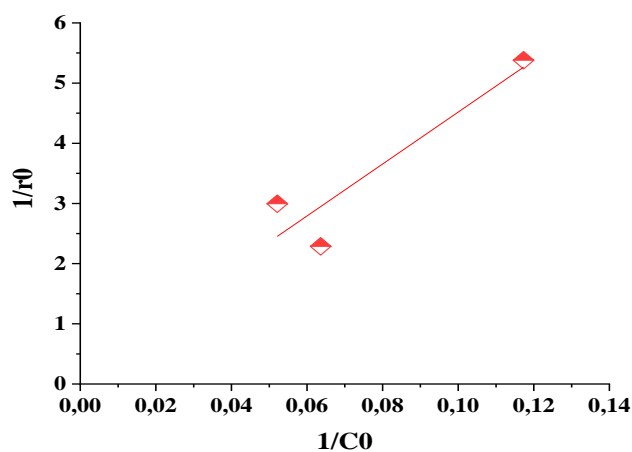


Figure III- 13 : Application photocatalytique du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood sous l'irradiation visible.

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont dérivées respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont répertoriées dans le tableau III-3. La valeur de

K_{L-H} est $4,768 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Tableau III- 6 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de CFZ par le matériau sous l'irradiation visible.

Matériau	$k_{L-H}(\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$	R^2
MS1B	4,92	0,005	0,853

III-4-4 : Effet du pH de la solution sur la réduction du CFZ

Les résultats de la dégradation CFZ à une concentration de 15 mg/L à des valeurs de pH différentes sont représentés dans la figure III-13. Les résultats obtenus témoignent d'un taux de dégradation considérable dans les trois gammes de pH. Cependant, le meilleur rendement est noté au niveau du pH naturel de taux de dégradation atteint ($T\%=93,94 \%$) après une exposition de 180 min. Néanmoins, ce taux diminue au cours de la même période à un pH base de 9,8 ($T\%=74,68\%$). En effet, un faible taux de dégradation a été marqué à pH acide ($\text{pH}=3,08$; $T\%=29,30\%$). Ce dernier montre la sensibilité remarquable de CFZ en milieu acide.

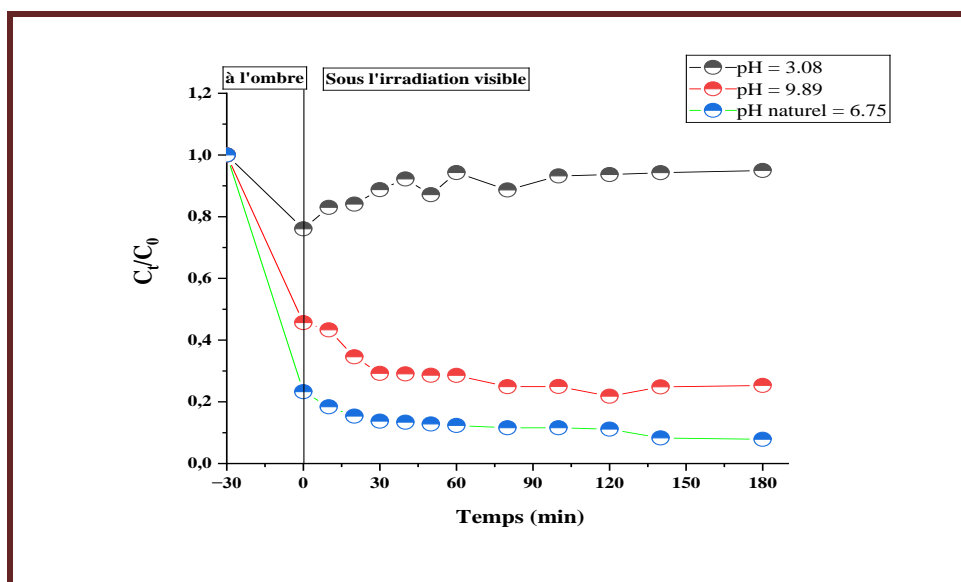


Figure III- 14 : Effet du pH sur la photo-dégradation de CFZ (17 mg/L)

III-4-5 : Identification des espèces responsable a la photo-dégradation de CFZ.

De plus, lors la photo-dégradation de la CFZ, on ajoute des différentes scavengers, qui sont des piègeurs, des substances chimiques réagissent avec les radicaux libres, agents qui pourraient provoquer la dégradation de ce médicament.

Pour révéler la contribution des différentes espèces réactives lors de la photo-dégradation de la CFZ sur des différents scavengers (C_2H_5OH , CH_3OH , $Na_2C_2O_7$) sont utilisés comme pièges de $OH\cdot$, $O_2\cdot$ et h^+ , respectivement, sous la lumière visible.

Plus l'inhibition causée par un piège est élevée, plus la contribution de l'espèce réactive correspondante dans la dégradation de CFZ est élevée [67].

Comme la montre la figure III-15 un taux de photo-dégradation de 91% a été obtenue après 180min d'irradiation visible sans aucun scavenger.

L'addition de l'oxalate de sodium diminue (utiliser comme piègeur de h^+) le taux de dégradation diminue. En effet après 180min d'irradiation seulement 55% de dégradation ont été obtenus.

Par ailleurs, la présence de l'éthanol (comme piègeur « $HO\cdot$ »), provoque une diminution acceptable par rapport à celui du cas sans scavengers.

En outre, lorsque méthanol est utilisé (comme piègeur des « $O_2\cdot$ »), des taux d'environ 88,4% de dégradation ont été obtenus durant le même temps d'irradiation, donc il n'a pas sensiblement influé sur le rendement de la photo-décoloration par rapport au cas sans scavenger.

Ce résultat indique tout abord que la principale espèce réactive dominant de la photo-dégradation de CFZ est le trou (h^+) avec une contribution modérée de $HO\cdot$. Cette différence a provoqué un mécanisme de dégradation différent. Ainsi, un probable de plusieurs voies de dégradation photocatalytique de CFZ serait produit avec le trou (h^+).

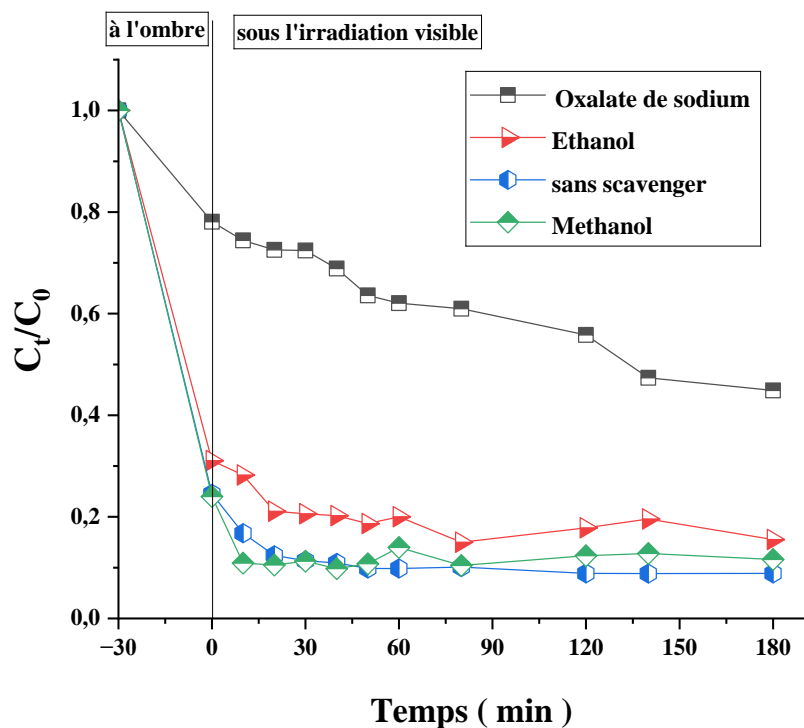


Figure III- 15 : Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo-dégradation de CFZ à 17 mg/L sous la lumière visible.

III-4-6 : L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur

La réutilisation de matériau comme photo -catalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été évaluée après cinq cycles (Figure III-16). Le photo- catalyseur MS1B présente une petite diminution d'environ 10% dans la première utilisation, en effet, une chute d'environ 23% après cinq utilisations.

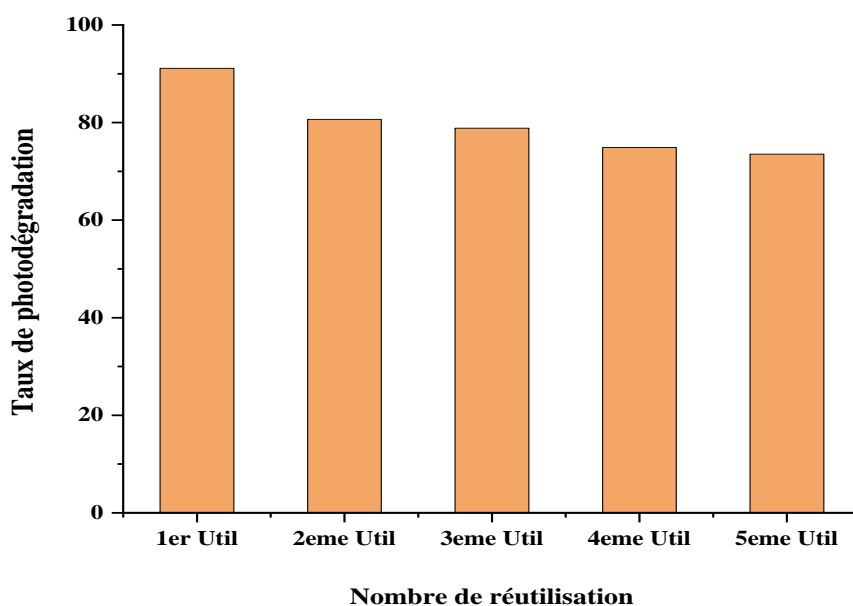


Figure III- 16 : Etude de la stabilité de MS1B dans la photo-dégradation de CFZ après 5 utilisations sous lumière visible, ($C_i = 17 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6,75$, rapport solide/solution = 1g/L).

III-4-7 : Comparaison

Selon les travaux précédemment réalisés par le même matériau MS1B, nous avons récapitulé les résultats sous forme d'historgramme en comparaison de l'efficacité photocatalytique de MS1B par différents polluants illustrés dans la figure III-17. Par conséquent, un taux de 100% de photo-décoloration de Rhodamine (20mg/L) et photo-réduction de CrVI (10mg/L) a été achevé après un temps de 120min et 60min respectivement. En outre, un taux 91% de photo-dégradation de CFZ a été marqué au bout de 180min.

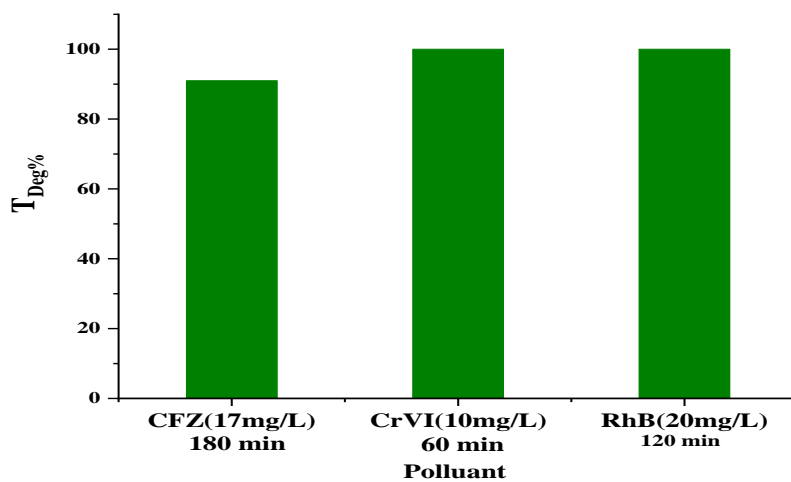


Figure III- 17 : La comparaison de l'efficacité de MS1B dans la dégradation s des différents polluants sous lumière visible

Conclusion générale

La pollution des eaux par les produits pharmaceutiques est sans conteste l'un des aspects les plus préoccupants de la crise environnementale mondiale. Mais elle peut être atténuée grâce à diverses techniques de traitement.

Cette étude a évalué l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancée (POA), il s'agit de la photocatalyse hétérogène, qui peuvent représenter une alternative aux méthodes conventionnelles pour le traitement des eaux usées pour la dégradation sous l'irradiation visible d'un produit pharmaceutique, la CFZ.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse par méthode hydrothermale d'un oxyde. Nous avons synthétisé le BiOI nommé MS1B. Le matériau préparé a été caractérisé par MEB, DRX, UV-vis DRS, BET. L'analyse de DRX indique la présence de plusieurs phases cristallines. Les images morphologies présentées dans le MEB montrent des microsphères formées à partir des feuillets ou des pétales agglomérées. L'analyse par UV-vis solide apparaît que le matériau de synthèse résulte une énergie de bande interdite égale à 2,23 eV. En fin, l'adsorption et la désorption de N₂ a mis en évidence une surface BET de BiOI de 48,1 m² g⁻¹. En revanche, le diamètre moyen et le volume des pores montre une méso-porosité (entre 2 à 50nm) du matériau.

Dans ce travail, on a utilisé le matériau préparé MS1B comme semi-conducteur, pour décomposer dans le CFZ sous la lumière visible.

La modélisation de l'étude d'adsorption et photo-dégradation sous lumière visible de CFZ a été appliquée sur MS1B.

Néanmoins, il est important de noter que la dégradation de la CFZ peut nécessiter des conditions spécifiques de pH, de concentration en polluant, de masse de semi-conducteur et de lumière visible.

En effet, Les résultats montrent que la modélisation de la cinétique d'adsorption de CFZ par MS1B est en adéquation du modèle de pseudo-second ordre, et que le temps d'équilibre est de 30 minutes ainsi la capacité d'adsorption est faible. En effet, environ 12mg/g de l'antibiotique sont adsorbés par gramme de BiOI pour une concentration initiale de 17mg/L.

Selon les résultats, l'isotherme d'adsorption pour le matériau est de type-I, en affinité par le modèle appliqué de Langmuir.

Dans l'étude photocatalytique, les résultats ont montré tout l'abord l'inefficacité de la lampe visible en absence de matériau sur la photolyse de CFZ même à une faible concentration (10mg/L). Alors que la présence de matériaux révèle un taux de dégradation à l'environ 93.94% après une exposition de 180min sous lampe à pH naturel. Néanmoins, ce taux diminue au cours de la même période à un pH base de 9,8 (T%=74,68%) et diminue légèrement à un pH acide (pH=3,08 ; T%=29,30%).

Par conséquent, Le pH joue un rôle important dans la dégradation de la CFZ, un antibiotique de la famille des céphalosporines. Notamment, cette dégradation est mieux pour des valeurs de pH naturel.

Les résultats de l'étude de l'identification des espèces actives dans la photo-dégradation de CFZ indique tout abord que la principale espèce réactive dominant de la photo-dégradation de CFZ est le trou (h^+) avec une contribution modérée de HO^\bullet . Cette différence pouvait provoquer un mécanisme de dégradation différent. Ainsi, un probable de plusieurs voies du chemin dégradation photocatalytique de CFZ serait produit avec le trou (h^+).

La stabilité de MS1B comme photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après cinq (05) cycles. Le photo- catalyseur MS1B présente une bonne stabilité, le photo-catalyseur présente une petite diminution d'environ 10% dans la première utilisation, en effet, une chute d'environ 23% après cinq utilisations.

Finalement, on peut conclure que la photocatalyse hétérogène est apparue comme une technologie prometteuse pour dégradation de CFZ dans le domaine du traitement des eaux, mais son efficacité et son innocuité environnementale nécessitent une exploration plus approfondie pour une application pratique et sûre à grande échelle.

En perspective, les résultats de cette étude nécessitent une étude de minéralisation par HPLC ou TOC ou bien DCO pour suivre l'évolution de dégradation photocatalytique et pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de dégradation. Dans l'objectif de prouver l'efficacité de la décomposition photocatalytique de CFZ en photo-produits moins toxiques sous l'influence de la lumière visibles en utilisant photo-catalyseur approprié.

Références bibliographiques

- [1] S. AIT SAADA, « dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène », école nationale de polytechnique, 2013.
- [2] C. T. CHEKEM, « élaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire », thèse de doctorat, université de perpignan via domitia, 2017.
- [3] F. BENDHIBA « Etude comparative de la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B par des matériaux synthétisés différemment », mémoire de master, université de Mostaganem, 2019.
- [4] S. BAHROUN et H. KHERICI BOUSNOUBRA, « Evaluation de l'indice de pollution organique dans les eaux naturelles cas de la région de la région de TARF (nord-est algérien) », Larhyss journal, ISSN 1112-63680, n°09, pp.171-178, décembre 2011.
- [5] S. TRABELSI, « Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" », phdthesis, Université Paris-Est, 2011.
- [6] M. MANSOUR, « synthèse et caractérisations des matériaux à base d'oxyde de bismuth. Application à l'adsorption et la photo-catalyse », thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2019.
- [7] R. DJEHAICHIA et B. S. CHEBATA « Suivi de fonctionnement de la station d'épuration de la ville Guelma », mémoire de master, université Guelma, 2019.
- [8] Dr. TEBANI, « (Département Eau, environnement et développement durable, Faculté de Sciences de la nature et de la vie, UHBC Semestre. Cours de Pollution de l'environnement (Licence LMD : Spécialité: Ecologie et Environnement) ».
- [9] T. A. TERNES, « Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples », TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 20, n° 8, p.419-434, août 2001, doi: 10.1016/S0165-9936(01)00078-4.

- [10] J. P. BESSE et J. GARRI, « Médicaments à usage humain : risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales », report, irstea, 2007.
- [11] A. O. ISAH, J. OHAJU-OBODO, E. C. ISAH et O. OZEMOYA, « Drug Use Profile in a Nigerian City Hospital », 1997.
- [12] O. ZIAT et A. AISSANI « Etude de l'influence de dopage par oxyde de tungstène (WO₃) sur l'activité photocatalytique de Nanocomposites à base de TiO₂-Montmorillonite », mémoire de master, université Blida 1, 2017.
- [13] HUG. Hopitaux universitaires de Genève, «Conservation des médicaments», capp-info-N° 7 -novembre1999.
- [14] C. BOUKOUFI, « Stabilité et dégradation des médicaments : intérêts des conditionnements nanostructures inspirés de l'agroalimentaire », other, Université de Lorraine, 2022.
- [15] M. S. SOUMARE, « Bonnes Pratiques de distribution des produits sensibles (médicaments) », mémoire de master, université de technologie compiégné, 2011.
- [16] V. GOLOB, A. OJSTRSEK, «Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, Dyes and Pigments», 64 (2005) 57-61. - P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 72 (1998) 289-302 ».
- [17] M. BADAoui, « Spécialité : Chimie Option : Chimie des Matériaux Intitulée ».
- [18] Y. P. CHIN, G .R. AIKEN, et K .M. DANIELSEN, « Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity », 1997.
- [19] Y. P. Chin et W.J. WEBER, « Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. I. A predictive thermodynamic humicsubstance organic solute interaction model », 1989.

- [20] C. A. COLE, J. B. STAMBERG et D. F BISHOP, (1973) «Hydrogenperoxide cures filamentous growth in activated sludge », J. Wat. Pollut. Control. Fed., 45, p829-836, 1973.
- [21] M. EDELAHI, « Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer. Application aux Herbicides Phénylurées », Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [22] M. GHSEMI, A. KHATAEE, P. GHOLAMI, R. D. C. SOLTANI, A. HASSANI, et Y. OROOJI, « In-situ electro-generation and activation of hydrogen peroxide using a CuFeNLDH-CNTs modified graphite cathode for degradation of cefazolin », Journal of Environmental Management, vol. 267, p. 110629, août 2020, doi:10.1016/j.jenvman.2020.110629.
- [23] Y. XIAO, X. SONG, Z. LIU, R. LI, X. ZHAO, et Y. HUANG, « Photocatalytic removal of cefazolin using Ag₃PO₄/BiOBr under visible light and optimization of parameters by response surface methodology », Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 45, p. 248-256, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2016.09.032.
- [24] A. PISCOPO, « Chimie Solaire et Traitements Photocatalytiques Des Eaux Polluées: Applications Aux Traitements Sélectifs et Exemple d'utilisation de Catalyseurs Supportés, PhD Thesis », Université Paul Verlaine-Metz, 2002.
- [25] J. HOIGNE, et J. (Ed.). HRUBEC, «The Handbook of Environmental Chemistry (5) Part C, Part II, Berlin: Springer », 1998.
- [26] J. HERRMANN, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », Catal. Today, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999 .
- [27] J. ACERO, J. BENITEZ, M. GONZALEZ, R. BENITEZ, End. Eng. Chem. Res, ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques, 2002, 41 : 4225- 4232.
- [28] S. ABBAD, « Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de tio₂ préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photocatalytiques ».

- [29] A. BAKHTIAR, «élaboration des photocatalyseurs hétérogènes à base d'argile pour la dégradation des contaminants organiques en solution aqueuse », thèse de doctorat, université de d'Oran, 2022.
- [30] M. SYLWIA, « Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review », *Separation and Purification Technology*, vol. 73, n o 2, p. 71-91, juin 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- [31] N. KERMIA, « Synthèse et caractérisation de matériaux Zn-Al/hydroxydes doubles lamellaires et leurs application dans l'élimination d'un colorant », mémoire de master, université de Brouira, 2020.
- [32] A. PISCOPO, D. ROBERT et J.V. WEBER, «*Applied Cata. B: Env.* 2001,35:117 114 ».
- [33] N. NORZITA, S.K. JAMALUDIN, «Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst. *J. Technol* », 2005.
- [34] A. FERNANDEZ, G. LASSALETTA, et al, «*Appl. Catal, B.*, 1995,7: 49-63 ».
- [35] S. MALATO, P. FERNANDEZ-Alba, M. I. MALDONADO, J. BLANCO, W. GERNJAK, *Catal. Today*», 2009.
- [36] S. MALATO. « Solar detoxification, chapitre 4, Edition de l'UNESCO », 2002.
- [37] D.F. OLLIS et D.F.SOLAR, « Kluwer academic publishers »,1991.
- [38] A. D. MODESTOV, A. D.; lev , « *O.j journal of photochemistry and photobiology A*,1998,112: 271 », 1998.
- [39] B. OHTANI, «Preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions, and speculation, *chemistry letters* », 2008.
- [40] S. LACOMBE *et al.*, « La photocatalyse pour l'élimination des polluants », juin 2007.
- [41] T. OCHIAI et A. FUJISHIMA, « Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification », *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, n° 4, p. 247-262, déc. 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001.

- [42] S. HELALI, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) ».
- [43] D. CAZOIR , «traitement d'eau huileuses par photocatalyse hétérogène, application a la dépollution des eaux de cales», thèse se doctorat, université de lyon, 2011.
- [44] S. BOURENANE et N. GUERFI, «Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques de couches minces de TiO₂ », mémoire de master, Université de Biskra, 2020.
- [45] A. ALOUI, « Etude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO₂ », mémoire de master, janv. 2017.
- [46] Y. Y. GURKAN, N. TURKTEN, A. HATIPOGLU, et Z. CINAR, « Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT », *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, p. 113 -124, mars 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.011.
- [47] A. ATA EI, A. MEHRIZAD, et K. ZARE, « Photocatalytic degradation of cefazoline antibiotic using zeolite-supported CdS/CaFe₂O₄ Z-scheme photocatalyst: Optimization and modeling of process by RSM and ANN », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 328, p. 115476, avr. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115476.
- [48] K. K. ABBAS, K. M. SHABEEB, A. A. A. ALJANABI, et A. M. H. A. Al-GHABAN, « Photocatalytic degradation of Cefazolin over spherical nanoparticles of TiO₂/ZSM-5 mesoporous nanoheterojunction under simulated solar light », *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101070, nov. 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101070.
- [49] D. CHRISTOPHE, « Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux », *Environnement, Risques & Santé*, vol. 17, n° 1, p. 47-58, avr. 2018, doi: 10.1684/ers.2017.1126.
- [50] A. SMAALI, « Dégradation des polluants pharmaceutiques par un procédé like-Fenton- optimisation par la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR) et l'Intelligence Artificielle (IA) - couplage : traitement biologique-like Fenton », thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Biotechnologie Taoufik KHAZNADAR, 2022.

- [51] Y. CHENH *et al.*, « l-Cysteine directing synthesis of BiOBr nanosheets for efficient cefazolin photodegradation: The pivotal role of thiol », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 414, p. 125544, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125544.
- [52] A.DENOEL, Fr. JAMINET, «PHARMACIE GALÉNIQUE Objets de pansement et injectables, Tome 2, France », 1971.
- [53] K. FRESENUI « Monographie de produit incluant les renseignements sur le médicaments pour la patient 00068039 ».
- [54] H. FENG-LINGY et all, « Mechanism of the synergistic toxicity of ampicillin and cefazoline on selenastrum capricornutum », *Journal*, doi: doi.org10.3390/toxics12030217.
- [55] A. BRUYLANTS, G. LEROY, et M. VAN MEERSSCHE, « Structure des Cyanostilbènes II – Spectre U-V Et Configuration de Quelques Cyanostilbènes », *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 69, n° 1-2, p. 5-23, 1960, doi: 10.1002/bscb.19600690102.
- [56] N. NAILI « Les propriétés photochimiques et photophysiques des métaux de transition aux ligands aromatiques », mémoire de magister, Université de Biskra, 2010.
- [57] N.YAHIAOUI, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, mémoire de magister, 2012.
- [58] S. RAMDANI, F. SOLTANA, « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », mémoire ingénieur, Université A. M Bejaia, 2003.
- [59] H. IBRAHIM et Y. OUAZINE. « Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym » Mémoire de Master, université de bejaia, 2014.
- [60] « L'isotherme d'adsorption [Sciences et Technologies des Poudres] ».
- [61] S. MARSTEAU. « traitement des gaz dangereux captés sur les lieu de travail », institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, 2005.

- [62] S. BAKKOUCHE. et B. BENFREDJ, « Modélisation des Isothermes d'Adsorption Expérimentales du Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photocatalyseurs (TiO₂, ZnO et Fe₂O₃) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq Paramètres. », mémoire master, université de costantine 03, 2017.
- [63] « Catalyse hétérogène: adsorption, cinétique, mécanismes», cours.
- [64] I. HIBACHE, «Etude de l'élimination compétitive de deux composés phénoliques sur un bioadsorbantpdf », mémoire d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement, école national de polytechnique, 2016.
- [65] W.LAZLI, «Biodégradation du phénol par bactéries fixées sur support combiné, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie »,2012.
- [66] N. ETTLILI, « Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion », thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, France »2008.
- [67] Y. CHENh *et al.*, « l-Cysteine directing synthesis of BiOBr nanosheets for efficient cefazolin photodegradation: The pivotal role of thiol », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 414, p. 125544, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125544.