République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de Master en
Génie des Procédés

Spécialité : **Procédés Pharmaceutique**

THEME

Dégradation d'un polluant pharmaceutique par le procédé d'oxydation avancée, cas d'un antibiotique

Etudié par :

M^elle^ .Fatmazohra RAFA

M^elle^ .Ihssane TCHOKETCH

Dirigé par : M^r^. Yahia BELAISSA

Devant le jury :

D^r^ .Noureddine HADIDI	Maitre de conférences	Président
D^r^ .Sofiane RAHAL	Maitre de conférences	Examinateur

Promotion 2015-2016

Remerciement

*Nous remercions tout d'abord, **ALLAH DJELLA WA ALA** de nous avoir donné la santé, le courage et la volonté durant de notre travail.*

Nous remercions vivement notre promoteur M Blaissa yahia, Enseignant à L'UM.

Nous tenant à exprimer nos plus vifs remerciements à tous les ingénieurs de laboratoire à groupe saidal M. Abdeli, M^{me}Karima.

Nous remercions également tous les ingénieurs de laboratoire qui nous ont aidés particulièrement M^{elle} Radia, M^{me}Rachida, M^{elle} Meriem, M^{me} Ali Kacem et M^{elle} yousef toumi pour son aide

Nos remerciements fidèles et reconnaissants rejoignent tous ceux qui de prés ou de loin, en répondant volontiers à nos questions, voir nos tracasseries nous ont aidés à l'élaboration de ce document.

Espérant à la fin que notre travail va satisfaire les membres du jury tout en acceptant leur évaluation qui nous fera plaisir.

dédécace

Avant tout l'éloge a dieu tout puissant pour tout ce qu'il ma donné et Accorder la force, le courage et la santé à fin de pouvoir accomplir ce travail.

Je dédie ce mémoire à:

A Mes très chers parents qui ont toujours été la pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance .j'espère qu'ils trouveront dans ce
travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes chères sœurs khaoula et kaouther

A touts qui m'ont encouragé lors de ma préparation

A tous les membres de ma famille

A ma meilleure amie et binôme que j'ai passé avec elle Les meilleurs temps : fatmazohra.

A toutes mes amies fidèles

A tous ceux qui me sont chères.

Enfin à toute ma promotion de génie des procédés pharmaceutiques 2015-2016

Ihssane

Ihssane

Dédicace

Je dédie ce modeste travail A tous ceux qui témoignent qu'il n'y a de dieu qu'ALLAH et que Mohamed est le prophète de dieu.

A mes chers parents pour leurs conseils et leur amour

A mon cher fiancé NABIL et ma belle-famille

A mes cher frères et sœurs : Kamel, Nadjya, Ibrahim, Fayçal etAsmaa.

A ma nièce Sanae

A ma meilleure amie et binôme que j'ai passé avec elle Les meilleurs temps :

Ihssane.

Mes cousines et cousins et toute ma famille.

Á toutes mes amies surtout : Imane, Amina, Fatmazohra, Hajer et Hiba.

A tous les professeurs qui m'ont formé.

Á Toutes la promotion de génie des procédés pharmaceutique

2015/2016

Fatmazohra

Fatmazohra

ملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى اختبار فعالية التحفيز الضوئي غير متجانسة إلى جانب الامتصاص على البنتونيت المنشط بأكسيد النحاس لإزالة الأموكسيسيلين.

أولا، خصصت الدراسة لتركيب واستخدام البنتونيت -CUOلإزالة الأموكسيسيلين .أعدت أربع عينات مع محتوى مختلف من أكسيد النحاس. درسنا خصائص العينات المصنعة بعدة طرق (UV- vis ,DRX .(MEB,IR,DSC

في المرتبة الثانية، تم تنفيذ عملية الامتصاص في درجة حرارة الغرفة، ومختلف المعايير التي تؤثر على عمليات الامتصاص.وتشير النتائج إلى أن معدل الامتصاص هو 97٪ باستخدام البنتونيت-CUO 20٪، ودرجة الحموضة = 5، و 100 جزء في المليون التركيز الأولي من AMX وتركيز 1 جم / لتر من حافز، ولكن بعد بعض الوقت وجدنا أن هذه العملية قد أصبحت عكسها وأنجبت ظاهرة تحرير AMX وانخفاض معدل الامتصاص إلى 65٪. لمعالجة هذه الحالة، أجرينا إزالة AMXبواسطة الامتصاص إلى جانب التحفيز الضوئي ، أي لمدة 1ساعة من الوقت قدمنا دراسة الامتصاص وبعد الامتصاص يتعرض المحلول لإشعاع الضوء (الشمس). وكان المعدل العام للإزالة التي تم الحصول عليها 95٪.هذا يدل على فعالية الامتصاص إلى جانب التحفيز الضوئي غير المتجانسة.

كلمات البحث :المضادات الحيوية، تدهور، تحفيز ضوئي، الامتصاص ، اقتران، أكسيد النحاس،البنتونيت-CUO

Résumé :

Cette étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de l'adsorption couplée par la photocatalyse hétérogène sur la bentonite dopée par CuO pour l'élimination d'amoxicilline.

En premier lieu, l'étude a été consacrée à la synthèse et caractérisation de bentonite –CuO pour l'élimination d'AMX. Quatre échantillons avec différents teneur de CuO ont été préparés (bentonite-CuO (5%), bentonite-CuO (10%), bentonite-CuO (20%) et CuO). La morphologie et les propriétés physico-chimique de ces composés ont été caractérisés par différents techniques telles que : UV- vis, IR, DCS, MEB, et DRX.

Dans un second lieu, Le processus d'adsorption a été réalisé à la température ambiante, les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption d'amoxicilline, tels que la masse de l'adsorbant, le pH, et le temps de contact ont été optimisés. Les résultats obtenus indiquent que le taux d'adsorption est atteint 97% en utilisant bentonite-CuO à 20%, pH=5 ,100 ppm de concentration initiale en AMX et

une concentration de 1g/l en catalyseur, mais après certains temps nous avons constaté que le processus est devenu réversible et il a donné naissance à un phénomène de relargage (désorption) d'AMX et le taux d'adsorption décroit à 65%.Pour faire face à cette situation, nous avons procédé à l'élimination de l'AMX par un couplage de l'adsorption avec la photocatalyse c-à-d pour une durée de 1h de temps on fait une étude d'adsorption et après on expose la solution à une source d'irradiation lumineuse (soleil).le taux global de l'élimination obtenu est 95%. Ce qui prouve l'efficacité de procédé de couplage.

Mots clés : antibiotique, dégradation, photocatalyse, adsorption, couplage, l'oxyde de cuivre, bentonite-CuO.

Abstract:

This study aims to verify the effectiveness of the adsorption coupled heterogeneous photocatalysis on bentonite doped CuO for the elimination of amoxicillin.

First, the study was devoted to the synthesis and characterization -CuO bentonite for removal of AMX. Four samples with different content of CuO were prepared (bentonite-CuO (5%), bentonite-CuO (10%), bentonite-CuO (20%) and CuO). Morphology and physicochemical properties of these compounds were characterized by various techniques such as UV-vis, IR, DCS, SEM and XRD.

In the second place, the adsorption process was carried out at ambient temperature, the various parameters that affect amoxicillin adsorption processes, such as the mass of the adsorbent, the pH and the contact time have optimized. The results indicate that the adsorption rate is 97% bentonite-CuO using 20%, pH = 5, 100 ppm of initial concentration of AMX and a concentration of 1 g / l catalyst, but after some time we found that the process has become reversible and gave birth to a release phenomenon (desorption) of AMX and the adsorption rate decreases to 65%. To address this situation, we performed the removal of AMX by coupling adsorption with photocatalysis, that is to say for a period of 1 hour of time we did a study and after adsorption the solution is exposed to a source of light radiation (sun). The overall rate of removal obtained was 95%.Which proves the effectiveness of coupling method.

Keywords: antibiotic, degradation, photocatalysis, adsorption, coupling, copper oxide, bentonite-CuO.

Sommaire

sommaire	***I***
Abréviation	***VI***
Liste des tableaux	***VIII***
Liste des figures	***X***
Introduction générale	1
Chapitre I. Mise au point bibliographique	
Partie A : antibiotiques et environnement	4
I-1. Introduction	4
I.2. Généralité sur les antibiotiques	4
I.3. Classification des antibiotiques	5
I.4. Sources des antibiotiques dans l'environnement	5
I.4.1. Les antibiotiques à usage humain	6
I.4.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire	6
I.4.3. Les industries pharmaceutiques	6
I.4.4. Les activités agricoles	6
I.5. Présence des antibiotiques dans l'environnement	7
I.5.1. La présence dans l'eau	7
I.5.2. La présence dans les sédiments	7
I.5.3. La présence dans les sols	8
I.6. Impact des résidus des antibiotiques	8
I.7. L'antibiotique étudié	9
I.7.1. Définition d'amoxicilline	9
I.7.2. Cas d'amoxicilline trihydraté	9
I.7.3. Propriétés physico-chimiques	9
Parie B : procédés de dépollution	11
I.1. Introduction	11
I.2. Les procédés classiques	11
I.2.1. Procédés biologiques	11
I.2.2. Procédés physiques et physico-chimiques	11
I.2.3. L'incinération	12
I.3. comparaison des procédés	12
I.4. Procédés d'oxydation avancée	13

Sommaire

I.4.1. POA : définition et principes de base	13
I.4.2. Génération des radicaux °OH	14
I.4.2.1. Description et caractéristiques de °OH	14
I.4.2.2. Mode d'action des radicaux hydroxyles	15
I.4.3. Classification des procédés d'oxydation avancés	15
I.4.3.1. Les principaux POA non photochimiques	16
I.4.3.2. Les principaux POA photochimiques	17
I.4.4. comparaison des POA	18
I.5. Conclusion	19
Chapitre II. généralité sur l'adsorption	
II.1. Introduction	20
II.2. Définition	20
II.3. Les types d'adsorption	20
II.3.1. Adsorption physique : physisorption	20
II.3.2. Adsorption chimique: chimisorption	21
II.4. Mécanisme et cinétique d'adsorption	21
II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	22
II.6. Les différents types d'adsorbants	23
II.6.1. Généralités sur la bentonite	23
II.6.1.1. Définition	23
II.6.1.2. Origine de la bentonite	23
II.6.1.3. Structure de la bentonite	24
II.6.1.4. Application de la bentonite	24
II.9. Conclusion	25
Chapitre III. traitement photocatalytiques	
Partie A : généralité sur les semi-conducteurs actifs en photocatalyse	26
III.1. Introduction	26
III.2. Rappel sur les semi-conducteurs, conducteurs et isolants	26
III.2.1. conducteurs	26
III.2.2. Isolants	26
III.2.3. Semi-conducteurs	26
III.3. Bandes d'énergie	27

III.4. Les matériaux semi-conducteurs	28
III.4.1. L'oxyde de cuivre CuO	29
Partie B : généralité sur la Photocatalyse	30
III.1. Introduction	30
III.2. Définitions	30
La photocatalyse hétérogène	31
III.3.1. généralités	31
III.3.2. Principe	31
III.3.3. mode d'action photocatalytique de CuO	32
III.3.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	34
III.4. Conclusion	34
Chapitre IV. Méthodologie expérimentale	
IV.1. Réactifs et matériaux de laboratoire	35
IV.2. les techniques analytiques	37
IV.2.1. Les techniques spectrophotométriques	37
IV.2.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	38
IV.3.Les techniques de caractérisation	39
IV.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)-Méthode des poudres	39
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
IV.3.3. Analyse thermique	41
IV.4. synthèse et caractérisation	42
IV.4.1. Synthèse de la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre	42
Partie A: adsorption de polluant étudie sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre	44
IV.1. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite	44
IV.1.1. Préparation de la solution témoin d'AMX	44
IV.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant (Bentonite) sur l'adsorption d'AMX	44
IV.2. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre	45
IV.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant (la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre) sur l'adsorption d'AMX	45
IV.2.2. Détermination du pH de charge nulle	45
IV.2.3. Effet de PH	46
IV.2.4. Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption	46

Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse	47
IV.1. Equilibre d'adsorption	47
IV.2. Les tests photocatalytiques	47
IV.2.1. effet de couplage	47
IV.2.2. Effet de la concentration initiale d'AMX sur la cinétique de la photocatalyse	48
IV.2.3. Procédé de Photolyse	48
Chapitre V. Résultats et discussion	
V.1. Introduction	50
V.2. Synthèse et Caractérisation de Bentonite et CuO	50
V.2.1. Résultats de synthèse de couple CuO-Bentonite par la méthode d'échange d'ions	50
V.2.2. Résultats de caractérisation	51
V.2.2.1 Analyse thermique	51
V.2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	51
V.2.2.3. Analyse par diffraction des Rayons X	53
V.2.2.4. Analyse par infrarouge (IR)	54
V.2.2.5. Energie de gap	54
Partie A: adsorption de polluant étudie sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre.	55
V.1. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite	55
V.1.1. Effet de quelques paramètres sur l'adsorption	55
V.1.1.1. Effet de la masse de bentonite sur l'adsorption d'AMX	55
V.2. Effet de dopage	57
V.2.1. Effet de la masse d'adsorption (bentonite dopée par CuO) sur l'adsorption d'AMX	57
V.2.2. Effet de PH	58
V.2.3. La cinétique d'adsorption	61
Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse.	63
V.1. Les tests photocatalytiques	64
V.1.1. Photocatalyse sans passé par l'adsorption in dark	64
V.1.2. effet de couplage	65
V.1.3. Effet de la concentration initiale sur la cinétique de photocatalyse	67

V.1.4. procédé de photolyse	70
V.2. Conclusion	70
Conclusion générale	71
Référence bibliographique	73
Annexes	78

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
AMX	Amoxicilline
BC	Bande de conduction
Bentonite-CuO	Bentonite dopée par CuO
BV	Bande de valence
COCV	Composés organochlorés volatils
CuO (100%)	oxyde de cuivre
DCO	Demande chimique en Oxygène
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène au bout de 5 jours
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
e^-	Électron photogénéré dans la bande de conduction du CuO
EROs	espèces réactives de l'oxygène
h^+	Trou positif photogénéré dans la bonde de valence du CuO (Lacune électronique)
GAP	Bande interdite
HPLC	chromatographie liquide à haute performance
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
NUT	Unité de Turbidité Néphélométrie
PH	potentiel hydrogène
POA	procédés d'oxydation avancée
PZC	Point de Zéro Charge
UV	Ultraviolette

Nomenclature et symboles

Symbole	Signification	unité
C_0	Concentration initiale	ppm
C	Concentration restante	ppm
Eg	énergie de gap	ev
E°	Potentiel d'oxydation	V/NHE
H	constante de Planck	J.s
t	temps	min
T	température	°C
tpm	Tour par minute	Tr/min

Lettres Grecques

Lecture	Signification	unité
B	Béta	-
λ_{max}	Longueur d'onde de la radiation	nm
Y	fréquence	s^{-1}

Liste des tableaux

Chapitre I. Mise au point bibliographique		
Tableau I-1.	Les principales classes d'antibiotiques	5
Tableau I-2.	Propriétés physico-chimique de l'Amoxicilline	10
Tableau I-3.	Comparaison des différents procédés classiques de dépollution	13
Tableau I-4.	Comparaison des potentiels normaux d'oxydo-réduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	15
Tableau I-5.	Différents procédés d'oxydation	16
Tableau I-6.	Comparaison des POA	18
Chapitre II. Généralité sur l'adsorption		
Tableau II-1.	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	21
Chapitre III. Traitement photocatalytique		
Tableau III-1.	Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents Semi-conducteurs	29
Chapitre IV. Méthodologie expérimentale		
Tableau IV-1	Réactifs	35
Tableau IV-2	Verreries-Matériel de laboratoire	35
Tableau IV-3.	Paramètres d'analyse chromatographique	39
Chapitre V. Résultats et discussion		
Tableau V-1.	Taux d'adsorption de l'AMX (50 ppm) sur la bentonite	56
Tableau V-2.	Taux de l'adsorption sur bentonite dopée par CuO	57
Tableau V-3.	Taux d'adsorption selon la variation de PH	58
Tableau V-4.	valeurs de PH final el PH initial	59
Tableau V-5.	Effet de la concentration initiale sur le taux d'adsorption	61

Liste des tableaux

Tableau V-6.	Les valeurs de la turbidité des solutions	63
Tableau V-7.	Les taux d'adsorption et de photocatalyse seul	64
Tableau V-8.	Les taux d'adsorption et de photocatalyse	66
Tableau V-9.	Le taux d'élimination par adsorption couplé par photocatalyse de 50 ppm d'AMX	67
Tableau V-10.	Le taux d'élimination par adsorption couplé par photocatalyse de 100 ppm d'AMX	67
Tableau V-11.	Le taux d'élimination par adsorption et par photocatalyse de 150 ppm d'AMX	68

Liste des figures

9Chapitre II. Généralité sur l'adsorption		
Figure II-1.	Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide.	22
Figure II-2.	Structure de la montmorillonite.	24
Chapitre III. Traitement photocatalytique		
Figure III-1.	Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.	27
Figure III-2.	Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.	32
Figure III-3.	Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi- conducteur (CuO)	33
Chapitre IV. Méthodologie expérimentale		
Figure IV-1.	Turbidimètre	36
Figure IV-2.	PH mètre	36
Figure IV-3.	Spectrophotomètre infra rouge	38
Figure IV-4.	La chromatographie HPLC	39
Figure IV-5.	Le diffractomètre des rayons X	40
Figure IV-6.	Microscopie Electronique à Balayage MEB	41
Figure IV-7.	Les solutions à différent teneurs de CuO	43
Figure IV-8.	Broyage des solides obtenus	43
Figure IV-9.	Four à moufle	43
Figure IV-10.	Résultat de filtration des solutions de différente masse d'adsorbant.	44
Figure IV-11.	Les solutions à différent teneur de CuO	45
Figure IV-12.	Solutions de différentes concentrations initiales avec une masse constante de l'adsorbant	46
Figure V-13.	Dégradation d'AMX en milieu aqueux par photocatalyse on utilisant 1g/L de CuO 20%.	48
Figure IV-14.	Dégradation d'AMX en milieu aqueux par **S1**	49

	photolyse, **S2** photocatalyse par 1 g/L de CuO 20% de concentration 150 ppm, **S3** photocatalyse par 1 g/L de CuO 100% de concentration 150 ppm, **S4** photocatalyse par 1 g/L de CuO 20% de concentration 50 ppm.	
Chapitre V. Résultats et discussion		
Figure V-1.	Les poudres obtenues après calcination et broyage.	50
Figure V-2.	Thermogrammes (DSC) de l'échantillon $Cu(No_3)_2$	51
Figure V-3.	Images MEB de CuO 100% à différents grossissements.	51
Figure V-4.	Images MEB de bentonite 100% à différents grossissements.	52
Figure V-5.	Images MEB de bentonite dopée par CuO 20% à différents grossissements.	52
Figure V-6.	Diffractogramme DRX des poudres de **a)**CuO100% **b)** Bentonite 100 % **c)** diffractogramme superposé de bentonite et CuO **d)** bentonite dopée par CuO.	53
Figure V-7.	Spectres IR des échantillons.	54
Figure V-8.	Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d'énergie de bande interdite ($h\nu$) de CuO	54
Figure V-9.	Le taux d'adsorption d'AMX en fonction de la concentration de bentonite (C_o = 50 ppm ; pH=6,76 ; vitesse d'agitation = 150 tpm ; V=200 mL ; Temps de contact = 4h ; T = ambiante).	56
Figure V-10.	Taux de dégradation d'AMX en fonction de teneur de CuO	57
Figure V-11.	Le taux de l'adsorption de l'amoxicilline en fonction de PH (m = 0.15 g ; V = 100 mL; C_0 = 50 ppm; Temps de contact = 4h; vitesse d'agitation = 150 tpm; T ambiante).	59
Figure V-12.	Point de charge nulle de bentonite dopée par	60

	CuO 20%	
Figure V-13.	La cinétique d'adsorption d'AMX de différents concentration 100 ppm, et 50 ppm sur CuO 20 %,(concentration d'adsorbant =1g/L, V =200 mL, vitesse d'agitation=150 tr/min, pH =5, température ambiante.)	62
Figure V-14.	La variation de la turbidité en fonction de différent teneur en CuO.	63
Figure V-15.	Spectre solaire du jour 25 mai	64
Figure V- 16.	Taux de dégradation d'amoxicilline par photocatalyse sans passé par l'adsorption in dark 1g/L de CuO 20% ,100 ppm d'AMX.	65
Figure V- 17.	Evolution de taux de dégradation d'AMX (de 100 ppm, CuO 20 %, concentration d'adsorbant 1g/L, V =200 mL, vitesse d'agitation=150 tr/min, pH =5, température ambiante.) par procédé d'adsorption et photocatalyse.	66
Figures V-18.	Effet de la concentration initiale sur les cinétiques d'élimination de l'AMX sur le CuO 20% par le procédé d'adsorption couplé par photocatalyse. **a)**pour concentration 50 ppm d'AMX, **b)** pour concentration 1000 ppm, **c)** pour concentration 150 ppm.	69

Introduction générale

Le développement économique et industriel implique une exploitation naturelle de l'eau. Cependant, le problème des rejets des eaux usées et contaminés par les déchets industriels et pharmaceutiques ajouté à d'autres types de pollution environnementale **[1].**

Les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent, à cause de leur introduction continuelle et de leur persistance dans l'écosystème aquatique **[2].** Cette pollution provient de la consommation humaine, en effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain **[3].**

L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique **[4].** L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue suscite d'une part une prise de conscience du problème dans le monde, et d'autre part un effort de recherche considérable est réalisé pour remédier à ce problème.

Plusieurs procédés ont été étudiés afin d'éliminer les polluants organiques toxiques. Parmi les méthodes de dégradation et de minéralisation, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont reçu un grand intérêt ces dernières années**.**Ces procédés sont basés sur la production et l'exploitation *in situ* d'un oxydant puissant, très réactif et non sélectif, le radical hydroxyle (°OH), qui permet l'oxydation des polluants organiques toxiques et persistants jusqu'à la minéralisation totale en CO_2 et H_2O**[5].**

Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène , comme le H_2O_2/Fe(II) (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), O_3/H_2O_2 (peroxonation), etc.; (ii) des procédés photochimiques, comme l'irradiation UV, H_2O_2/UV (photolyse de H_2O_2), O_3/UV; H_2O_2/Fe(III)/UV (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène); (iii) des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton, etc.)**[6].**

La photocatalyse hétérogène, qui fait partie de POA, est un procédé d'oxydation catalytique. Le principe de ce procédé consiste à irradier un semi-conducteur,

généralement à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire (la lumière solaire contient que 5% de radiation UV, elle est majoritairement compose de rayonnement visible) ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV pour obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau.

Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique, elle doit être combinée par exemple à une technologie qui a déjà montré son efficacité dans le traitement des effluents aqueux comme l'adsorption.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des deux types de traitement pour l'élimination des polluants organiques tels que les antibiotiques .Ce couplage permettra d'obtenir un effet synergique conduisant à une élimination totale du polluant.

Dans ce travail ; nous nous sommes intéressés à la possibilité de traiter une eau contaminer par un polluants médicamenteux (cas d'amoxicilline), l'un des antibiotiques les plus consommés au niveau mondial. Le but final est de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène couplée par une adsorption sur bentonite dopée par l'oxyde de cuivre pour la dégradation de cet antibiotique.

Pour cela nous avons adopté la démarche suivante pour la rédaction de ce manuscrit de mémoire.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Elle comporte deux parties : *Partie A* :qui englobe les généralités sur les antibiotiques et leur impact environnemental, et les risques potentiels associés à ces composés. La *Partie B* : est axée sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA).

Le deuxième chapitre présente une généralité sur l'adsorption(principe de l'adsorption, cette dernière constitue une étape importante dans le processus photocatalytique) et une attention particulière portée sur les propriétés de la bentonite qui sera utilisée au cours de ce travail.

Le troisième chapitre décrit les mécanismes de la photocatalyse hétérogène et mettre en œuvre des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre (CuO).Dans le premier lieu, nous présentons un rappel sur les semi-conducteurs qui sont la base de ce procédé.

Le quatrième chapitre présente les matériaux et les produits utilisés, le protocole de synthèse de la poudre CuO et Synthèse de la couple (Bentonite-CuO), les méthodes de caractérisation et d'analyse, ainsi que les protocoles utilisés pour l'adsorption de notre polluant sur ce couple et les tests photocatalytiques effectués sous irradiation solaire.

Le cinquième chapitre détaille les résultats et leurs discussions où nous présentons la caractérisation et utilisation de Bentonite-CuO: dans cette partie, nous présentons l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus tels que l'analyse thermique DSC, spectroscopie infrarouge IR, l'analyse MEB, et l'analyse par le DRX. Ensuite, nous abordons les résultats de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption d'AMX par la bentonite dopée par CuO .Enfin, l'étude de la photodégradation en utilisant le Bentonite-CuO sous irradiation solaire y est décrite et discutée.

L'étude se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Mise au point bibliographique

Partie A : les antibiotiques et environnement

I-1. Introduction :

Le médicament fait partie intégrante de la vie quotidienne de l'Homme. Il est l'une des pièces maitresses du système de santé et certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société. Environ 3 000 molécules actives sont utilisées pour la fabrication de médicaments et réparties au sein de 14 500 présentations sur le marché officinal français en 2010 **[7].** La recherche de ces contaminants dans les écosystèmes aquatiques et terrestres ainsi que l'étude de leur impact environnemental sont très récentes puisque les premières études ont été menées il y a approximativement trente ans. Cette problématique a émergé pour la première fois en 1970 **[8].** Les premières recherches dans l'environnement de résidus de médicaments comme l'acide acétylsalicylique, l'acide clofibrique ou le diazépam ont été réalisées sur les rejets des eaux résiduaires puis dans les eaux de rivières et les eaux potables **[9].** Toutefois, ce n'est qu'à la fin du 20eme siècle que ces recherches se sont fortement développées grâce aux nouvelles technologies permettant de détecter ces composés à l'état d'ultra-traces dans les compartiments aquatiques.

Enfin, même si la majorité de ces molécules ont une polarité élevée et un risque de bioaccumulation faible par comparaison avec d'autres polluants, leur introduction continue dans le milieu, le caractère pseudo-persistant qui en résulte et l'impact environnemental sur le long terme génèrent un intérêt certain pour ces composés.

I.2. Généralité sur les antibiotiques:

Les antibiotiques sont au sens large des substances antimicrobiennes ou Anti-tumorales peu ou pas toxiques pour l'organisme de sorte que l'on peut, au moins pour la plupart d'entre eux les administrer par voie générale : condition nécessaire au traitement de la majorité des infections. Au sens strict, ce sont des substances anti-bactériennes à activité sélective, c'est-à-dire toxiques pour la bactérie non toxiques pour la cellule hôte et à activité spécifique liée à un mécanisme d'action précis **[10].**

I.3. Classification des antibiotiques :

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères, tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique**.** Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peut être divisé en plusieurs classes telles que les macrolides et les tétracyclines **(Tableau I-1) [2,9].**

Tableau I-1. Les principales classes d'antibiotiques

classe	Exemple
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Triméthoprime	Triméthoprime
Quinolones	Ciprofloxacine
Phénicols	Chloramphénicol
Macrolides	Tylosine
Tétracyclines	Doxycycline
Bêta-lactamines	**Amoxicilline**
Glycopeptide	Vancomycine

I.4. Sources des antibiotiques dans l'environnement :

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de 105 à 2×105 tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmenté considérablement **[11].** Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices. Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composé parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée **[2].**

I.4.1. Les antibiotiques à usage humain :

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l'environnement, sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces **[11],** ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface et puis les eaux souterraines après lixiviation.

En outre, certains antibiotiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers, ils se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire et pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites.

I.4.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire :

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration **[12].**

I.4.3. Les industries pharmaceutiques :

Les industries pharmaceutiques contribuent également à l'augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique **[4].**

I.4.4. Les activités agricoles :

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes.

Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux.

I.5. Présence des antibiotiques dans l'environnement :

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier.

I.5.1. La présence dans l'eau :

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques, a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et coll. **[13],** ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de 1 µg·L-1. Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface, eaux souterraines, eau de mer**,** eau potable, effluents des stations d'épuration et effluents hospitaliers **[14].**

Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du µg·L-1 dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du ng·L-1 dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines **[2].**Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et le triméthoprime.

I.5.2. La présence dans les sédiments :

Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire sont présents dans les sédiments. Kim et Carlson **[15],** y ont détecté les tétracyclines, les sulfonamides et les macrolides. Les concentrations de ces composés, dans les sédiments des rivières, situées à proximité de terres agricoles, sont beaucoup plus élevées que celles présentes dans les eaux de surface ou dans d'autres sédiments de rivières localisées loin des zones d'agriculture, indiquant la contamination des eaux de ruissellement par des antibiotiques **.**

I.5.3. La présence dans les sols :

Les sols contribuent également à la contamination de l'environnement aquatique. En effet, la plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux **[12].** Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais **[2].**

I.6. Impact des résidus des antibiotiques :

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés **[2].** L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continuelle dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et le non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évasion de ces matrices. Les propriétés physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales **[16].**

Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. Yiruhan et col. **[17]** ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacine, la ciprofloxacine, la lomé floxacine et l'entofloxacine, dans l'eau de robinet, à Guangzhou en Chine ; les résultats obtenus montrent que tous les antibiotiques cibles étaient détectés, à des concentrations de l'ordre de 1 à 680 ng·L-1.

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telle que la pénicilline G ou la méthicilline entraîne des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire.

De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes

résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens **[18].**

I.7. L'antibiotique étudié :

I.7.1. Définition d'amoxicilline:

L'amoxicilline appartient à la famille des antibiotiques bêta-lactamines. Sa structure comprend un cycle béta-lactame et un cycle thiazolidine, commun à l'ensemble des pénicillines. L'amoxicilline agit contre les bactéries gram-positives et gram-négatives sensibles **[19]**.

Peut être commercialisée sous 2 formes :

- Sous forme de trihydraté, de formule : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, 3H2O
- Sous forme de sel sodique, de formule : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, Na

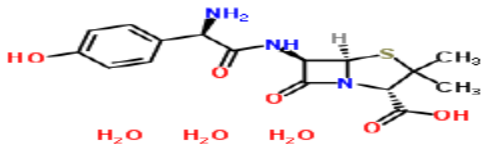
I.7.2. Cas d'amoxicilline trihydraté :

L'amoxicilline trihydraté est comme l'ampicilline, dérivé de l'acide 6-amino pénicillinique. Mais il a une activité bactérienne plus efficace que l'ampicilline grâce à ces propriétés pharmacocénotiques **[19].**

I.7.3. Propriétés physico-chimiques :

Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physicochimiques. La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pKa), le point d'ébullition,…..etc. Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'antibiotique étudié sont présentées au **(Tableau I-2).**

Tableau I-2. Propriétés physico-chimique de l'antibiotique étudié **[19]**

Nom	**AMOXICILLINE**
Structure chimique	
Classe thérapeutique	Antibiotique
Famille	béta-Lactame
Nom IUPAC	(2S, 5R, 6R)-6-{[(2R)-2-Amino-2-(4-hydroxy phényl) acétyl] amino}-3,3-diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabi cyclo [3.2.0] heptane-2-carboxylique
Formule brute	$C_{16}H_{25}N_3O_8S$
Masse molaire	419.45g/mol
pKa	2.4, 7.4, 9.6
Solubilité dans l'eau	moins soluble dans l'eau
λ_{max}	232nm

Parie B : procédés de dépollution

I.1. Introduction :

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.2. Les procédés classiques :

I.2.1. Procédés biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques **[20].** Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 < 2$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5.Le rapport DCO/DBO5, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro **[21].**

I.2.2. Procédés physiques et physico-chimiques :

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation**.** Le principe de ces techniques

est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

I.2.3. L'incinération :

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson et al. (1995) ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1.19%.

I.3. comparaison des procédés :

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le **(Tableau II-3)** présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I-3. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

Procédé	Biologique	Physico-chimique	Incinération
Avantages	Approprié pour les polluants insolubles	Approprié pour les polluants insolubles	- Efficacité de traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
Inconvénients	- Grandes quantités de boues biologiques générées - Besoins énergétiques importants - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important	- Formation de boues pré et post traitements nécessaires. -Ajouts de produits chimiques nécessaire. -Produits d'oxydation inconnus.	- Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération

I.4. Procédés d'oxydation avancée :

I.4.1. POA : définition et principes de base :

Les POAs ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont fondées sur des réactions de dégradation induites par des espèces réactives de l'oxygène (EROs), notamment les radicaux hydroxyles (OH°) obtenues en présence ou en absence de rayonnement UV. En effet, les POAs sont tous basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle (OH°).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

• N'induisant pas de polluants secondaires.

• Non toxiques.

• Non corrosifs pour les équipements.

• Les plus rentables possibles.

• Relativement simples à manipuler.

Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée)**[22].**Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines**,** la dégradation de produits pharmaceutiques, la désinfection des eaux, le traitement des eaux usées industrielles etc. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques.

Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels**.**

I.4.2. Génération des radicaux °OH :

I.4.2.1. Description et caractéristiques de °OH :

Le radical hydroxyle (°OH) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome **[23].**Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec **.**Son potentiel normal d'oxydoréduction est de E° [°OH/H2O2]= 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (**Tableau I-4).**

Tableau I-4. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux **[24].**

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
°OH	**2.80**
O_3	2.07
H_2O_2	1.78
$HO°_2$	1.70
Cl_2	1.36
O_2	1.23

I.4.2.2. Mode d'action des radicaux hydroxyles :

Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité ; ils peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

Par abstraction d'un atome d'hydrogène :

$$R\text{-}H + °OH \longrightarrow R° + H2O \qquad \textbf{(I-1)}$$

Par addition électrophile sur la double liaison :

$$ArX + °OH \longrightarrow ArX(°HO) \qquad \textbf{(I-2)}$$

Par transfert d'électrons :

$$RX + °OH \longrightarrow RX°^{+} + OH°^{-} \qquad \textbf{(I-3)}$$

I.4.3. Classification des procédés d'oxydation avancés

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le **(Tableau I-5)** présente une classification facile possible des POA

Tableau I-5. Différents procédés d'oxydation

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ($O3/H_2O_2$)	UV /H_2O_2
Procédé Fenton (Fe_{2+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2/O_3
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/H2O)

I.4.3.1. Les principaux POA non photochimiques :

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le **(Tableau I-5)**, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

❖ **Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène :**

La peroxonation (O3 /H2O2) : Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène **(Eq .I-4) [25].**Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles.

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow {}^{\circ}OH + HO_2{}^{\circ} + O_2 \qquad \textbf{(I-4)}$$

La réaction de Fenton : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») **(Eq.I-5)**

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + {}^{\circ}OH + OH^- \qquad \textbf{(I-5)}$$

❖ **Les procédés d'oxydation avancée de nature physique:**

La sonochimie: Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f >20 kHz) **(Eq. I-6) [26].**

H_2O + ultrasons (20 – 1 000 kHz) ⟶ °OH + H° **(I-6)**

La radiolyse : Des espèces HO°, H°, sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon-γ) exposé aux solutions à traiter **[27].** La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.

$H_2O \longrightarrow H_2O^* \longrightarrow H° + °OH$ **(I-7)**

❖ **Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques :**

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

I.4.3.2. Les principaux POA photochimiques :

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2, O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

La photolyse de H2O2 (UV/H2O2): L'absorption de photons à λ< 330 nm induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles **(Eq. I-8).** L'avantage du procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion.

$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu_{330\ nm}} 2\ HO°$ **(I-8)**

La photolyse de l'ozone (O3/UV): L'ozone absorbe les photons et se décompose en O2 et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (**Eq. I-9)**

$O_3 + h\nu + H_2O \longrightarrow 2HO° + O_2$ **(I-9)**

La photocatalyse hétérogène: Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photocatalyseur) tel que le TiO2. Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices **[28].**

I.4.4. Comparaison des POA :

L'application des différents POA dépend du composé cible, l'étendu la gravité et la localisation de la pollution et de l'efficacité du POA employé **[29].**Le **(tableau I-6)** regroupe les principaux avantages et inconvénients des POA.

Tableau I-6. Comparaison des POA **[29]**.

Techniques	Avantages	Inconvénients
O_3/UV	Oxydant puissant; Production relativement simple de radicaux libres; Formation de H_2O_2, ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux; réaction limitée par le transfert de masse; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées; Minéralisation souvent incomplète; sous-produits inconnus.
H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques.	Requiert un apport constant en H_2O_2; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H_2O_2.
H_2O_2/UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles; 100% de rendement quantique de la photolyse.	Transport, stockage et manipulation de H_2O_2; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée; faible coefficient d'absorption de H_2O_2; production de sous-produits inconnus.
TiO_2/UV	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Sonochimie	Excellent transfert de masse; plusieurs modes dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux OH^0.	Procédé coûteux; très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

I.5. Conclusion :

Ce chapitre couvre la littérature relative à la présence des antibiotiques dans l'environnement ainsi que leurs impacts sur l'écosystème aquatique et terrestre. En effet, ces composés ont été détectés dans les différentes matrices d'eau, les sédiments, le sol; ils sont caractérisés par des mécanismes d'actions biologiques susceptibles d'être actifs non seulement sur leur cible initiale mais également, sur l'ensemble des organismes vivants. Leur accumulation et leur persistance dans l'environnement, peuvent engendrer plusieurs effets néfastes même à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques µg·L-1. Par conséquent, différents procédés de traitement ont été étudiés et développés afin d'éliminer cette pollution, y compris les procédés d'oxydation avancée, qui sont capables de dégrader partiellement ou complètement les polluants organiques. Ces sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO•) dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants conventionnels.

D'autre part, l'utilisation d'un procédé d'oxydation avancée comme opération de prétraitement, permet de dégrader le composé non biodégradable et d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent qui pourra par la suite subir plus facilement un traitement secondaire biologique.

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction :

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

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant **[30].** Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) **[31].**

II.3.Les types d'adsorption :

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

II.3.1.Adsorption physique : physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Wander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température **[32].**

II.3.2.Adsorption chimique: chimisorption :

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole **[32, 33].**
Le **(tableau II-1)** présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II-1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **[33]**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une Monocouche

II.4.Mécanisme et cinétique d'adsorption :

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (**Figure II-1**) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :
1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant**.**

4- Adsorption proprement dite **[34].**

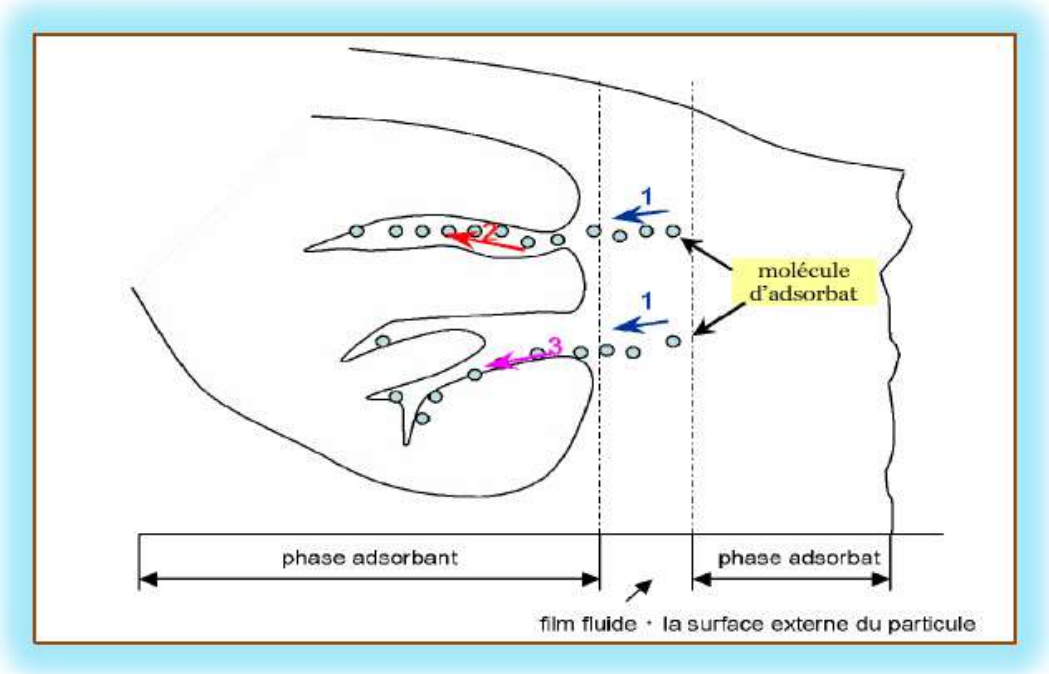


Figure II-1.Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain du solide.

II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après **[34]**

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

- Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH.

II.6. Les différents types d'adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2 /g, atteignant même quelques milliers de m^2 /g. Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines et les argiles actives, les bentonites…..etc.

II.6.1. Généralités sur la bentonite :

II.6.1.1. Définition :

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune.

Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement **[35, 36].**

II.6.1.2. Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) **[36].**

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes **[35].**

II.6.1.3. Structure de la bentonite :

La montmorillonite (**Figure II-3**) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca , Mg , H+, K+, NH et Na+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité **[35].**

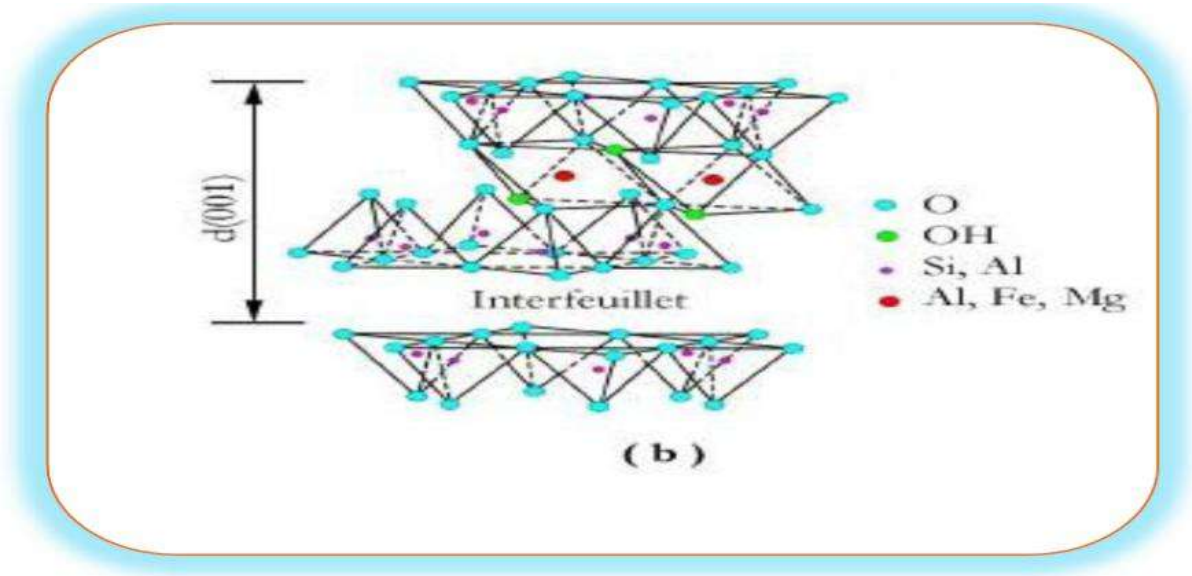


Figure II-2. Structure de la montmorillonite.

II.6.1.4. Application de la bentonite :

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,…, etc.).La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage **[37].**

II.7. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les bentonites.

Chapitre III

Traitement photocatalytique

Partie A : généralité sur les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

III.1. Introduction :

Les Semi-conducteurs nous permettent d'accéder à la plupart des technologies dont nous avons besoin. Ils combinent les caractéristiques d'un conducteur et d'un isolant, ce qui permet de les utiliser dans une multitude d'applications électroniques. L'histoire des semi-conducteurs remonte au début du 19e siècle, mais ce n'est qu'au 20e siècle qu'ils ont vraiment commencé à évoluer pour devenir les types de composants si importants pour nous aujourd'hui.

III.2. Rappel sur les semi-conducteurs, conducteurs et isolants :

Si l'on classe les éléments chimiques solides à la température ambiante en fonction de leurs résistivités, on constate qu'il se place dans leurs grandes majorités en trois groupes :

III.2.1. conducteurs :

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leurs atomes.

III.2.2. Isolants :

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant.

III.2.3. Semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont les matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des conducteurs ($10^{6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) et des isolants ($10^{-22}$ à $10^{-14}\Omega^{-1}.cm^{-1}$), elle varie sous l'effet de la température, de l'éclairage, et de la présence d'impuretés

[38]. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

III.3. Bandes d'énergie :

Rappelons-nous que la couche de valence d'un atome représente une bande d'un certain niveau énergétique et que les électrons de valence sont confinés à cette bande. Lorsqu'un électron acquiert assez d'énergie additionnelle d'une source externe, il peut quitter la couche de valence, devenir un électron libre et exister dans ce que l'on désigne comme étant la bande de conduction. En terme d'énergie, la différence entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée un écart énergétique. Il s'agit en fait de la quantité d'énergie que doit avoir un électron pour sauter de la bande de valence vers la bande de conduction. Une fois dans la bande de conduction, l'électron est libre de se déplacer à travers le matériau et n'est plus lié à aucun atome particulier. La **(figure III-1)** montre les diagrammes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Notez à la partie **a)** le vaste écart énergétique entre les bandes. Les électrons de valence ne peuvent sauter vers la bande de conduction sauf lors d'une détérioration provoquée par des tensions extrêmement élevées appliquées au matériau. À la partie **b),** on remarque qu'un semi-conducteur possède un écart énergétique plus restreint, permettant à quelques électrons de sauter vers la bande de conduction et de devenir des électrons libres. Par contraste, la partie **c)** illustre les bandes énergétiques se chevauchant dans un conducteur. Dans un matériau conducteur, il existe toujours un grand nombre d'électrons libres.

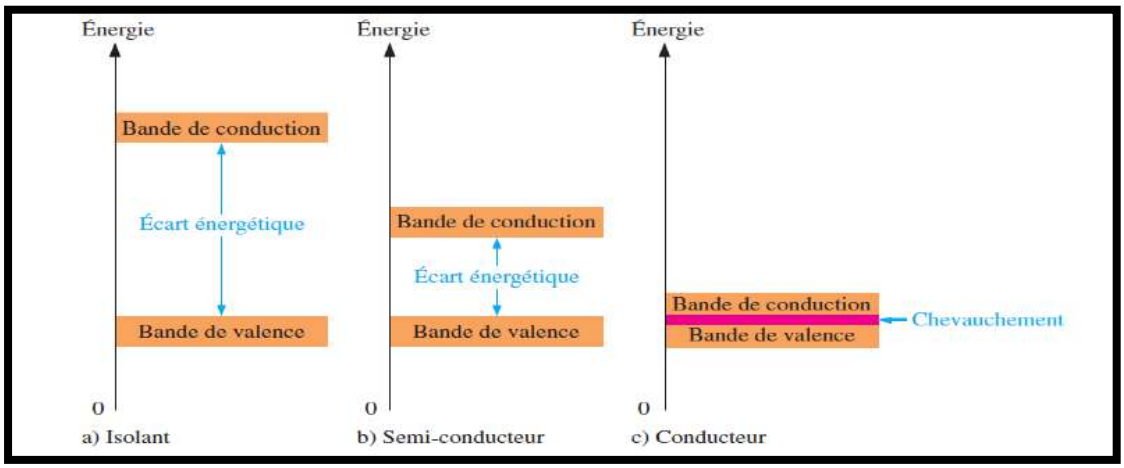


Figure III-1. Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux.

III.4. Les matériaux semi-conducteurs :

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à hυ0, l'excitation de ce dernier par un photon hυ comporte les points suivants **[39,41]:**

- ✓ **hυ>hυ0 :**

Quand un photon ayant une énergie supérieure à hυ0 est absorbé par un photocatalyseur, certains de ses électrons de valence peuvent êtres promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante (hυ – hυ0) est perdue comme chaleur. La présente partie de déperdition d'énergie peut être réduite en choisissant la lampe UV avec la longueur d'onde principale appropriée.

- ✓ **hυ<hυ0 :**

Un photon ayant une énergie inférieure à hυ0 ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est gaspillé comme chaleur. Ce genre de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

- ✓ **Énergie réfléchie de lumière :**

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchie par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchie est absorbée par la surface des catalyseurs, et l'autre partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

- ✓ **Energie de lumière transmise :**

Une partie de la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées en augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

- ✓ **Energie de recombinaison de l'électron trou :**

Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur. Le taux de recombinaison de l'électron/trou augmente relativement au taux de transfert dièdre de charge avec l'augmentation de l'intensité de la lumière, qui mène à une faible efficacité de

quantum. La présente partie d'énergie peut être diminuée en employant des intensités de la lumière appropriées.

Le **(Tableau III-1)** présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

Tableau III-1. Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents Semi-conducteurs **[42]**

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
$BaTiO_3$	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
GaP	2.3	540
TiO_2	3.2	390
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

III.4.1. L'oxyde de cuivre CuO :

L'oxyde de cuivre (II) ou, oxyde cuivrique, est un Composé chimique de formule CuO. Il s'agit d'un solide noir d'une densité de 6.31 g/cm^3 et un haut point de fusion de 1201°C. Il absorbe donc la lumière visible, Il est insoluble dans l'eau et est non dangereux. Le CuO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite de l'ordre de 1,2 à 1,55 eV dans l'état massif **[43].**

Caractéristique physico-chimique de l'oxyde de cuivre [44] :

- Masse volumique : 6,32 $g\ cm^{-3}$
- Masse moléculaire : 79,55 $g\ mol^{-1}$
- Bandes d'énergies à la température ambiante : 1.21-1.55eV

Partie B : généralité sur la Photocatalyse

III.1. Introduction :

La photocatalyse est apparue vers les années 1970. Elle représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères.

La photocatalyse apparaît comme l'un des POAs les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques, la réduction des cations métalliques ou bien le mélange des deux. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an **[45].**

III.2. Définitions :

Un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

En catalyse homogène**,** le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, **[46].**

Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo induite en présence d'un catalyseur.

Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux.

La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle 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, **[47].**

Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

III.3. La photocatalyse hétérogène:

III.3.1. généralités :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires **électron/trou** et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

III.3.2. Principe :

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap Eg (h $\nu \geq$ Eg),, ce qui correspond à une irradiation d'une longueur d'onde maximale définie par **(l'Équ III-1),[48]:**

$$\lambda = \frac{hC}{E_{excitation}} \qquad \textbf{(III-1)}$$

Avec, **λ :** longueur d'onde d'irradiation (m), **h:** constante de Planck (h= $6.63*10^{-34}$ J.s), **C:** vitesse de la lumière (C= $3.0*10^{8}$ $m.s^{-1}$), $\mathbf{E_{Excitation}}$**:** énergie d'excitation (eV).

Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron **(h ν / e^-)** libres dans la bande de conduction (**BC)** et en photon-trou **(h ν / h+)** dans la bande de valence (**BV)**. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les **(h ν / e^-)** vers les molécules accepteurs et les **(h ν /h^+)** vers les molécules donneurs, et ce, en fonction le potentiel rédox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène, radical hydroxyle). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2, H_2O et sels minéraux).

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène **[49] :**

1. transfert des molécules réactives dispersées dans la phase liquide vers la surface du catalyseur ;

2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;

3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;

4. désorption des produits ;

5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la **(figure III-2)**.

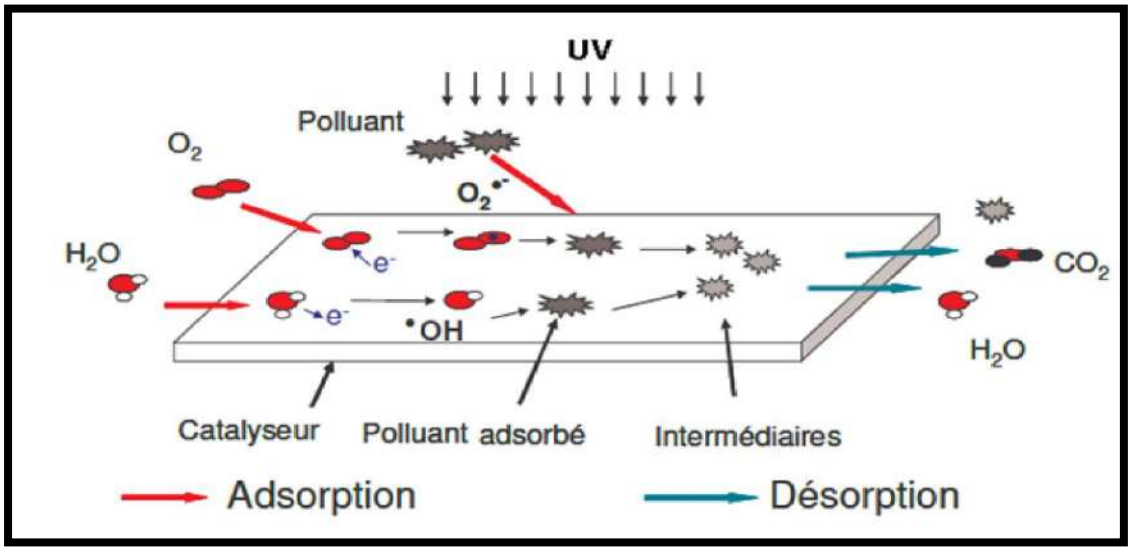


Figure III-2 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

III.3.3.: Mode d'action photocatalytique de CuO :

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de CuO par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à λ_{max}, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (Eg) **[50] :**

Un électron **(e^-)** de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif **(h^+),** suivant la réaction **(III-2)**

Les trous **(h^+)** réagissent avec les donneurs d'électrons tels quel eau H_2O et les anions OH^- en formant °OH suivant les réactions **(III-3-4).**

Les radicaux hydroxyles formés dans les réactions **(III-3-4)** participent également à la dégradation des polluants.

Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron trou dans le volume de la particule ou sur la surface :

$$h^+ + e^- \longrightarrow \text{chaleur}$$

Les électrons(**e^-**) réagissent avec des accepteurs d'e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $°O_2^-$ et par la suite H_2O_2 réaction **(III-5-7)**

La **(Figure III-3)**, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur de CuO.

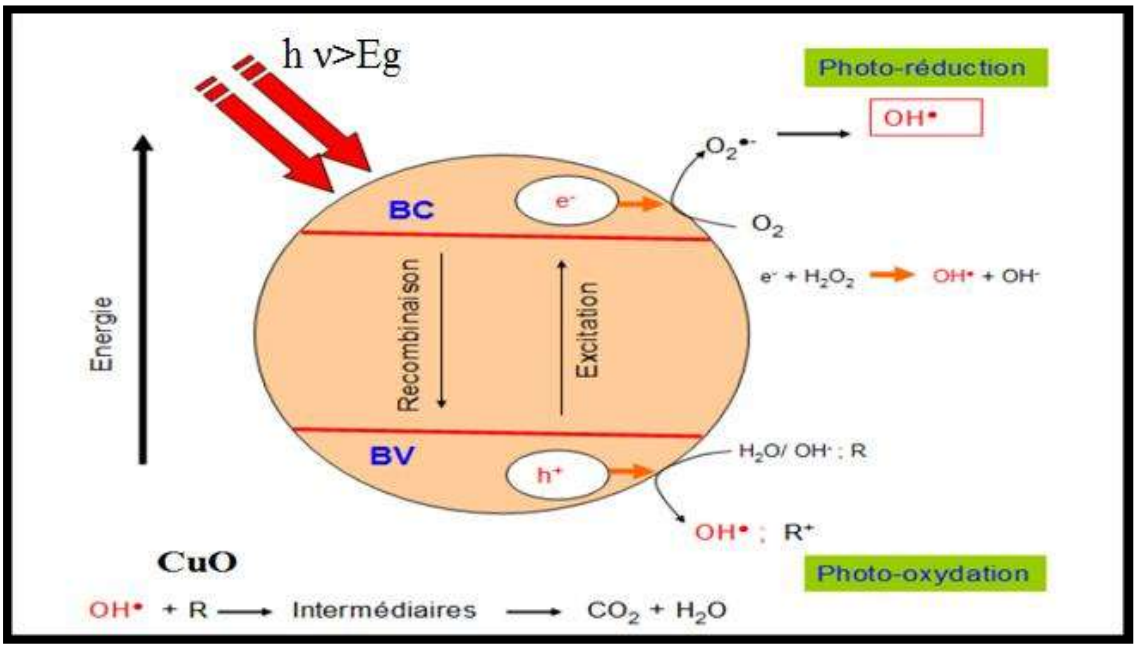


Figure III-3.Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (CuO)

Les réactions **((III-2) - (III-7))** montrent la formation de °OH par procédé photocatalytique **[51].**

$CuO + h\nu \rightarrow CuO\ (e^- + h^+)$ **(III-2)**

$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + {}^\circ OH$ **(III-3)**

$h^+ + OH^- \rightarrow {}^\circ OH$ **(III-4)**

$e^- + O_2 \rightarrow {}^\circ O_2^-$ **(III-5)**

${}^\circ O_2^- + H_2O + H^+ \rightarrow H_2O_2 + OH^-$ **(III-6)**

$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^\circ OH + OH^-$ **(III-7)**

III.3.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La taille des particules
- L'oxygène dissous
- La température
- La turbidité
- Par l'ajout de H_2O_2 (comme indique l'équation **(III-7)**)

III.4. Conclusion :

Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejet non biodégradable qui est la photocatalyse hétérogène: c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, l'oxyde de cuivre, CuO avec une source de lumière visible.

Le procédé photocatalyse hétérogène se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique comme les antibiotiques en solution aqueuse .L'efficacité de cette technique dépend fortement du type et nature du photocatalyseur (semi-conducteur).

Chapitre IV
Méthodologie expérimentale

L'amoxicilline est un antibiotique qui constitue une source de contamination de l'environnement aquatique, il se décompose très peu par la lumière solaire et n'est pas biodégradable. Dans ce chapitre, nous exposons l'antibiotique, les réactifs et le matériel utilisé, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce polluant : adsorption et photocatalyse, ensuite on a étudié l'effet de quelque paramétré tel que la masse d'adsorbant, la concentration initiale, le PH et la cinétique de la photocatalyse et d'adsorption.

IV.1. Réactifs et matériaux de laboratoire :

Les expériences de dégradation de notre polluant selon les méthodes d'adsorption et photocatalyse sont menées en utilisant des produits de qualités analytiques qui sont dans le **(Tableau IV-1)** et les verreries dans le **(tableau IV-2)**:

Tableau IV-1.Réactifs

Amoxicilline trihydraté $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, $3H_2O$	Acide chlorhydrique HCl 0.1 N
Bentonite commercialisée	Hydroxyde de sodium NaOH 0.1N
Nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2$,$3H_2O$	Chlorure de potassium KCl 0.1N
Acide nitrique HNO_3	Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée de laboratoire

Tableau IV-2. Verreries-Matériel de laboratoire

Fioles (50, 100, 200, 250, 500,1000) ml	Agitateur à plaque chauffante
erlenmyers (250ml)	Agitateur secoueur à plate-forme
Béchers	balance
Broyeur à mortier	Four à moufle
cristallisoirs	Tubes à essais
capsules en porcelaines	microfiltre de type millipore CHROMAFIL®Xtra IC-45/25 0.45µm

❖ **Matériel de mesure :**

➢ **Turbidimètre :**

Cette méthode est utilisée pour la détermination de la turbidité dans les eaux souterraines, les eaux usées, les eaux de surface et l'eau potable. Le domaine d'application se situe entre 0,1 et 1000 unités de turbidité néphélémétrie (NUT) mais peut être prolongé jusqu'à 7 500 NUT en modifiant l'étalonnage.

Le turbidimètre que nous avons utilisé est de type (HACH 21000 AN turbidimètre) présente sur la **(figure IV-1) :**



Figure IV-1. Turbidimètre

➢ **PH Mètre :**

Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH mètre du type «HANNA PH 20» voir **(figure IV-2).**

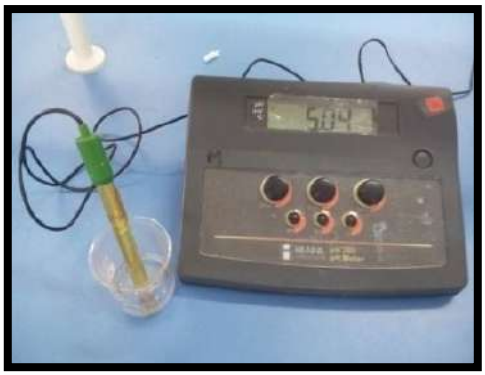


Figure IV-2.PH mètre

IV.2. les techniques analytiques :

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration de notre polluant lors d'adsorption et la photodégradation ainsi que la mesure et variation du PH, la concentration et la cinétique des solutions étudiées.

IV.2.1. Les techniques spectrophotométriques :

Les techniques spectrophotométriques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives ou/et quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière – rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption.

- **Spectroscopie infrarouge (IR) :**

Les techniques de spectroscopie Infrarouge sont utilisées pour la détermination des Groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent, les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

-proche infrarouge : λ = 0,8 à 2,5 mm (ou ν = 4000 à 12500 cm-1).

-moyen infrarouge : λ = 2,5 à 25 mm (ou ν = 400 à 4000 cm-1).

-lointain infrarouge : λ = 25 à 1000 mm (ou ν = 10 à 400 cm-1).

Dans notre travaille Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR) qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde [4000 – 400 cm-1].



Figure IV-3. Spectrophotomètre infra rouge

IV.2.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène et une méthode d'analyse très performante. Cette technique présente un champ d'application vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés présents dans une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non mobile, qui se déplace à travers la phase stationnaire.

L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ils seront plus ou moins retenus par la phase stationnaire et sortirons plus ou moins vite et l'un après les autres de la colonne. On peut ainsi, en effectuant une optimisation des conditions d'analyse améliorer la qualité de séparation et obtenir un temps de rétention (donc la durée d'analyse) optimal.



Figure IV-4. La chromatographie HPLC

Tableau IV-3. Paramètres d'analyse chromatographique

Produit	**colonne**	**Phase mobile**	**Longueur d'onde (nm)**	**Débit $ml^{-}min^{-1}$**	**Volume d'injection (µl)**
Amoxicilline Trihydraté	C_{18}	-Tampon KH_2PO_4 (96%) -Acétonitrile (4%)	232	1	20

IV.3.Les techniques de caractérisation :

IV.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)-Méthode des poudres :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visible. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaitront larges. Cette propriété permet dabs certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident (**Figure IV-5).** Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ, par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl}, caractéristiques d'un composé cristallin donné.

$$2d_{hkl}sin\Theta = n\lambda$$

Où **d** est l'espace inter foliaire; **λ** la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X et **Θ** est l'angle de diffraction ; **n** l'ordre de réflexion.

Les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre.



Figure IV-5. Le diffractomètre des rayons X

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés. La mise au point des premiers appareils a eu lieu dans les années 40. Il devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et ce grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son utilisation est à présent courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. C'est une

technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons- matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

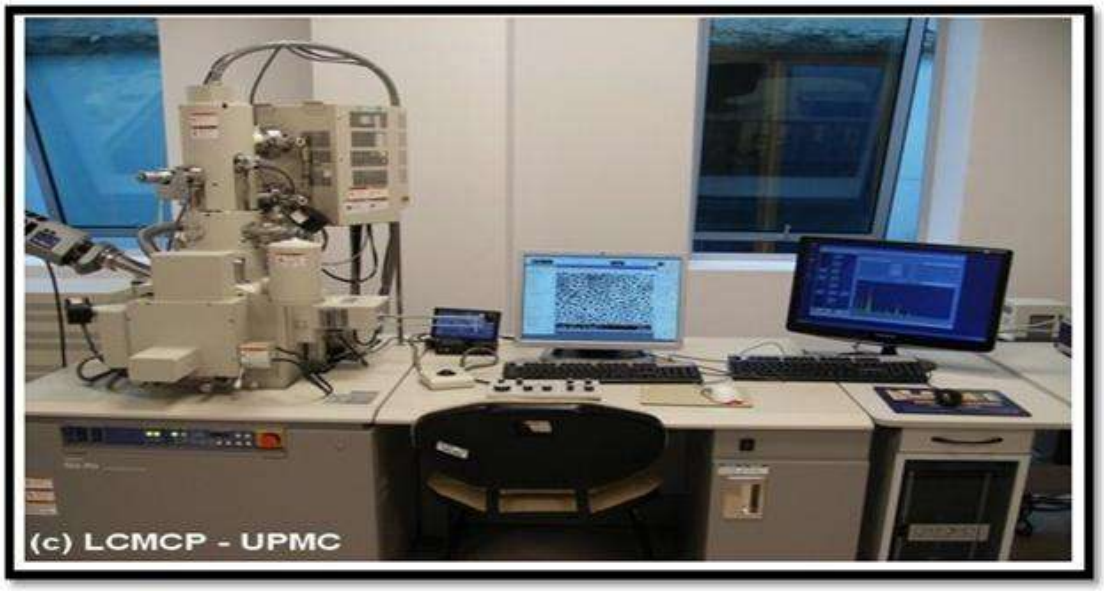


Figure IV-6. Microscopie Electronique à Balayage MEB

IV.3.3. Analyse thermique :

Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

La DSC est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou donné par l'échantillon par suivi de la température sous atmosphère contrôlé. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur (enthalpie). La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier l'enthalpie dégagée ou absorbée.

IV.4. Synthèse et caractérisation :

IV.4.1. Synthèse de la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre :

La procédure générale c'est l'encapsulation de CuO par la bentonite, pour cela quatre échantillons avec différents teneur de CuO comme suit 5%, 10%,20%, et 100% ont ainsi été préparés. Ils seront symbolisés dans la suite de notre travail par CuO (5%), CuO (10%), CuO (20%), CuO (100%) respectivement.

1. **Pour la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre de (5%) on prépare 2 solutions tel que :**

Solution A : on dissout 9.5g de bentonite, dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

Solution B : On dissout 1.52 g de nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2,3H_2O$dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

2. **Pour la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre de (10%) on prépare 2 solutions tel que :**

Solution A : on dissout 9g de bentonite, dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

Solution B : On dissout 3.03 g de nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2,3H_2O$dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

3. **Pour la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre de (20%) on prépare 2 solutions tel que :**

Solution A : on dissout 8g de bentonite, dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

Solution B : On dissout 6.07 g de nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2,3H_2O$dans un volume de 50 mL d'eau distillée.

4. **Pour le CuO (100%) on prépare 1 solutions tel que :**

On dissout 30g de $Cu(NO_3)_2,3H_2O$, dans un volume de 100 mL d'eau distillée.

Enfin, on ajoute chaque solution B à la solution A et on ajoute de quelque gouttes de l'acide nitrique HNO_3 concentré. Les mélanges sont laissés sous agitations sur plaque chauffante pendant 1h à une température supérieure à 100 °C jusqu'à l'obtention des précipites solides.

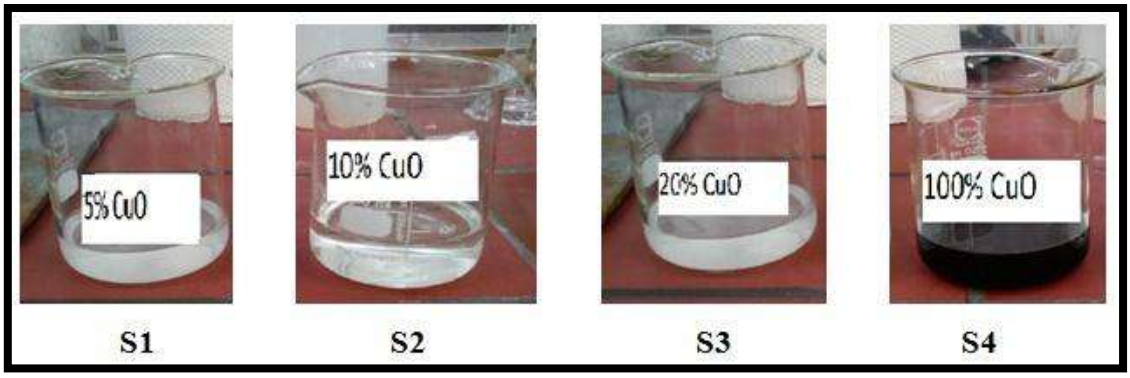


Figure IV-7. Les solutions à différent teneurs de CuO

Les précipités obtenus sont broyés :



Figure IV-8. Broyage des solides obtenus

Ces poudres avant qu'il ne soit soumis à diverses analyses, sont d'abord :
Calcinés dans un four à moufle pendant 4h à 450 °C.



Figure IV-9. Four à moufle

Finalement ; après la calcination on fait un deuxième broyage pour obtenir des poudres homogènes.

Partie A: adsorption de polluant étudie sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre

Dans cette étude, nous avons testé l'adsorption d'AMX sur la bentonite et la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre. L'objectif est d'évaluer la capacité d'adsorption et d'optimiser le processus vis-à-vis aux différents paramètres (pH, le temps de contact, la concentration initiale, et la masse d'adsorbant).

IV.1. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite:

IV.1.1. Préparation de la solution témoin d'AMX :

On prépare une solution mère de 50 ppm : Mettre 0.05 g d'AMX dans une fiole jaugé de 1000 ml, puis compléter avec l'eau distillée et met sous agitation quelque minutes jusqu'à la dissolution.

IV.1.2.Effet de la masse de l'adsorbant (Bentonite) sur l'adsorption d'AMX :

Dans des erlenmyers contenant 200 mL de la solution mère à 50 ppm, nous avons introduit des masses croissantes des bentonites allant de 0.1 à 0.4 g. Les mélanges ainsi obtenus ont été ensuite agité à l'abri de la lumière (150 tpm) pendant 4 heures, les surnageants obtenus ont été filtrés à l'aide d'un microfiltre de type millipore (CHROMAFIL^{R}Xtra IC-45/25 0.45µm) et analysés par HPLC pour déterminer la concentration restante d'AMX en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté.



Figure IV-10. Résultat de filtration des solutions de différente masse d'adsorbant.

IV.2. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre :

IV.2.1. Effet de type d'adsorbant (bentonite dopée par CuO) sur l'adsorption d'AMX :

Afin de voir dans laquelle le taux d'adsorption est optimale, on fait la manipulation suivant : dans des erlenmyers de 250 ml, on introduit 1.5g/L de chaque adsorbant à différents teneur en CuO : 5%,10%,20% et 100% et debentonite100% dans un 100ml de solution mère d'AMX de 50 ppm, les solutions sont mis sous agitation à l'abri de la lumière à 150 tpm pendant 4h.Les solutions ont été filtrées et analysés par HPLC.

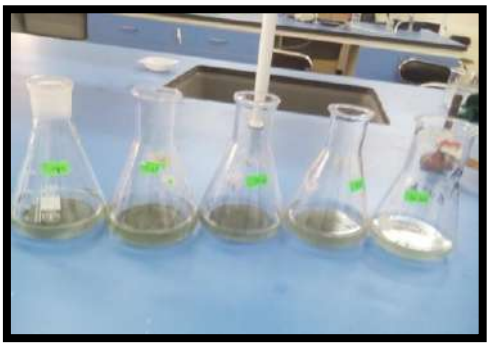


Figure IV-11. Les solutions à différent teneur de CuO

IV.2.2. Détermination du pH de charge nulle :

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il est déterminé pour l'adsorbant optimal (bentonite dopée par l'oxyde de cuivre) en utilisant la méthode suivante :

Des solutions à 0,01 $mol.l^{-1}$ de KCl et de pH compris entre 3 et 11 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl de 0.1N). 1.5 g/L de l'adsorbant la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre est mis en contact avec 200 ml de chacune des solutions de KCl contenues dans des erlenmyers. Les suspensions sont agitées à l'abri de la lumière pendant 24 h à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtré à l'aide d'un microfiltre une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant pH final = f (pH initial).

IV.2.3. Effet de PH :

nous avons étudié l'efficacité d'adsorption d'amoxicilline en variant le pH de 3 à 11 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) ou de la soude NaOH (0.1N) selon le pH voulu, une concentration de 1.5g/L de l'adsorbant a été agitée dans 100 mL de la solution d'AMX de 50 ppm.

IV.2.4. Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'adsorption :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité d'amoxicilline adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

L'adsorption d'amoxicilline sur l'adsorbant étudié (bentonite dopée par oxyde de cuivre) a été effectuée, 1g/L d'échantillon d'adsorbant est mis en suspension dans des solutions de 200 mL d'amoxicilline de concentration initiale C_o (50 et 100 ppm). Le pH des solutions a été ajusté (pH= optimal), en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (0.1N) ou d'hydroxyde de sodium (0.1N). La série des erlenmyers fermés est disposée sur une Agitateur secoueur à plate-forme (9 postes) à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Une agitation à 150 tpm permet une mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (30min, 60min, 90min, 120min et 4h, et sont filtré par un microfiltre. L'analyse de la concentration d'AMX est effectuée par HPLC.

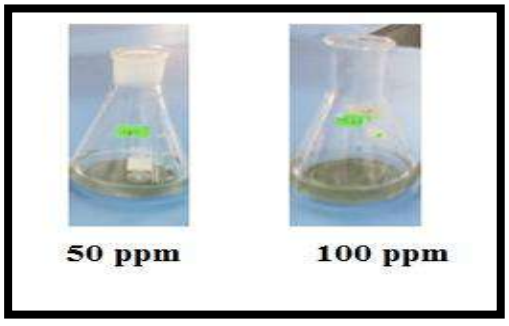


Figure IV-12. Solutions de différentes concentrations initiales avec une masse constante de l'adsorbant

Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse.

Mesure de turbidité :

Afin de tester la turbidité des solutions de différent teneur en CuO on mit 1g/l de chaque adsorbant (bentonite 100%, CuO 100%, CuO 20%, CuO 10%, CuO 5%) dans des solutions d'AMX de 50 ppm de 200 ml, mis sous agitation 150 tpm pendant 4h à température ambiante puis on mesure la turbidité de chacune.

IV.1. Equilibre d'adsorption :

L'étude de la cinétique des réactions photocatalytiques de notre polluant ainsi choisis sur le semi-conducteur (CuO 20 %) a été réalisée avec une solution mère de concentration 100 ppm du polluant, en présence de 1g/L du semi-conducteur soumis à des irradiations solaire. Néanmoins avant d'irradier la solution à dégrader, nous avons laissé la solution en contact du catalyseur sous agitation (150tpm)à labri de la lumière, des prélèvements effectués dans un intervalle du temps (5,10, 15, 30, 60,90 min)

IV.2. Les tests photocatalytiques :

L'étude de la dégradation du l'AMX par le semi-conducteur CuO a été réalisée durant le mois de mai-2016 au niveau d'HALL technologie de Médéa.

Au cours de cette étude, les expériences photocatalytiques ont été réalisées en utilisant bentonite dopée par l'oxyde de cuivre.

IV.2.1. effet de couplage:

Après l'étude d'équilibre d'adsorption on transfère la solution présidents dans un cristallisoir et on l'expose sous une irradiation solaire pendant 3 h, des prélèvements sont effectués dans un intervalle de temps (15, 30,60min, 120min, 180 min), filtrés et analysés par HPLC.



Figure V-13.Dégradation d'AMX en milieu aqueux par photocatalyse on utilisant 1g/L de CuO 20%.

IV.2.2. Effet de la concentration initiale d'AMX sur la cinétique de la photocatalyse :

La photocatalyse d'amoxicilline sur l'adsorbant étudiés (bentonite dopé par oxyde de cuivre à 20 %) a été effectuée .1g/L d'échantillon d'adsorbant est mis en suspension dans des solutions de 200 mL d'amoxicilline de concentration initiale C0 (50, 100 et150 ppm). Le pH des solutions a été ajusté (pH= optimal), en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (0.1N) ou d'hydroxyde de sodium (0.1N). La série des erlenmyers fermés est disposée sur une Agitateur secoueur à plate-forme à température ambiante et à l'abri de la lumière. Une agitation à 150 tpm permet une mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés (5, 10, 15, 30, 60, 90 min) et sont filtré par un microfiltre. L'analyse de la concentration d'AMX est effectuée par HPLC.

Après l'étude d'équilibre d'adsorption on transfère les solutions président dans des cristallisoirs et on les déposés sous irradiation solaire pendant 3 h, des prélèvements sont effectués dans un intervalle de temps (15, 30,60, 120, 180 min), filtrés et analysés par HPLC.

IV.2.3. Procédé de Photolyse :

Afin de tester l'effet de la lumière sur l'AMX nous avons réalisé cette expérience en absence de semi-conducteur, pour ce fait on mit une solution de concentration initiale Co=150 ppm dans un cristallisoir et on la exposer sous irradiation solaire pendant 3 h un prélèvement effectué pour analyser par HPLC.

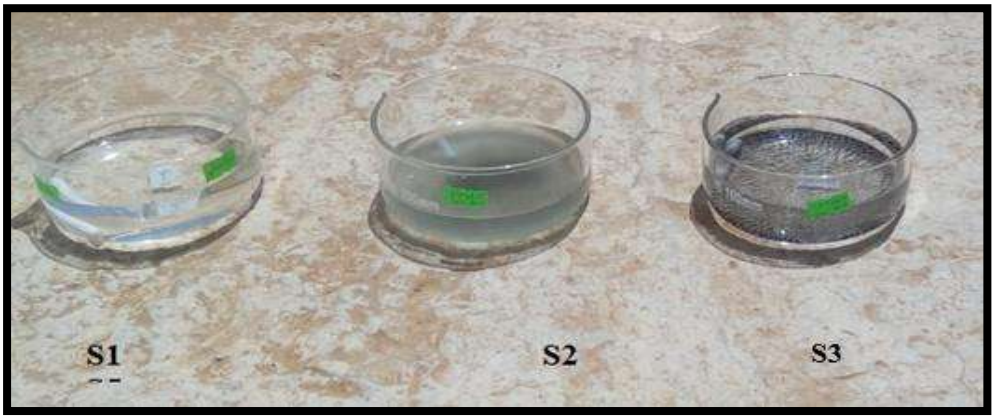


Figure IV-14. Dégradation d'AMX en milieu aqueux par **S1**photolyse, **S2** photocatalyse par 1 g/L de CuO 20% de concentration 150 ppm, **S3**photocatalyse par 1 g/L de CuO 20% de concentration 50 ppm.

Chapitre V
Résultats et discussion

V.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des poudres synthétisées par les techniques d'analyses déjà mentionnées dans le quatrième chapitre, et nous allons discuter les résultats d'effet de masse d'adsorbant , la concentration initiale , le PH et la cinétique d'adsorption d'amoxicilline par : Procédé d'adsorption, et ensuite en fait les tests photocatalytique.

V.2. Synthèse et Caractérisation de Bentonite et CuO par la méthode d'échange d'ions :

V.2.1. Résultats de synthèse de couple CuO-Bentonite :

- Après une heure de chauffage dans l'intervalle de température fixé précédemment, la solution **S1** tourne vers le bleu clair et les solutions **S2**, **S3** tourne vers le gris claire avec l'augmentation de la teneur de CuO.
- Et pour la solution **S4** on remarque la formation au fond du bécher d'un précipité noir, la preuve c'est la formation du composé d'oxyde de cuivre CuO.

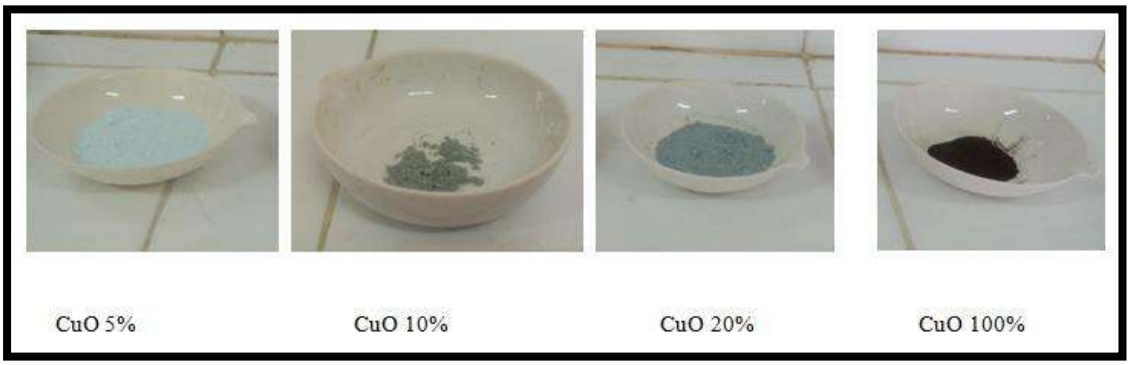


Figure V-1. Les poudres obtenues après calcination et broyage.

V.2.2. Résultats de caractérisation :

Plusieurs techniques sont utilisées pour la caractérisation de nos échantillons :

V.2.2.1. Analyse thermique :

Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

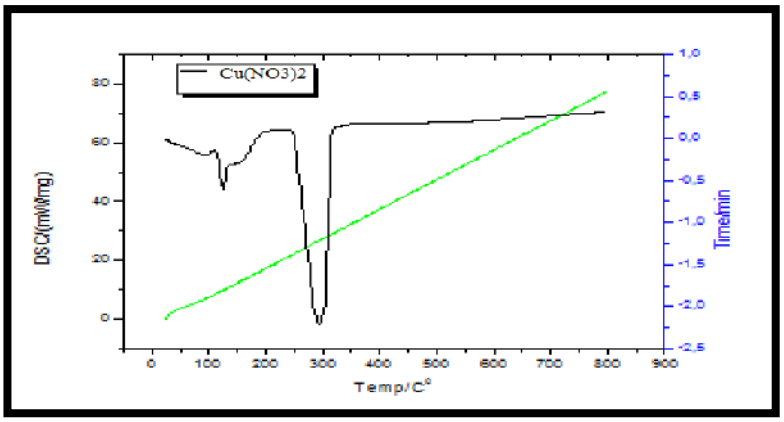


Figure V-2. Thermogrammes (DSC) de l'échantillon $Cu(NO_3)_2$

La courbe (DSC) présente un pic à 105° C correspond à température d'ébullition de l'eau c'est-à-dire la vaporisation totale de l'eau et on voit un deuxième pic à 300 ° C correspond à formation de l'oxyde de cuivre (CuO). La dernière valeur (300°C) veut dire que si on veut préparer le CuO à partir de $Cu(NO_3)_2$, nous devons chauffer notre échantillon à une température supérieure à 300°C par ce que à cette température il ne reste plus de nitrates dans l'échantillon.

V.2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie de la bentonite et l'oxyde de cuivre est caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images ont été obtenues sont les suivantes

1- CuO 100%

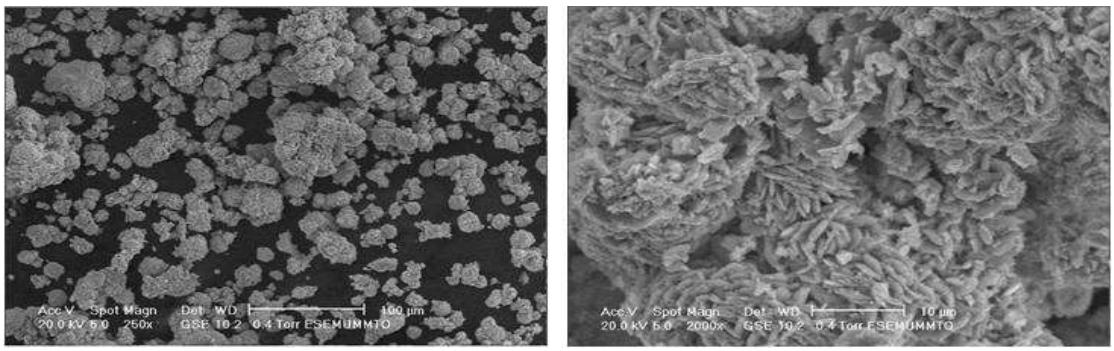


Figure V-3. Images MEB de CuO 100% à différents agrandissements.

A partir l'image MEB de CuO **(figure V-2)** à l'échelle 100 µm, nous constatons que les grains ont des tailles qui varient de 12 à 51µm.

D'après l'image à l'échelle 10 µm nous remarquons que les particules de CuO semblent des cristaux flowerlik (rose de sable).

2- Bentonite 100 %

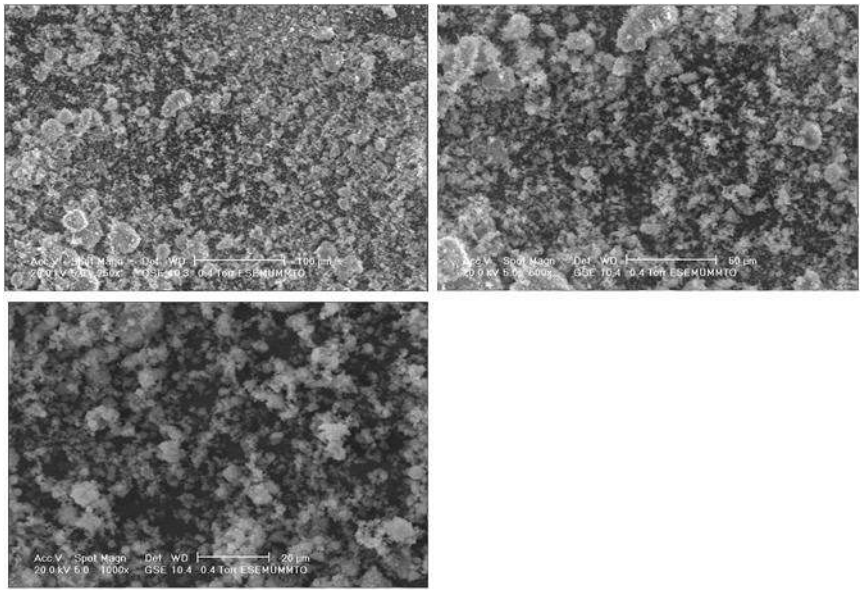


Figure V-4. Images MEB de bentonite 100% à différents agrandissements.

A partir des images MEB de bentonite 100 % à l'échelle 100 µm **(figure V-3)**, nous constatons des grains ont des tailles qui varient de15à 36µm.

3- Bentonite dopée par CuO

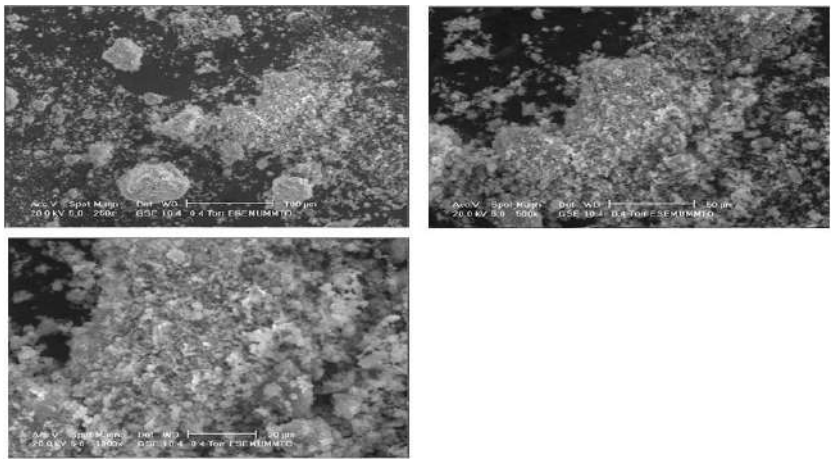


Figure V-5. Images MEB de bentonite dopée par CuO 20% à différents agrandissements.

A partir des images MEB de bentonite dopée par CuO à l'échelle100 **(figure-5)**, nous constatons que les grains ont des tailles qui varient de 6 à 21µm. A forte grossissement démontré la déposition des particules de CuO sur la surface de bentonite.

V.2.2.3. Analyse par diffraction des Rayons X :

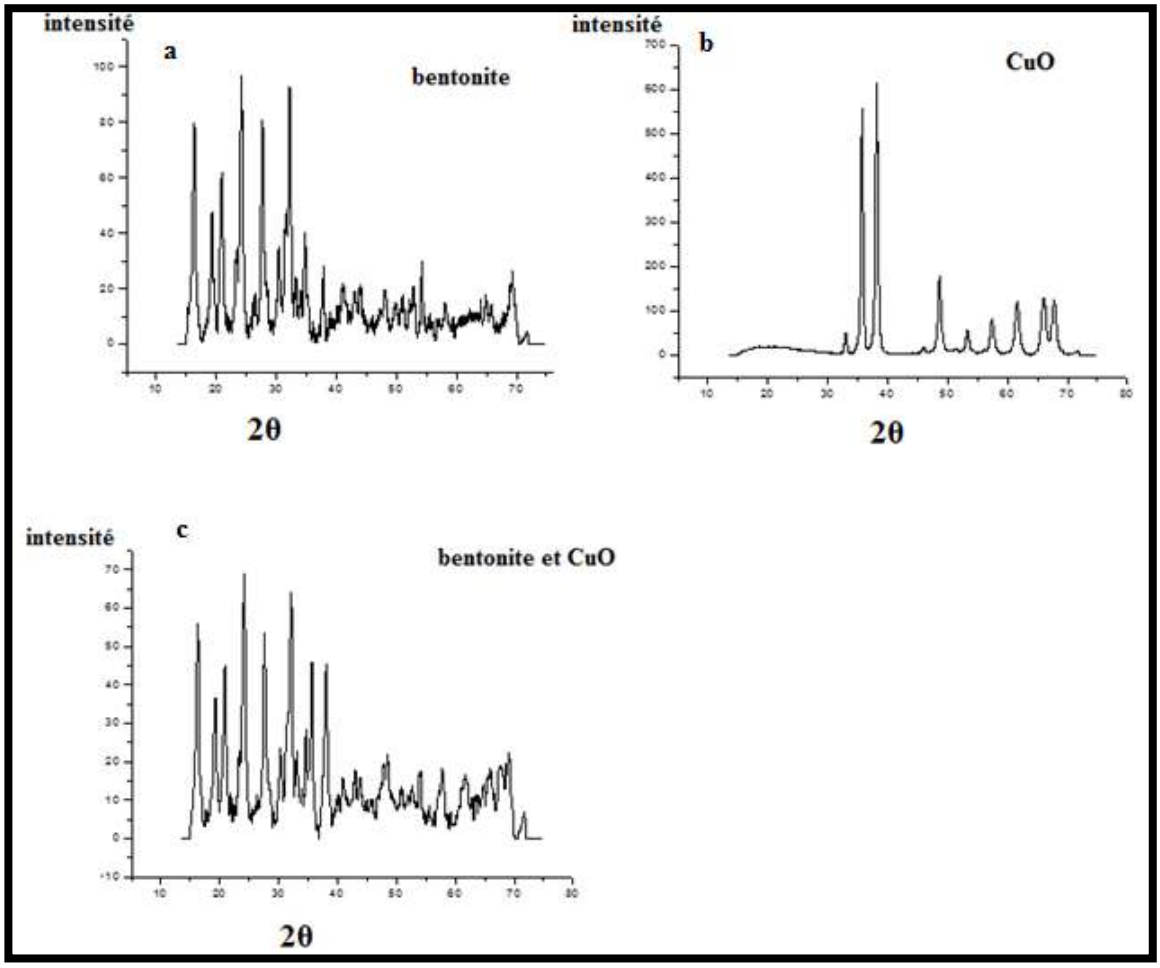


Figure V-6. Diffractogramme DRX des poudres de **a)**CuO100% **b)** Bentonite 100 % **d)** bentonite dopée par CuO.

En comparant les diagrammes de DRX de bentonite et (CuO et bentonite) montre que : La présence des deux pics majoritaires caractéristique de CuO correspondant à 2θ = 60 et2θ = 65 confirme la présence de CuO dans la bentonite.

V.2.2.4. Analyse par infrarouge (IR):

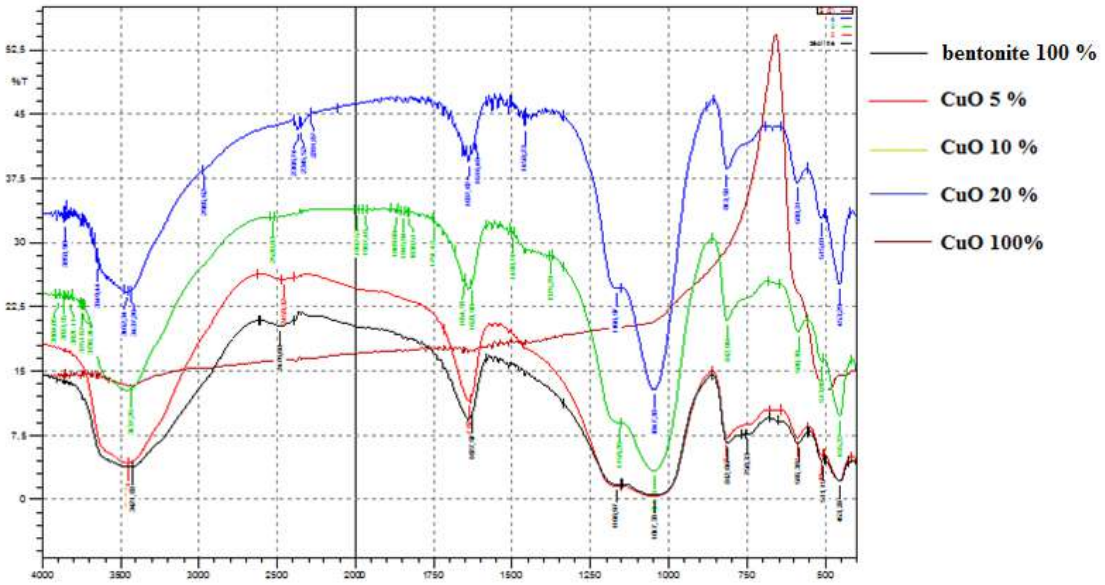


Figure V-7. Spectres IR des échantillons.

Nous observons que y a ni apparition ni disparition des bandes caractéristique de CuO ce dernier est caractérisé par une très large bande vers 650 cm^{-1}cela prouve que le CuO est t'inclus dans la bentonite .La quantité de bentonite est diminué graduellement avec l'augmentation de teneur de CuO.

V.2.2.5. Energie de gap de CuO:

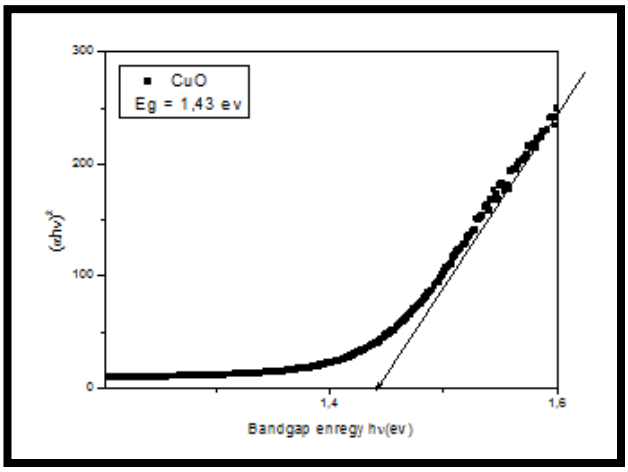


Figure V-8. Tracé de $(\alpha\ h\nu)^2$ en fonction d'énergie de bande interdite (hν) de CuO

Le facteur α représente le coefficient d'absorption optique du matériau, E étant l'énergie des photons incidents (E=hν). La valeur du gap optique direct est déterminée par extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$. (**Figure V-8)**

Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap. On en déduit un gap optique égal à **1.43 eV.**

Le CuO est un catalyseur pour l'application en photocatalyse, cependant la largeur de sa bande interdite **(1.43 eV**) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à **867nm**. Ce domaine représente une grande partie environ 95% du spectre solaire. A cet effet, l'intensité des rayonnements solaire est un facteur déterminant pour assurer une bonne activation du CuO.

Partie A: adsorption de polluant étudie sur la bentonite dopée par l'oxyde de cuivre.

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

$$T(\%) = \frac{Co - C}{Co} * 100$$

Tel que : Co représente la concentration initial d'AMX et C représente la concentration restante d'AMX après l'adsorption et/ou la photodégradation.

V.1. Etude d'adsorption d'AMX sur la bentonite:

V.1.1. Effet de quelques paramètres sur l'adsorption :

V.1.1.1. Effet de la masse de bentonite sur l'adsorption d'AMX :

Nous avons présentés les résultats dans le **(tableau V-1)** et la variation de taux d'adsorption d'AMX en fonction de la masse d'adsorbant dans la **(figure V-9)**

Tableau V-1. Taux d'adsorption de l'AMX (50 ppm) sur la bentonite

S_M +bentonite (g/l)	T (%)
S_M (50 ppm)	0
S_M+0.5 g/l de bentonite	9
S_M+1 g/l de bentonite	9.5
S_M+1.5 g/l de bentonite	13.08
S_M+2 g/l de bentonite	13.98

La **(figure V-9)** illustre les résultats obtenus.

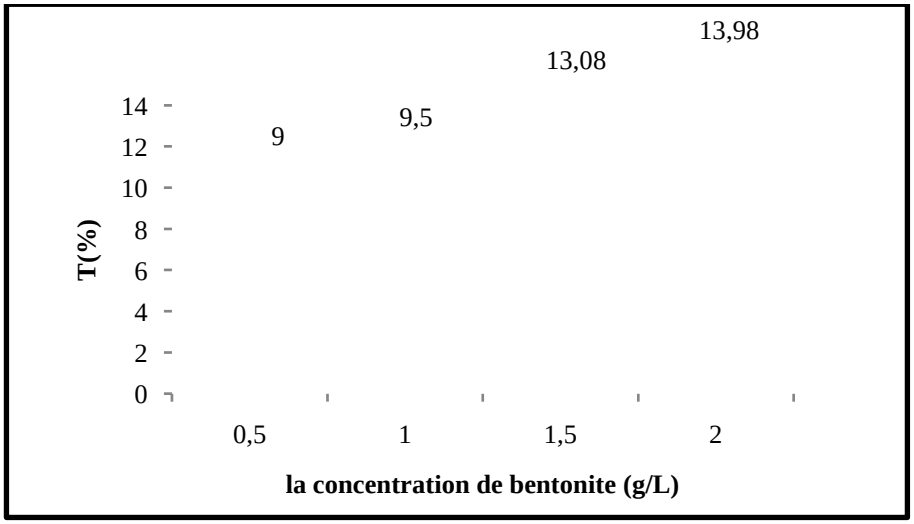


Figure V-9. Le taux d'adsorption d'AMX en fonction de la concentration de bentonite (C*o* = 50 ppm ; pH=6,76 ; vitesse d'agitation = 150 tpm ; V=200 mL ; Temps de contact = 4h ; T = ambiante).

Comme nous pouvons constater, la concentration restante de l'adsorbât diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé. D'autre part, une concentration 2g/L de bentonite diminue la concentration de la solution de 50 ppm à 43.01 ppm. En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croitre le nombre des sites disponibles pour la fixation de polluant (AMX), ce qui favorise par conséquent le phénomène d'adsorption.

En revanche, le taux d'adsorption était assez faible T=13,98 %. Pour améliorer le taux d'adsorption, nous étudions l'adsorption d'AMX sur l'adsorbant (bentonite dopée par l'oxyde de cuivre) qui a été synthétisé et caractérisé préalablement.

V.2. Effet de dopage :

Cet effet pour améliorer la surface d'échange d'adsorbant et peut être il active des autres charges à la surface externe de la bentonite ou bien le traitement thermique qui a fait la différence.

V.2.1. Effet de type d'adsorbant (bentonite dopée par CuO) sur l'adsorption d'AMX :

Les taux d'adsorption sont regroupés dans **le (tableau V-3)**.

Tableau V-2. Taux de l'adsorption sur bentonite dopée par CuO

Les solutions	Taux d'adsorption (%)
SM (50 ppm)	0
SM+1.5g/l (100% de bentonite)	13.45
SM+1.5g/l (100% de CuO)	19.05
SM+ 1.5g/l (20% de CuO)	95.08
SM+1.5g/l (10%de CuO)	90.18
SM+ 1.5g/l (5% de CuO)	29.90

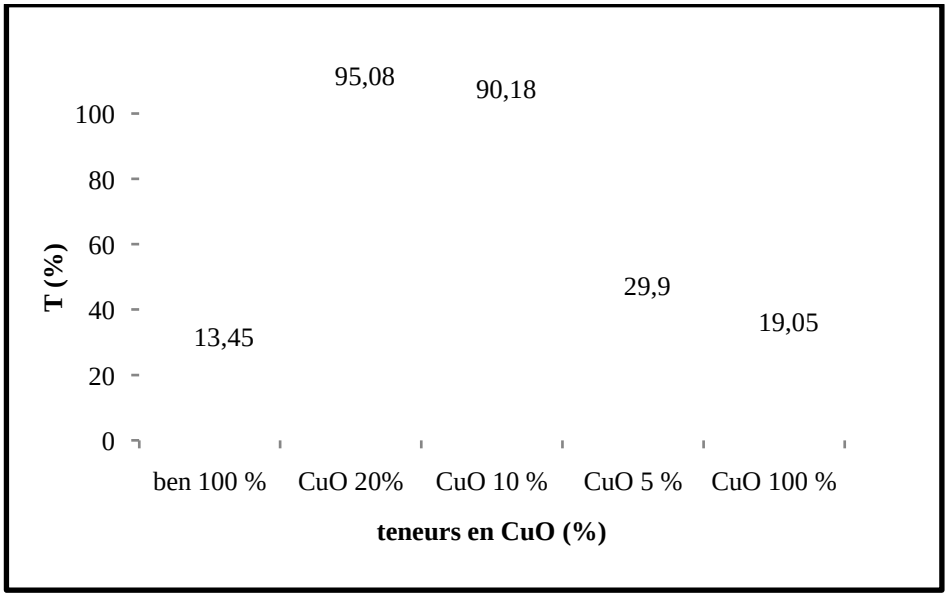


Figure V-10. Taux de dégradation d'AMX en fonction de teneur de CuO

L'étude de l'activité d'adsorption des différents échantillons à différents teneurs du CuO : CuO (5%), CuO (10%), CuO (20%), CuO (100%) et Bentonite (100%) a été réalisée vis-à-vis de l'élimination d'AMX afin de voir dans la quelle le taux de l'adsorption est optimal. En effet, l'échantillon qui contient CuO (20%) a permit d'éliminer **95.08** % d'AMX au moment où les échantillons CuO (5%), CuO (10%), CuO (100%) et Bentonite (100%) ont éliminé **29.90 ; 90.18 ; 19.05 et 13.45%** respectivement.

D'après les résultats de la **(figure V-10)** nous pouvons constater, le pourcentage d'élimination d'AMX par différents teneurs du CuO atteint le maximum avec un teneur de 20% de CuO .Pour cela, nous avons pris la teneur du CuO (20%) comme dose optimale de l'adsorbant (bentonite dopé par CuO) dans une solution contaminée pour l'adsorption de notre polluant.

V.2.2. Effet de PH :

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de 3-11. Les résultats sont indiqués dans la **(figure V-11)** et les taux d'adsorptions sont regroupés dans le **(tableau V-3).** Nous remarquons qu'à de valeur faible de PH (PH=5), l'adsorption d'AMX sur (bentonite dopée par CuO) est maximale vers **99.58%.**Au-delà de cette valeur, les taux d'adsorption diminué légèrement avec l'augmentation de PH jusqu'à pH=11.

D'après la littérature l'AMX n'est pas stable dans le milieu basique par contre l'oxyde de cuivre n'est pas stable dans le milieu acide, pour cela nous avons choisis le pH à 5.

Tableau V-3. Taux d'adsorption selon la variation de PH

PH	
SM (50ppm)	**T(%)**
SM +1.5g/L (CuO 20 %) à **PH=3**	94.12
SM +1.5g/L (CuO 20 %) à **PH=5**	99.58
SM +1.5g/L (CuO 20 %) à **PH=7**	86.16
SM +1.5g/L (CuO 20 %) à **PH=9**	96.77
SM +1.5g/L (CuO 20 %) à **PH=11**	96.34

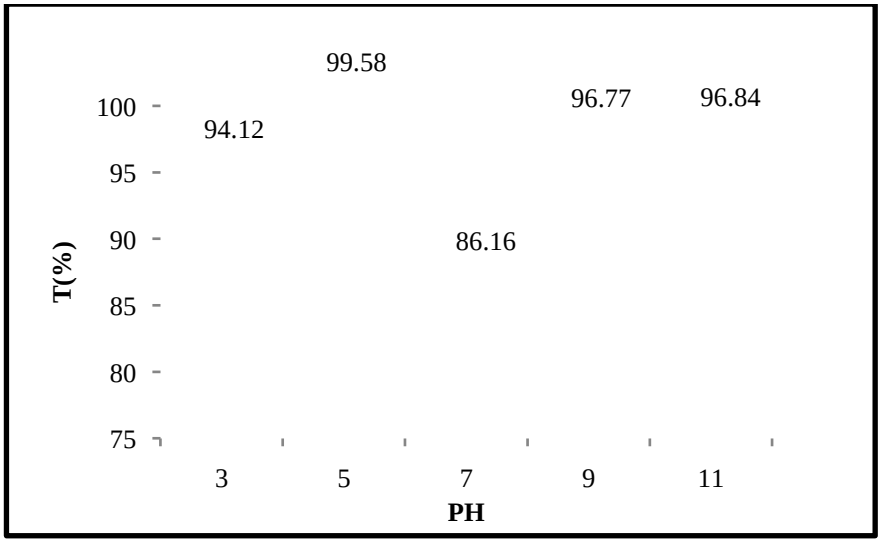


Figure V-11. Le taux de l'adsorption de l'amoxicilline en fonction de PH (m = 0.15 g ; V = 100 mL; C_0 = 50 ppm; Temps de contact = 4h; vitesse d'agitation = 150 tpm; T ambiante).

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation de polluant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC}.

- **Détermination du pH de charge nulle :**

Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe C traverse la première bissectrice (Y=X) (pH final = pH initial).

Tableau V-4. Les valeurs de PH final el PH initial

PH initial	PH final
200 ml de KCl+1.5 g/L (CuO 20%) à **PH=3**	4.81
200 ml de KCl+1.5 g/L (CuO 20%) à **PH=5**	5.15
200 ml de KCl+1.5 g/L (CuO 20%) à **PH=7**	6.47
200 ml de KCl+1.5 g/L (CuO 20%) à **PH=9**	7.31
200 ml de KCl+1.5 g/L (CuO 20%) à **PH=11**	10.72

La représentation du pH final en fonction du pH initial nous a permis de déterminer le pH de charge nulle (PH_{pzc}). La **(Figure V-12)** montre que le PH_{PZC} du CuO-bentonite 20% est égal **5.48.**

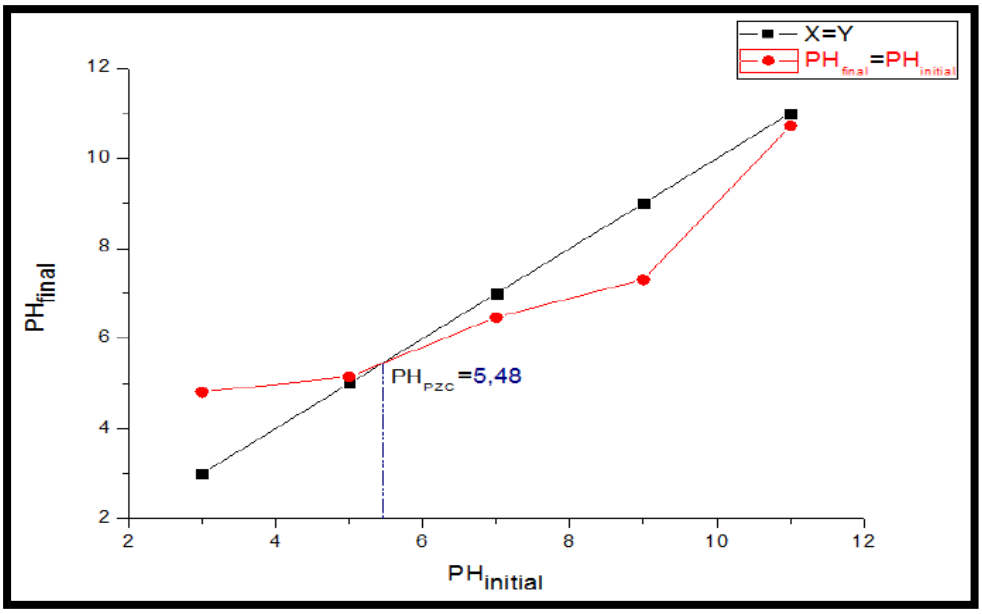


Figure V-12. Point de charge nulle de bentonite dopée par CuO 20%

Pour voir le rôle des charges à la surface de bentonite dopée par CuO et la charge portée par l'AMX on compare la valeur de PH de solution avec PH_{pzc} comme suit :

PH>PH $_{PZC}$ ⟹ la charge de surface de la bentonite dopée par CuO est positive.

PH<PH $_{PZC}$ ⟹ la charge de surface de la bentonite dopée par CuO est négative.

On a le PH_{pzc}=5.48 et le PH de milieu =5 donc PH<PH $_{PZC,}$ on constate que la surface de la bentonite dopée par CuO est chargée négativement. Pour ce qui est la charge d'amoxicilline il faut comparer leur trois PKa 2.4, 7.4, 9.6, avec le PH de la solution (pH=5).

PH >PKa ⟹ la charge d'amoxicilline est négative.

PH <PKa ⟹ la charge d'amoxicilline est positive.

Le groupe qui se caractérise par une PKa =2.4 sa charge est négatif.

Le groupe qui se caractérise par une PKa=7.4 sa charge est positif.

Le groupe qui se caractérise par une PKa=9.6 sa charge est positif.

D'où la charge prédominante d'AMX c'est la charge positive. En effet, il ya un développement des charges d'interaction impulsives entre la surface de l'adsorbant et l'amoxicilline qui chargée positivement à PH=5 donc l'adsorption est favorable.

V.2.3. La cinétique d'adsorption in dark :

Afin de tester l'effet de la concentration initial sur l'adsorption on a testé une solution d'AMX de 100 ppm et on va comparer par 50 ppm. Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau suivant pour chaque concentration d'AMX afin de voir la cinétique de dégradation par la suite.

Tableau V-5. Effet de la concentration initiale sur le taux d'adsorption in dark.

Temps (min)	50 ppm	100 ppm
	T(%)	
15	99.08	97.63
30	98.87	95.63
60	98.94	95.54
90	97.78	91.85
120	96.08	85.95
150	90.14	76.86
180	81.45	67.49

Le graphe suivant décrit les résultats de ce tableau :

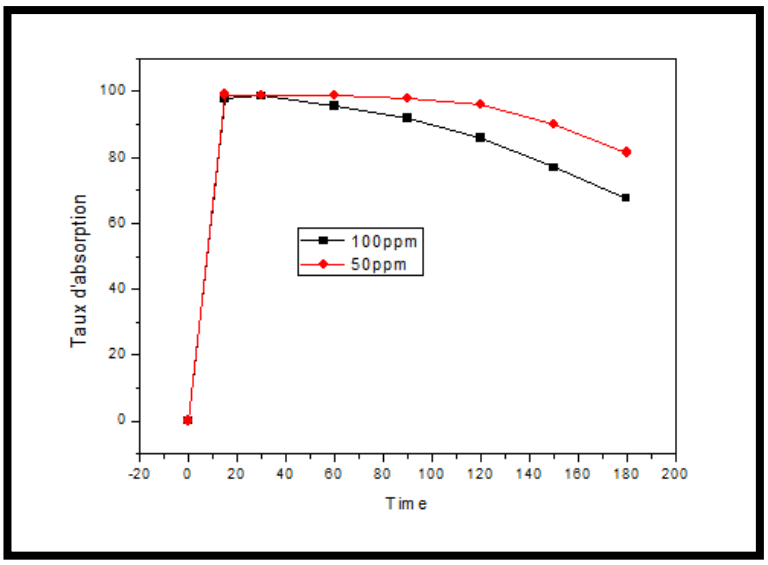


Figure V-13. La cinétique d'adsorption in dark d'AMX de différents concentration 100 ppm, et 50 ppm sur CuO 20 %,(concentration d'adsorbant =1g/L,V =200 mL, vitesse d'agitation=150 tr/min, pH =5, température ambiante.)

Le graphe montre bien que l'adsorption est influencée par la concentration initiale d'AMX, on constate que l'adsorption est plus rapide pour 50 % ppm le taux attient 99.08 % par rapport 100 % ppm qui attient 97.63 % au bout de 15 min. Mais on remarque une diminution de taux d'adsorption au bout de 30 min pour les deux concentrations 50 ppm et 100 ppm jusqu'à 81.45 % et 67.49 % respectivement. Cela peut être explique par un phénomène de relargage de l'AMX.

Partie B : Adsorption couplé par la photocatalyse.

Mesure de turbidité :

L'un des facteurs influant sur la photocatalyse est la turbidité, Selon les valeurs mentionnées dans le**(tableau V-6)**, on constate que la valeur la plus petites est celle de la solution qui contient CuO 100 % qui est 217 ensuite c'est 520, 533, 665 de CuO 5%,CuO 20% et bentonite 100% respectivement , ceci montre que La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide.

Tableau V-6. Les valeurs de la turbidité des solutions

SM (50 ppm) + différents teneurs de CuO	La turbidité
SM +1.5g/L de CuO 100%	217
SM+1.5g/L de CuO 5%	520
SM+1.5g/L de CuO 20%	533
SM+1.5g/L de bentonite 100%	665

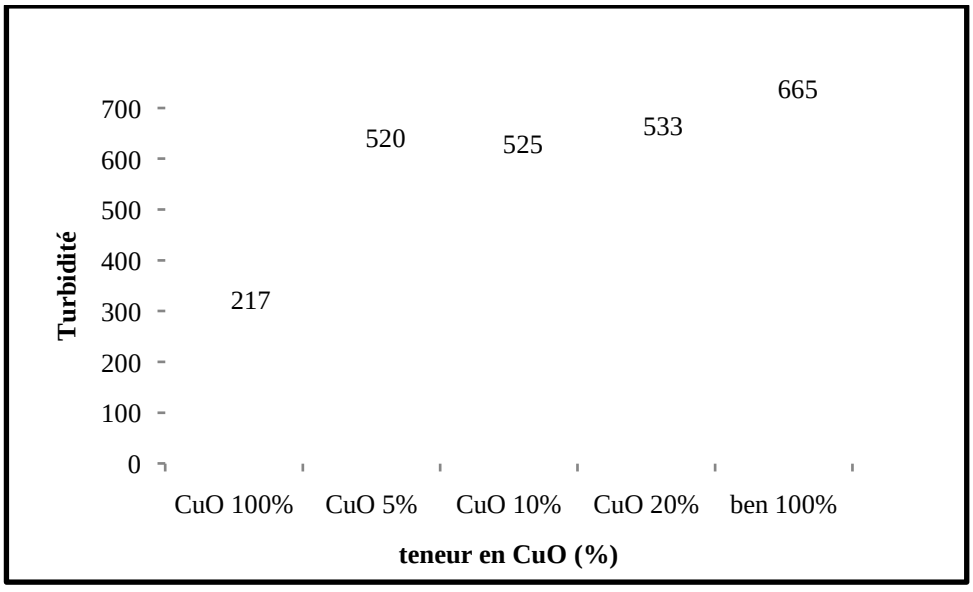


Figure V-14. La variation de la turbidité en fonction de différent teneur en CuO.

Spectre solaire :

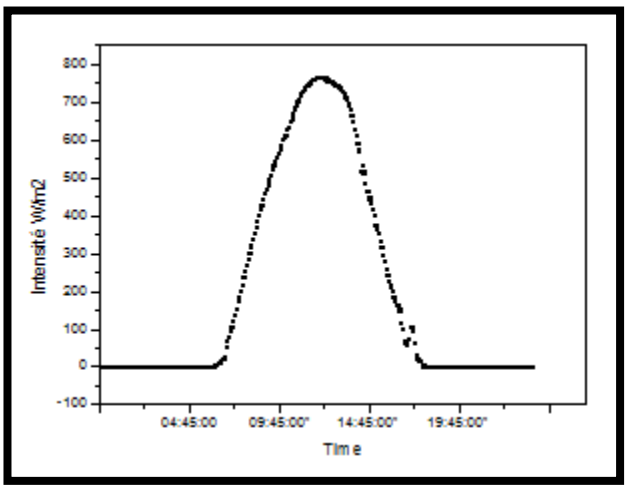


Figure V-15. Spectre solaire du jour 25 mai2016

La durée d'exposition au soleil (ensoleillement) est un paramètre important pour la photocatalyse .A partir Le spectre solaire ci-dessus on remarque que dans un intervalle du temps de 9 :45 min à 14 :45 min le flux lumineux attient 750 $w.m^{-2}$.Donc nous choisissons Cette période pour effectuer les tests photocatalytiques. En effet, l'intensité des rayonnements solaire est un facteur déterminant pour assurer une bonne activation du CuO.

V.1. Les tests photocatalytiques :

V.1.1. Photocatalyse sans passé par l'adsorption in dark :

Tableaux V-7. Taux de dégradation d'AMX par photocatalyse seule.

100 ppm de solution d'AMX+ 1 g/L de CuO 20%	
t (min)	T(%)
15	0.14
30	3.13
60	13.96
120	33.97

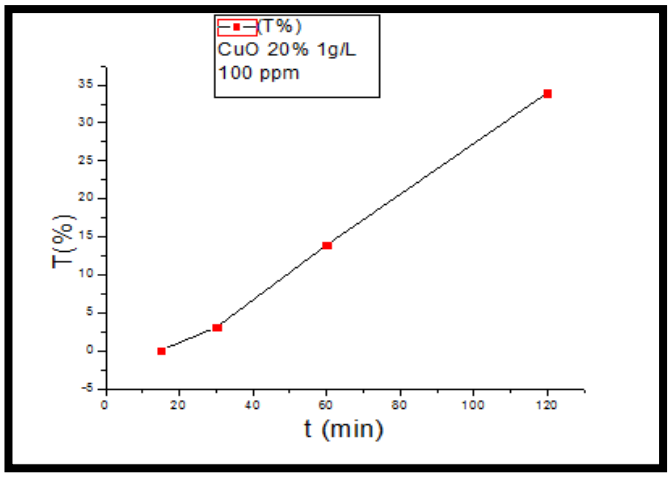


Figure V-16. Taux de dégradation d'amoxicilline par photocatalyse sans passé par une étape d'adsorption : 1g/L de CuO 20% ,100 ppm d'AMX.

D'après le graphe on voit qu'il y à un taux de 0.14 % au bout de 15 min jusqu'à attient 33.97 % au bout de 120 min, on effet on constate que l'adsorption est une étape important dans le processus de photocatalyse.

V.1.2.Effet de couplage :

Effet de couplage peut effectuer un effet synergique sur l'élimination d'AMX.

D'après l'expérience d'adsorption qui a été fait précédemment on a trouvé le problème de relargage (libération de l'AMX au cours de temps) c'est l'inconvénient majeur de ce système qui limite la capacité d'adsorption, pour éviter ce dernier on pense de coupler le procédé d'adsorption par la photocatalyse hétérogène.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V-8. Les taux d'adsorption et de photocatalyse

Adsorption in dark		Photocatalyse	
Temps (min)	**T(%)**	**Temps (min)**	**T(%)**
0	0	60	63.76
5	53.21	75	89.2
10	56.34	105	99.26
15	90	135	98.73
30	74.05	185	97.98
60	63.76	245	97.30

D'après les taux d'adsorption et photocatalyse affichées sur le tableau, on peut tracer ce graphe.

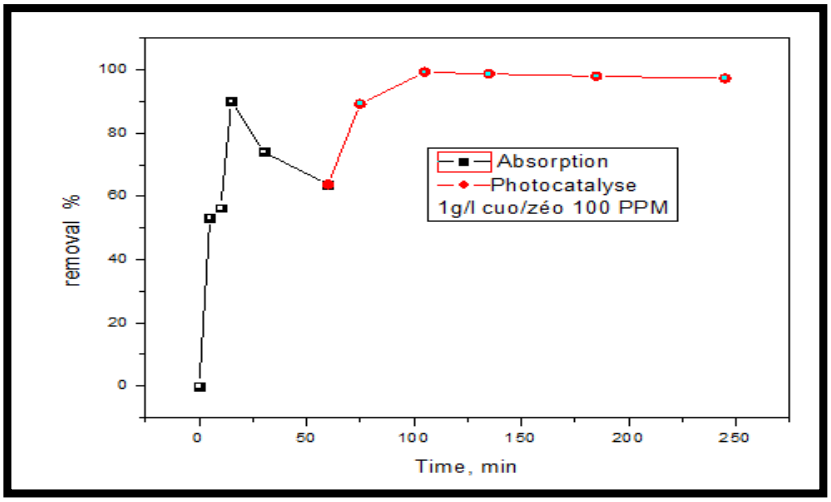


Figure V- 17. Evolution de taux de dégradation d'AMX (de 100 ppm, CuO 20 %, concentration d'adsorbant 1g/L, V =200 mL, vitesse d'agitation=150 tr/min, pH =5, température ambiante.) par procédé d'adsorption et photocatalyse.

D'après la figure on constate il y a adsorption rapide au bout de 15 min, mais il apparait clairement qu'il y a un relargage qui attient le taux d'adsorption à 35%. En effet, après un couplage par photocatalyse hétérogène le taux de dégradation atteint 97.98 %au bout de 3h.

V.1.3. Effet de la concentration initiale sur la cinétique de photocatalyse :

Pour voir l'effet de la concentration initiale sur la cinétique de photocatalyse, on a décrit les résultats sous forme des tableaux et des graphes qui sont ci-dessous :

Tableau V-9. Le taux d'élimination par adsorption par photocatalyse de 50 ppm d'AMX

Adsorption in dark		**photocatalyse**	
Temps (min)	**T(%)**	**Temps (min)**	**T(%)**
0	0	60	95.45
5	84.12	75	97.06
15	87.6	105	98.5
60	95.45	135	99.36

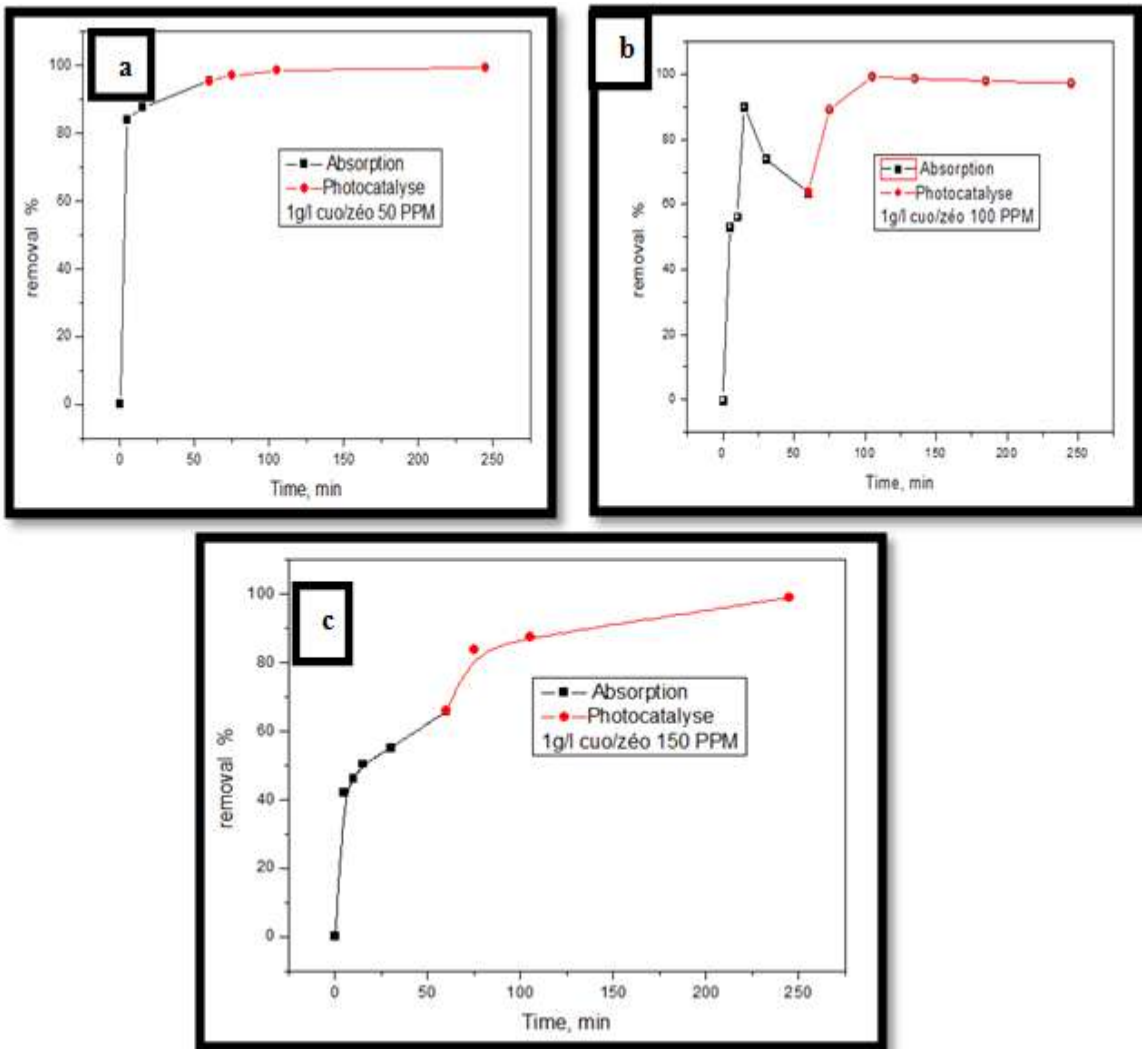
Tableau V-10. Le taux d'élimination par adsorption couplé par photocatalyse de 100 ppm d'AMX

Adsorption in dark		**photocatalyse**	
Temps (min)	**T(%)**	**Temps (min)**	**T(%)**
0	0	60	63.76
5	53.21	75	89.2
10	56.34	105	99.26
15	90	135	98.73
30	74.05	185	97.98
60	63.76	245	97.3

Tableau V-11. Le taux d'élimination par adsorption et par photocatalyse de 150 ppm d'AMX

Adsorption in dark	
Temps (min)	**T(%)**
0	0
5	41.99
10	46.12
15	50.38
30	54.92
60	65.80

photocatalyse	
Temps (min)	**T(%)**
60	65.80
75	83.76
105	87.49
245	98.98



Figures V-18. Effet de la concentration initiale sur les cinétiques d'élimination de l'AMX sur le CuO 20% par le procédé d'adsorption couplé par photocatalyse. **A)** pour concentration 50 ppm d'AMX, **b)** pour concentration 1000 ppm, **c)**pour concentration 150 ppm.

Les **(figures V-18)** montrent l'influence de la concentration initiale d'AMX, sur la capacité d'adsorption couplée par photocatalyse de celui-ci sur la surface de la bentonite dopée par CuO (CuO 20%). Quel que soit la concentration d'AMX, il y'a une adsorption très rapide, au bout de 15 min, par exemple au bout de 5 min les taux d'adsorption sont 84.12%,53.21% et 41.99 pour les concentrations 50 ppm, 100 ppm et 150 ppm respectivement et après le couplage par photocatalyse hétérogène le taux augmente jusqu'à 97.06%,89.2% et 83.76% respectivement au bout de 75 min ,ce dernier indique lorsque la concentration initiale augmente la quantité adsorbée sur la surface d'adsorbant est diminue donc la concentration de l'adsorbat est inversement proportionnel avec le

taux d'adsorption. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la photodégradation de trous h + et/ou des radicaux OH- à la surface du catalyseur à cause du recouvrement des sites actifs par le polluant, ou par diminution d'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur causé par les molécules du polluant.

V.1.4. La photolyse :

D'après le procédé de photolyse le taux de dégradation est assez faible qui atteint 10.02 % au bout de 3 h cette résultat montre que l'AMX seul dans une solution aqueux il se décompose très peu par la lumière solaire donc ce n'est pas biodégradable.

V.2. Conclusion :

Nous pouvons conclure d'après l'ensemble des résultats obtenus dans ces parties les points suivants :

Premièrement, d'après la caractérisation des échantillons CuO-bentonite on peut dire que le CuO a été bien incorporé dans la bentonite. L'analyse de DSC confirme la formation de CuO. Les tailles des particules de la bentonite dopée par le CuO déterminée par l'analyse MEB.

Deuxièmement, l'étude de l'adsorption d'AMX par bentonite dopée par l'oxyde de cuivre à différents teneurs du CuO a montré que l'échantillon CuO (20%) de la concentration optimale est 1g/L est plus efficace vis-à-vis de l'adsorption d'AMX.se prouve que l'effet de dopage améliorer la surface d'échange de l'adsorbant.

D'après l'étude l'adsorption est favorisée dans le milieu acide. Enfin ; le couplage d'adsorption avec la photocatalyse montre bien leur l'efficacité pour éviter le problème de relargage.

Conclusion générale

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau.

Dans notre travail nous avons étudié la possibilité de couplé l'adsorption à la photocatalyse sur bentonite dopée par CuO pour l'élimination des antibiotiques en milieu aqueux (faiblement concentré).

Nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : L'adsorption d'AMX sur l'adsorbant (bentonite) dopée par le photocatalyseur (oxyde de cuivre) et leur dégradation photocatalytique en milieu aqueux.

D'abord, nous avons mené une étude de synthèse, caractérisation et utilisation de bentonite-CuO pour le procédé d'adsorption. La synthèse de bentonite-CuO a été réalisée suivi par une calcination à 450°C. Quatre échantillons avec différents teneur de CuO (5, 10, 20 et 100 %) ont été préparés. Afin déterminer les propriétés physico-chimiques et structurelles de ces composites, une série de caractérisation en utilisant plusieurs techniques d'analyse a été faite. Les résultats montrent bien que nous avons réussis à faire inclus le CuO à l'intérieure de la bentonite.

Pour l'étude expérimentale et en premier lieu, Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption sur la bentonite uniquement, ont montré que le taux d'adsorption croit jusqu'à atteindre 13.98% avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé (bentonite). On constate que, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croitre le nombre des sites disponibles pour la fixation de polluant (AMX), ce qui favorise par conséquent le phénomène d'adsorption. En revanche, le taux d'adsorption était assez faible. En second lieu, pour améliorer le taux d'adsorption, nous avons étudié l'adsorption d'AMX sur bentonite-CuO (bentonite dopée par l'oxyde de cuivre) le pourcentage d'élimination d'AMX par bentonite-CuO atteint le maximum avec un teneur 20% de CuO.

L'influence des certains paramètres sur le processus d'adsorption a ensuite été étudiée .Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'adsorption est favorisée en

milieu acide à pH acide et que l'adsorption est plus rapide pour des concentrations faible.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le couplage adsorption/photocatalyse sur bentonite-CuO est plus efficace pour l'élimination de polluant étudié. Le couplage permettra d'obtenir un effet de synergique et ainsi évite le phénomène de relargage de l'AMX.

[1] CHECKLIST, « Pollution du milieu marin », Contrôle des risques chimiques, 2004.

[2] v. homem, l. santos, degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review, j. environ. manage. 92 (2011) 2304–2347. doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

[3] v.k. sharma, oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by cl2, clo2, o3, and fe (vi): kinetics assessment, chemosphere. 73 (2008) 1379–1386. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.033.

[4] s. mompelat, b. le bot, o. thomas, occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, environ. int. 35 (2009) 803–814. doi:10.1016/j.envint.2008.10.008.

[5] g. crini, p.m. badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, presses universitaires de franche-comté, 2007

[6] brillas et al., 2004; brillas et al., 2007; bouafia-chergui et al., 2010; oturan et al., 2001; oturan et al., 2008a; von gunten, 2003.

[7] afssaps, 2011.

[8] a. marzo, l. dal bo, chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications, j. chromatogr. a. 812 (1998) 17–34. Doi:10.1016/s0021-9673(98)00282-9.

[9] k. kümmerer, antibiotics in the aquatic environment – a review – part i, chemosphere. 75 (2009) 417–434. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.

[10] simonet m. structure mode d'action des antibiotiques et mécanisme de la résistance bactérienne. in : berchem p, gaillard jl et simonet m. bactériologie : les bactéries des infections humaines. flammarion, paris 1988 ; 585-92.

[11] w. xu, g. zhang, s. zou, x. li, y. liu, determination of selected antibiotics in the victoria harbour and the pearl river, south china using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, environ. pollut. 145 (2007) 672–679. doi:10.1016/j.envpol.2006.05.038.

[12] n. kemper, veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, ecol. indic. 8 (2008) 1–13. doi:10.1016/j.ecolind.2007.06.002.

[13] a.k. sarmah, m.t. meyer, a.b.a. boxall, a global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (vas) in the environment,chemosphere.65(2006)725–759.

[14] t.b. minh, h.w. leung, i.h. loi, w.h. chan, m.k. so, j.q. mao, et al., antibiotics in the hong kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in victoria harbour, mar. pollut. bull. 58 (2009) 1052–1062. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.02.004.

[15] s.-c. kim, k. carlson, temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices, environ. sci. technol. 41 (2007) 50–57. doi:10.1021/es060737+.

[16] k. kümmerer, antibiotics in the aquatic environment – a review – part i, chemosphere. 75 (2009) 417–434. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.

[17] yiruhan, q.-j. wang, c.-h. mo, y.-w. li, p. gao, y.-p. tai, et al., determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in guangzhou and macao, environ. pollut. 158 (2010) 2350–2358. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.019.

[18] m.i. bailón-pérez, a.m. garcía-campaña, c. cruces-blanco, m. del olmo iruela, trace determination of β-lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis, j. chromatogr. a. 1185 (2008) 273–280. doi:10.1016/j.chroma.2007.12.088.

[19] Pharmacopée européenne

[20] drillia, p., dokianakis, s. n., foutoulakis, m. s., karnaros, m., stamatelatou, k., lyberatos, g., on the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: the example of the antibiotic sulfamethoxazole. journal of hazardous materials, 122 (2005), 259-265.

[21] blieffert, c., perraud, r., chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. paris: editions deboek université, paris 2001, p. 102-477.

[22] parsons s. (2004). advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. iwa publishing, alliance house, londres, angleterre, 356 p.

[23] millet m. (1992a). L'oxygène et les radicaux libres (1re partie). bios, 23, 67-70. millet m. (1992b). L'oxygène et les radicaux libres (2e partie). Bios, 23, 45-50.

[24] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, 2007. http://books.google.tn/books?id=stqpsN7Ld7oC.

[25] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. and Techn*., 16, 1982, 676-680.

[26] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, Ultrasonics, 25, 1987, 6-16.

[27] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating HO° radicals in aqueous solution, *J.* Photochem. Photobiol. Chemistry, 129, 1999, 105-110.

[28] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO2 photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63, 2008, 515-582.

[29] Zawlotzki guivarch E, 2004.Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton ».Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Université de Marne-La-Vallée.

[30] l.naidja, elimination du colorant oronge en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de mentouri constantine, 2010, p 23.

[31] i. bounour, modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.

[32] s. arris, chebira, etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat, université de mentouri constantine, 2008 p 26.

[33] m .a. slasli, *2002,* modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale**,** thèse de doctorat, université de neuchâtel.

[34] c.ayral, elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de toulouse, 2009 p 42.

[35] F.BOUAZZA, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012,pp 9-11.

[36] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite, mémoire de magisters Université 20 Août 55, Skikda 2007, pp 30-32.

[37] L. YOUCEF, S.ACHOUR**.** Etude de l'élimination des fluorures des eux de boisson par adsorption sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra, 2004.

[38] kittel, "introduction `a la physique de l'´etat solide", (1974).

[39] Yang L.P., Liu Z.Y., "Study on light intensity in the process of photocatalytic dégradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy", Energy Conversion and Management 48**,** 882–889, (2007).

[40]: Chaplns Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ;Université de Montréal, (2000).

[41] : Fdil. F, " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[42] s. malato, solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, editorial ciemat, madrid, spain. 1999.

[43] o. madelung semiconductors: data handbook. berlin; new york: springer. 2004.

[44] d. dadoo "production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre",thèse de doctorat, université de trento-italie, (2010).

[45] http://www.sundous.com/energie.html (consulté en juin 2014).

[46] scacchi g. bouchy m., foucaut j.f, zahraa o., cinétique et catalyse. technique et documentation, lavoisier paris, (1996), pp. 396-433.

[47] petit n. couplage des prtocédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse tio2 / uv pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat n 3656,

2007, université de rennes 1, école supérieure de chimie de rennes, umr 6226, equipe chimie et ingénierie des procédés.

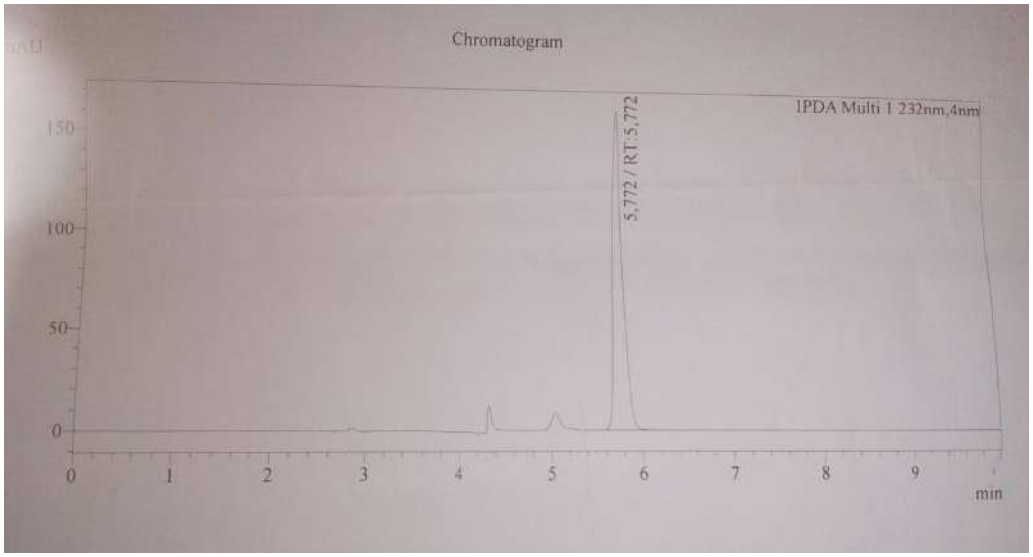
[48] l. lhomme, s. brosillon, d. wolbert, j. dussaud, photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, applied catalysis b: environmental 61 (2005) 227-235.

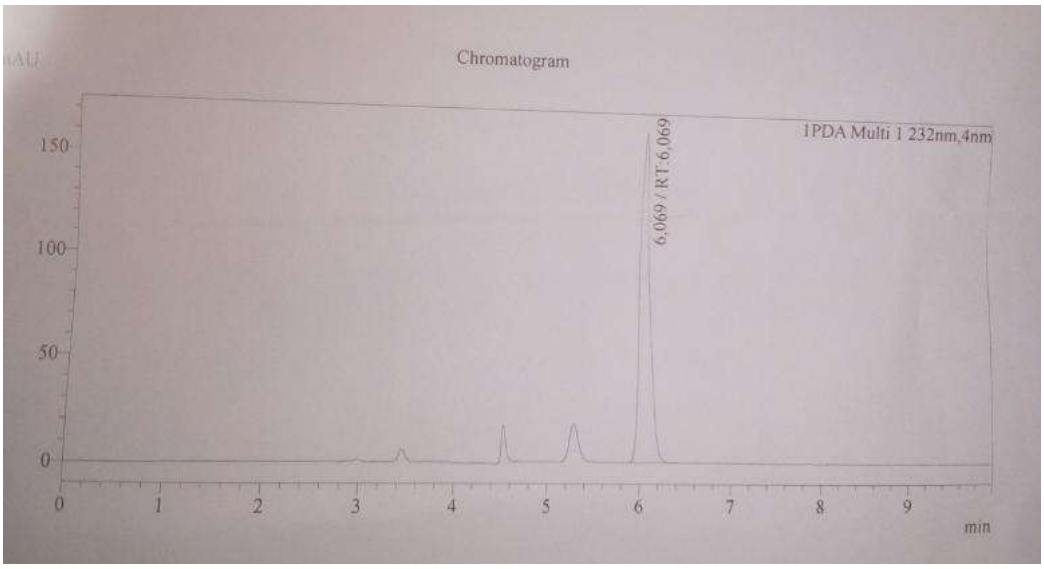
[49] J.m. herrmann, heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, catalysis today 53 (1999) 115-129.

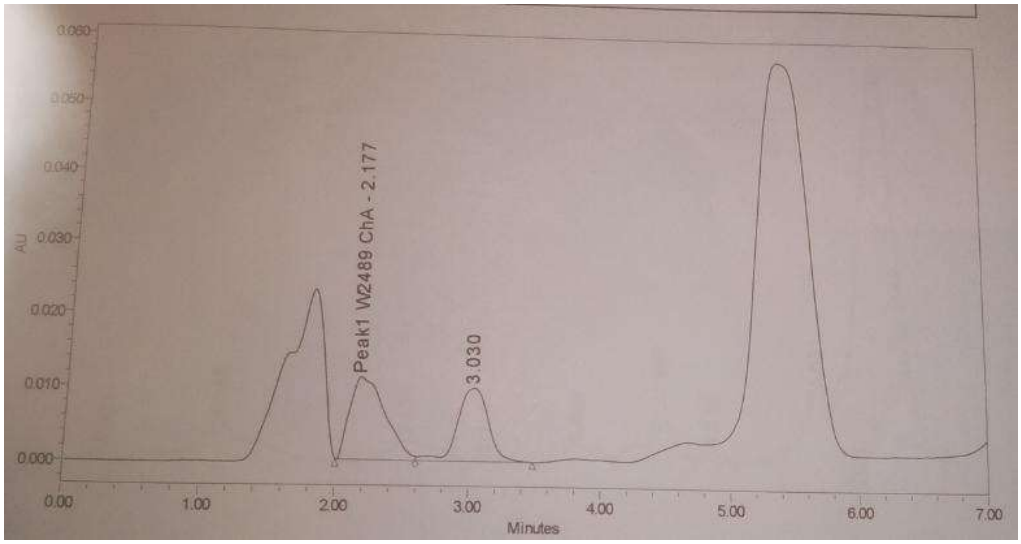
[50] h. tang, k. prasad, r. sanjines, p. e. schmid, f. levy, *j*. appl. phys. 1994, *75*, 2042.

[51] n. daneshvar, d. salari, a.r. khataee, photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on zno as an alternative catalyst to tio2, j. photochem. Photobiol. a: chem. 162 (2004) 317–322.

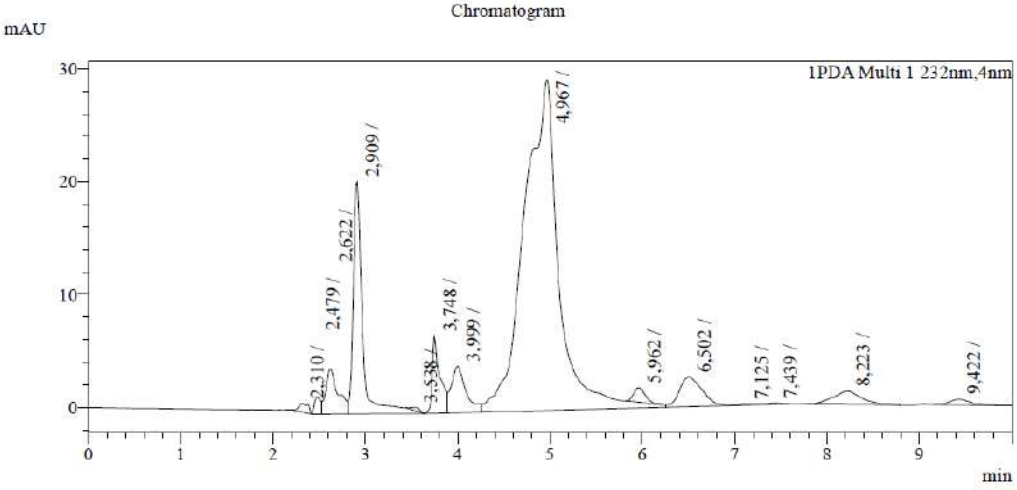
Annexe A : adsorption de polluant étudie sur la zéolithe dopée par l'oxyde de cuivre



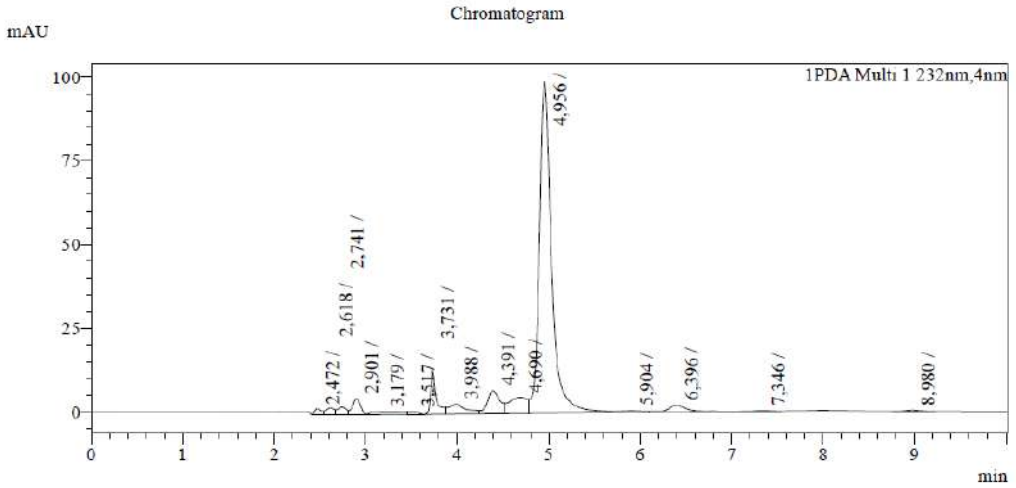




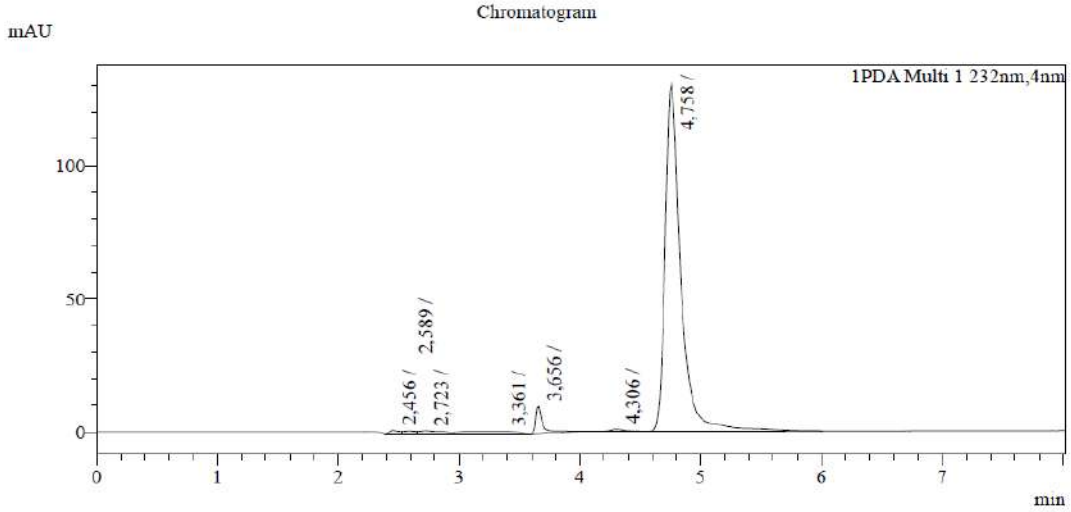
Chromatogram

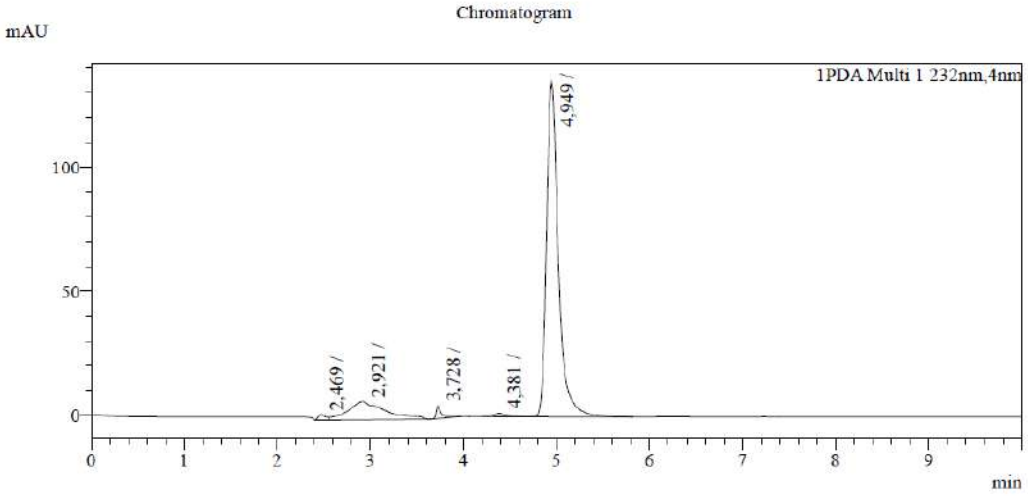


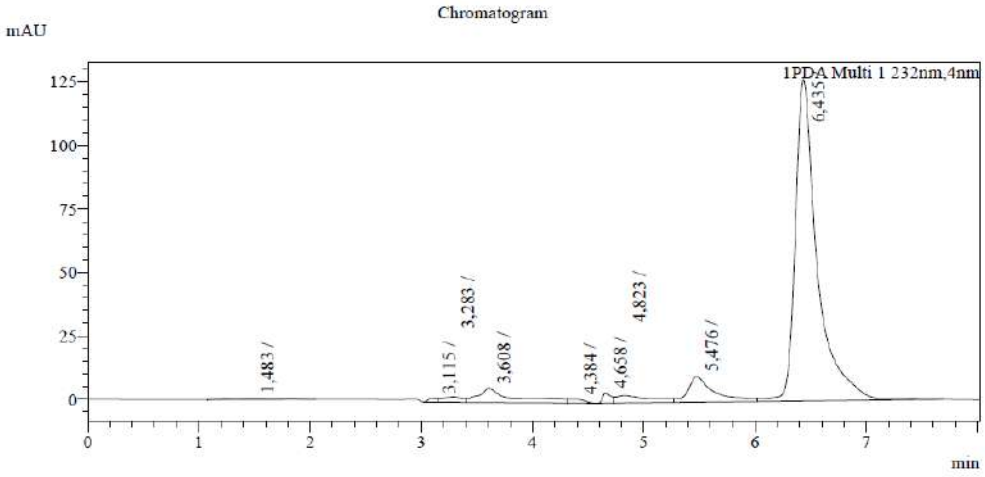
Peak Table

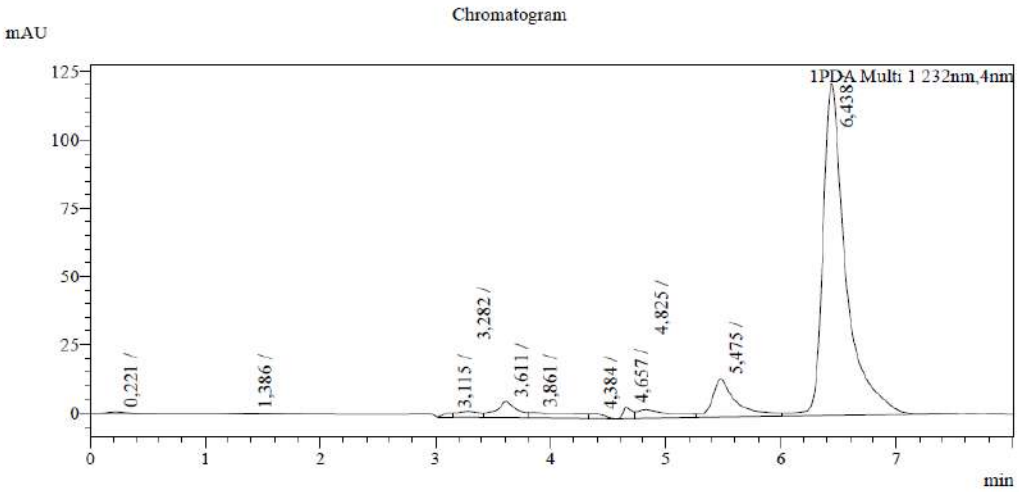


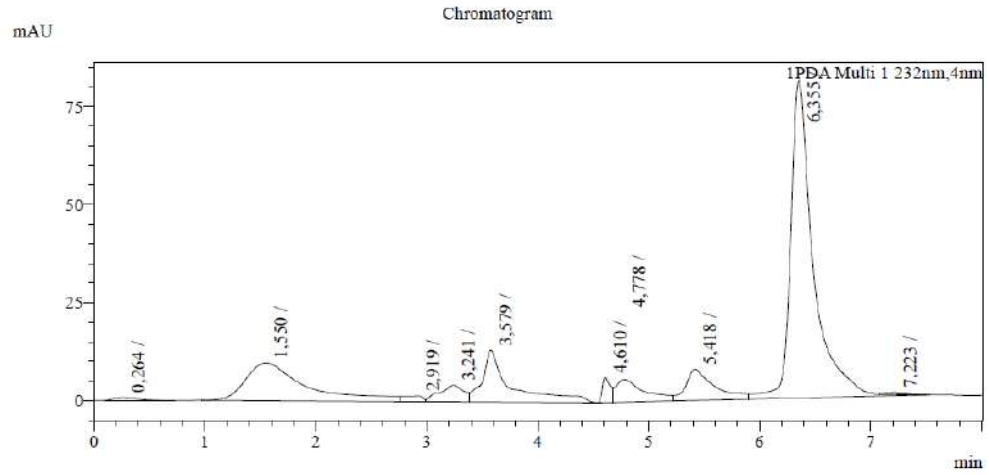
Annexe B : Adsorption couplé par la photocatalyse.

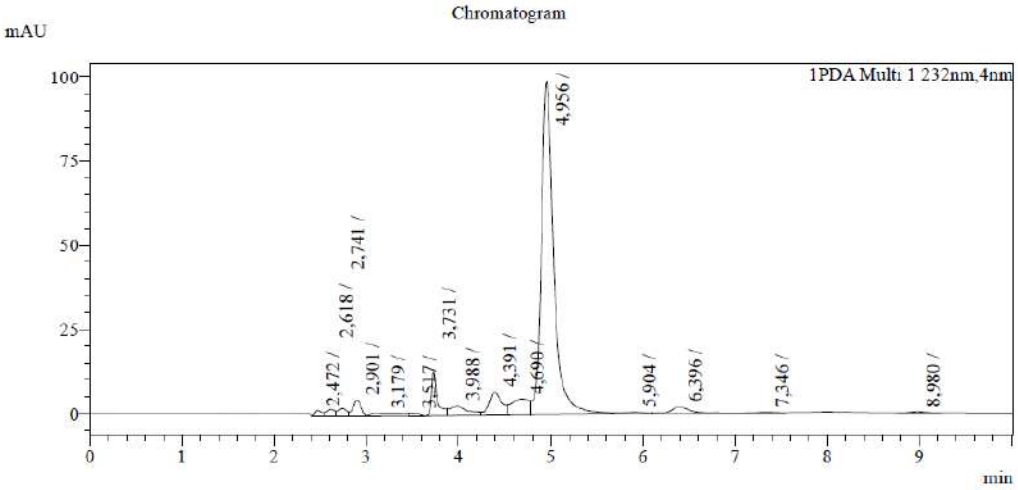


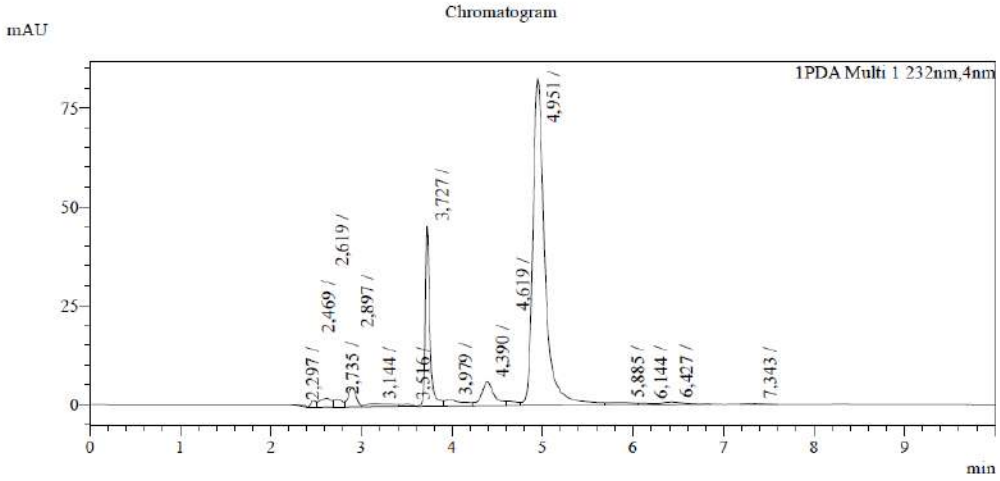

Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
4,949
2,469
2,921
3,728
4,381
min

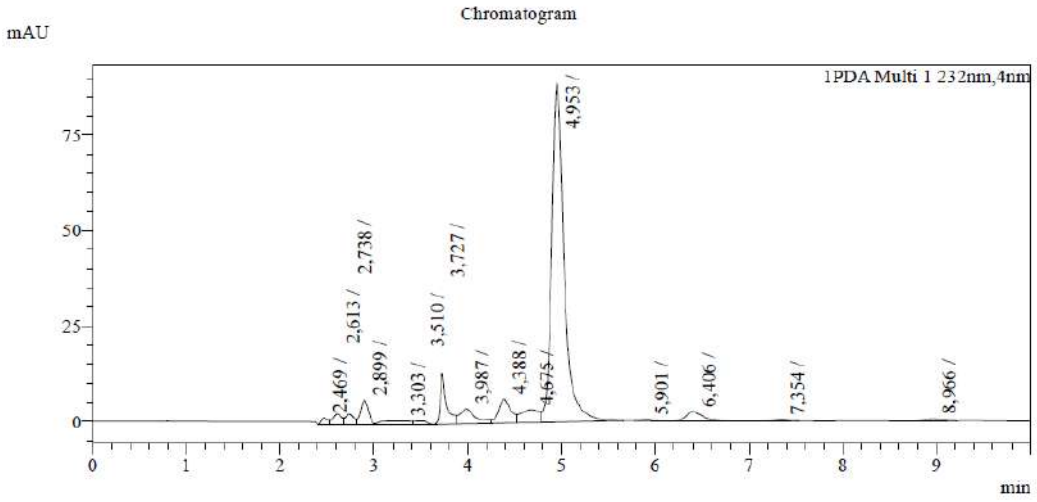

Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
6,435
1,483
3,115
3,283
3,608
4,384
4,658
4,823
5,476
min

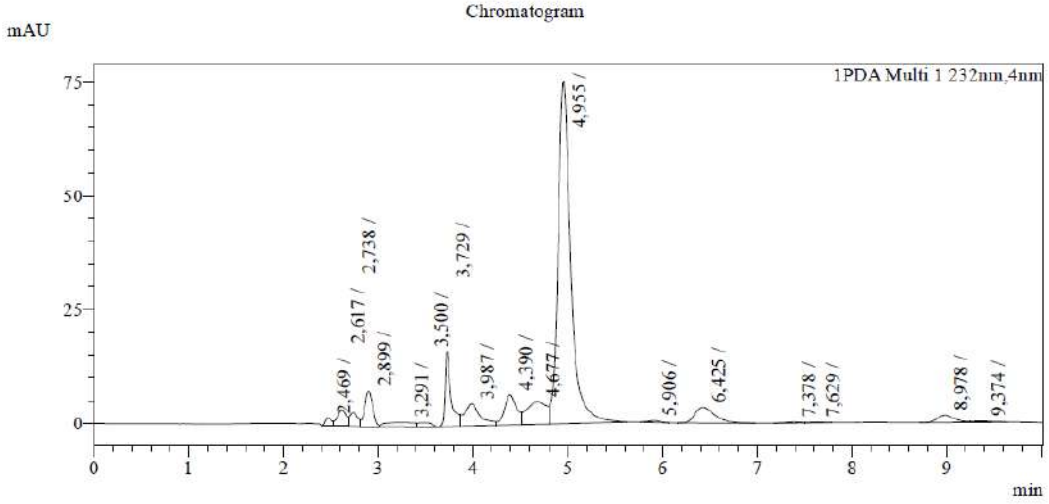

Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
6,438
0,221
1,386
3,115
3,282
3,611
3,861
4,384
4,657
4,825
5,475
min

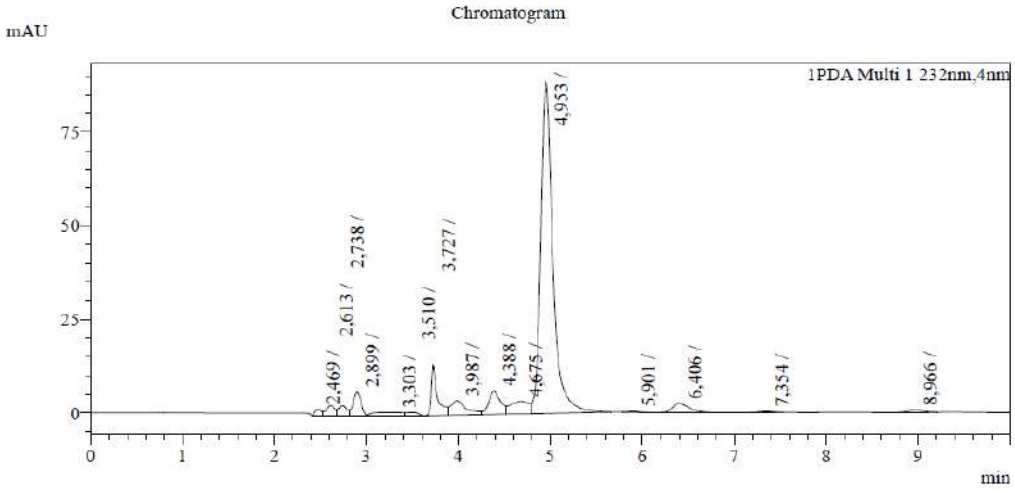

Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
0,264
1,550
2,919
3,241
3,579
4,610
4,778
5,418
6,355
7,223
min


Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
2,472
2,618
2,741
2,901
3,179
3,517
3,731
3,988
4,391
4,690
4,956
5,904
6,396
7,346
8,980
min


Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
2,297
2,469
2,619
2,735
2,897
3,144
3,516
3,727
3,979
4,390
4,619
4,951
5,885
6,144
6,427
7,343
min


Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
2,469
2,613
2,738
2,899
3,303
3,510
3,727
3,987
4,388
4,675
4,953
5,901
6,406
7,354
8,966
min


Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
2,469
2,617
2,738
2,899
3,291
3,500
3,729
3,987
4,390
4,677
4,955
5,906
6,425
7,378
7,629
8,978
9,374
min


Chromatogram
mAU
1PDA Multi 1 232nm,4nm
2,469
2,613
2,738
2,899
3,303
3,510
3,727
3,987
4,388
4,675
4,953
5,901
6,406
7,354
8,966
min