République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de Procédés

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

Option : **Procédés Pharmaceutique**

Thème

Dégradation d'un polluant pharmaceutique par des procèdes d'oxydation avancées

Présenté par :

- **M^elle^.CHERGUI nadjet**
- **M^elle^.KARDOU Khadîdja widad**

Encadré par :

M.BELAISSA yahia

2014/2015

DÉDICACES

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie mon travail à mes très chers:

« Mon très cher père : l'exemple d'honnêteté, toujours présent dans mon cœur et mon esprit ».

« Ma très chère mère : symbole de tendresse et d'amour, pour m'encourager et m'accompagner dans tout mon chemin».

A mes grandes parents: pour leur soutien pendant toute cette épreuve.

A mes adorables tantes : Yamina, Hadjira, Fatma de m'ont offert sans condition leur soutien moral et financier.

A mes adorables frère : Oussama, Younes

A ma chère sœur : Asmaa pour leur fidélité ainsi que pour vos encouragements.

A toute les familles Kardou, Benkhalefa, Chergui

A Mon binôme nadjet.

A mon cher ami : Zaid, avec lequel j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

A tous mes collègues de ma promotion.

A toutes personnes qui m'ont encouragé ou aidé tout au long de mes études.

Widad

DÉDICACE

D'abord et avant tout je dédie ce modeste travail à Mes chèrs parents qui ont toujours veillé sur moi et soutenue durant la période de mes études, et je leurs souhaite la santé et le bonheur.
Á mes frères ;Moussa,Abdelkader.
Á ma soeur;Fayrouz.
Á toute les familles Chergui et Hamlaoui; grandes mères et grande père, ancles et tantes pour leur soutien moral.
Á mon intime amie kardou widad et sa famille qui Ont passé avec moi de bons moments.
Á mon chère amieNaima.
À tous ceux qui me sont proches et qui me sont chers.

Nadjet

t

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné la volonté, la force et la patience à achever ce travail.
Nos remerciements à nos parents, pour leurs soutiens et leurs encouragements pendant toute la vie et qui continueront à nous aider dans tous les projets de l'avenir. Ainsi que tous les membres de nos familles qui ont participés de près ou de loin à nous encourager et nous aider dans notre projet.
Nous remercions très sincèrement notre promoteur M.BELAISSA YAHIA pour son dévouement, ses conseils et ses critiques tout au long de l'élaboration de ce mémoire.
Nous remercions sincèrement tous les ingénieurs de laboratoire de conseil à groupe saidal monsieur M.CHABAAN, M. BELZAKOUR, M.ABEDELLAI, M^{me} .BOUKARA KARIMA pour leur gentillesse et leur soutien moral.
Nous remercions également les ingénieurs de laboratoire chimie 01 de l'université Dr.Yahia Fares Monsieur M.MOURAD, M. ZOUHIR.

Nous remercions aussi tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail.
Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

الملخص:

الكشف عن بقايا أثار الأدوية في مياه الشرب والمياه السطحية يثير مشكلة التلوث للبيئة والصحة العامة. هذا العمل يهدف إلى تطوير دراسة انحلال بقايا المضادات الحيوية في المياه من خلال انحلال أموكسيسيلين بطريقة التحفيز الضوئي غير المتجانس .يتم تقليل فعالية هذه الأدوية باستخدام العديد من العمليات في محطات معالجة مياه الصرف الصحي و المصانع، ولكنها لا تسمح بالقضاء التام على هذه المضادات.من بين هذه الوسائل طريقة التحفيز الضوئي غير المتجانس ،حيث يستند هذا الأسلوب على الأكسدة المتقدمة من خلال استخدام محفز ضوئي الذي يتم تفعيله بالأشعة فوق البنفسجية.جميع تجارب هذه الدراسة لها نفس البروتوكول. وقد تم تحليل العديد من العوامل مثل الأس الهيدروجيني، والتركيز ونوع المحفز الضوئي لتحديد تأثيرها على هذا التدهور.وقد بينت هذه التجارب أهمية هذه العوامل على التحفيز الضوئي . بحيث في التراكيز العالية يكون الانحلال اقل فعالية.

كلمات البحث: تحفيز ضوئي، تدهور، المضادات الحيوية، أكسيد الزنك

RESUME :

La détection de traces de médicaments dans l'eau potable et dans les eaux de surface soulève un problème de pollution pour l'environnement et de santé publique. Ce travail développe l'étude de la dégradation de résidus d'antibiotiques dans l'eau à travers la dégradation de l'amoxicilline par la méthode de photo catalyse hétérogène. Afin de traiter les eaux usées, de nombreuses opérations sont utilisées en station d'épuration et en sortie d'usine mais elles ne permettent pas actuellement l'élimination complète des antibiotiques. L'une d'entre elles, objet de ce travail, est la photo catalyse hétérogène. Cette technique d'oxydation avancée est fondée sur l'utilisation d'une photo catalyseur activé par un rayonnement UV. Toutes les expériences de l'étude sont basées sur le même protocole. L'impact des paramètres tels que le pH, la concentration et le type de photo catalyseur ont été analysés afin de déterminer leur influence sur la dégradation. Les expériences sur la dégradation de l'amoxicilline mettent en évidence l'importance des paramètres de la photo catalyse. A forte concentration, la dégradation est moins efficace.

Mots clés : photo catalyse, dégradation, antibiotique, l'oxyde de zinc.

Abstract:

The detection of traces of drugs in drinking water and surface water pollution raises a problem for the environment and public health. This work develops the study of the degradation of antibiotic residues in water through the degradation of the amoxicillin heterogeneous photo catalysis method. To treat wastewater, many operations are used in

wastewater treatment plants and factory but do not currently allow the complete elimination of antibiotics. One of them, the object of this work is the heterogeneous photo catalysis. This advanced oxidation technique is based on the use of a photo catalyst (zinc oxide) activated by UV radiation. All experiments of the study are based on the same protocol. The impact of parameters such as pH, concentration and type of photo catalyst were analyzed to determine their influence on the degradation. The experiments on the degradation of amoxicillin underline the importance of the parameters of photo catalysis. At high concentrations, the degradation is less effective.

Keywords: photo catalysis, degradation, antibiotic, zinc oxide

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....01

CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....04

I-1. INTRODUCTION.....04

I-2. HISTORIQUE.....05

I-3. CLASSIFICATION DES MÉDICAMENTS.....06

I-3-1.DEFINITION D'AMOXICILLINE.....09

I-3-2.PROPRIETESPHYSICO-CHIMIQUES DE L'ANTIBIOTIQUE ETUDIE.....10

I-4.LesEffetsDes Antibiotiques (Amoxicilline) Pour L'environnement.....11

I-4-1. LES RISQUES POUR L'ENVIRONNEMENT.....11

I-4-2. IMPACT SUR LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES ET TERRESTRES.....11

I-4-3. LES RISQUES POUR L'HOMME.....13

a). Nocivité directe.....13

b). Nocivité indirecte.....13

I-5.CONCLUSION.....14

CHAPITRE II : PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MEDICAMENTEUX.....15

PARTIE A : LES PROCÉDÉS CLASSIQUE

II-1.INTRODUCTION.....15

II-2.LES DIFFÉRENTES PROCÉDÉS CLASSIQUE.....15

II-3. COMPARAISON DES PROCÉDÉS CLASSIQUE.....17

PARTIE B : LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

II-4.INTRODUCTION.....19
II-4-1.DEFINITION.....19
II-4-2.LESRADICAUX HYDROXYLES.....20
II-5.RÉACTIVITES DES RADICAUX HYDROXYLES.....21
II-6. CINÉTIQYE DES RÉACTION DES RADICAUX °OH.....21
II-7. MÉCANISME DE DÉGRADATION.....22
II-8. GÉNÉRATION DES RADICAUX °OH: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....23
II-8-1. PROCEDES D'OZONATION.....23
a)-OZONATION O_3…….....23
b) -PEROXONATION (H_2O_2/O_3)…..... …..24
II-8-2.PROCEDEFENTON (Fe^{2+}/H_2O_2)…….24
II-8-3. PROCEDES PHOTOCHIMIQUES.....25
II-8-4. METHODES ELECTROCHIMIQUES.....26
II-9.CONCLUSION.....26

CHAPITRE III : PROCÉDÉS BASÉS SUR L'UTILISATION DE SEMI – CONDUCTEUR …….....27

PARTIE A : LA PHOTOCATALYSE

III-1.INTRODUCTION.....27
III-2.Définition.....27
III-3.PRINCIPE.....29
III-4.TRNSFERE DE MASSE ET ADSORPTION SUR UN SOLIDE.....29

PARTIE B : LES SEMI-CONDUCTEURS

III-5. INTRODUCTION.....31
III-5-1. Définition.....31
III-6.STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS.....32

III-6-1.Principe de structure en bande(Gap).....32
III-6-2. Impact sur les propriétés des matériaux.....33
III-7.LES MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS.....34
III-7-1-1.L'oxyde de zinc (ZnO).....34
III-7-1-2.propriétés physico-chimique et électrique de ZnO.....34
III-7-2. L'oxyde de cuivre (CuO).....35
III-7-2-1.Propriétés physico-chimique et électrique de l'oxyde de cuivre.....35
III-8.LES MÉTHODES D'ÉLABORATION DES SEMI-CONDUCTEURS.....35
III-8-1. SOL-GEL.....35
III-8-2.METHODE ELECTROCHIMIQUE.....36
CHAPITRE IV : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODESANALYTIQUES….....37

IV-1.INTRODUCTION.....37
IV-2.MATERIELS, PRODUITS ET METHODES.....37
IV-2.1.PRODUITS UTILISES.....37
IV-2.2.MATERIEL UTILISE.....37
a)-APPAREILS DE MESURE.....37
b)-APPAREILS UTILISES.....38
IV-3.TECHNIQUE D'ANALYSE ETMODE OPERATOIR.....38
IV-3-1.CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (HPLC).....38
IV-3-2. ANALYSE D'ANTIBIOTIQUE.....39
IV-4.PROCEDURE 39
IV-4-1. PROCEDE DE PHOTOLYSE.....39
IV-4-2.PROCEDE DE PHOTO-CATALYSE.....39
a)-LE CHOIX D'UN SEMI-CONDUCTEUR.....39
b)-OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION INITIALE (AMOXICILLINE).....40
c)-OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DE ZnO…….....40
d)-OPTIMISATION DE PH…….....40
IV-4-3.PROCEDE D'ADSORPTION.....40
a)-OPTIMISATION DE PH…….....40
IV-4-4.PROTOCOLE DE POINT DE ZERO CHARGE (PZC)..……....41

Sommaire

CHAPITREV : RESULTATS ET DISCUSSION…….....42
V-1-1.PARAMETRES EXPERIMENTAUX…….....42
V-1-2. DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE…….42
V-1-3.ETUDE DE LA PHOTO CATALYSE…….....43
V-1-3-1.INFLUENCE DU TYPE DE CATALYSEUR…….....43
V-1-3-2.INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR SUR LE TAUX DE DEGRADATION…….....45
V-1-3-3.INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'AMOXICILLINE……47
V-1-3-4. INFLUENCE DU PH…….....48
V-1-4.ETUDE DE L'ADSORPTION…….....51
V-1-4-1.INFLUENCE DU PH…….....51
V-2.CONCLUSION……..52
CONCLUSION GÉNÉRALE ……..53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE…….....55
ANNEXE …….....63

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure. 1. Emergence de bactéries résistantes 02

CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1.structure d'amoxicilline…….09

CHAPITRE III : PROCÉDÉS BASÉS SUR L'UTILISATION DE SEMI –CONDUCTEUR

Figure III-1. Processus physico-chimiques du phénomène photo-catalytique……28
Figure III-2. Principe de la photo-catalyse…….....22
Figure III-3. Etape du processus de catalyse hétérogène……....30
FigureIII-4. Schéma qui explique la différence entre Semi-conducteur, Isolant et conducteur….....32

CHAPITREIV : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODESANALYTIQUES

Figure IV-1 :chromatographie liquide a haute performance …….38

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure V-1 :courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.....43

Figure V-2 : Influence de ZnO sur le taux de dégradation…….....44

Figure V-3 : Influence de CuO sur le taux de dégradation.....45

Figure V-4: influence de la concentration du catalyseur sur le taux de dégradation.....46

Figure V-5 : influence de la concentration de l'amoxicilline sur le taux de dégradation..47

Figure V-6 :influence de pH sur le taux de dégradation après 2h.....49

Figure V-7 : influence de pH sur le taux de dégradation après 21h.....50

Figure V-8: point zéro charge de la poudre de ZnO.....50

Figure V-9: Influence du pH sur le taux d'adsorption.....51

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1. Quelques exemples d'antibiotique.....08

Tableau I-2. Propriétés physico-chimiques d'antibiotique étudié.....10

CHAPITRE II : PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MEDICAMENTEUX

Tableau. II-1. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....18

Tableau. II-2. Potentiel d'oxydation pour différentes oxydants dans l'eau.....20

Tableau II-3. Principaux avantages et inconvénients des POA.....21

Tableau II-4. Classification des procédés d'oxydation avancée.....25

CHAPITREIV : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODESANALYTIQUES

TableauIV-1 : paramètres d'analyse chromatographique.....39

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

TableauV.1 :différenteconcentration d'amoxicilline en fonction de la surface.....42

TableauV-2: Influence du pH sur le taux d'adsorption.....43

Tableau V-3: Influence de ZnO sur le taux de dégradation.....44

Tableau V-4 : Influence de CuOsur le taux de dégradation.....45

Tableau V-5 : les valeurs de turbidité de ZnO.....46

Tableau V-6 : Influence de la concentration d'amoxicilline sur le taux de dégradation....47

Tableau V-7 : Influence du pH sur le taux de dégradation après 2h.....48

Tableau V-8: Influence du pH sur le taux de dégradation après 21 h.....49

Tableau V -9 : Influence du pH sur le taux d'adsorption.....51

Liste des abréviations

AFSSA : agence française de sécurité sanitaire des aliments.

AMOX : amoxicilline

Bc : bande de conduction.

BPC : biphénylespolychlorés.

Bv : bande de valence.

DCO : demande chimique en oxygène.

DCT : dénomination commune internationale.

DDT : dichlorophényltrichloroéthane.

HBC : hexachlorobenzéne.

HPLC : chromatographie liquide a haute performance.

ISO : organisation internationale de normalisation.

IUPAC : l'union internationale de chimie pure et appliquée.

ORL : oto-rhino –laryngologiste.

pH : Potentiel d'hydrogène.

PLP : protéines liant les pénicillines.

PO : procédés d'oxydation.

POA : procédés d'oxydations avancées.

Pzc : point zéro charge.

STEP : traitement par les stations d'épuration.

UV : ultra-violet.

ZnO : l'oxyde de zinc.

Nomenclature ET symboles

Symbole	Signification	Unité
V	Volume molaire	ml
T	Température	C°
C	Concentration massique	ppm
V	Vitesse de réaction	$M^{-1}.S^{-1}$
M	Masse molaire	
D	Densité	g/cm^3
t	Temps	s
E°	Potentiel d'oxydation	V/NHE
T	Taux d'adsorption et dégradation	%

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution de notre environnement est devenue une préoccupation quotidienne de la société. La présence dans les milieux aquatiques (eaux de surface, eaux souterraines, sols...) et dans l'eau potable constitue une menace avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes, la disparition d'habitats et la perte de biodiversité, que pour la santé humaine. Il convient en priorité de déterminer les causes de pollution et de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue économique et environnemental. Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ.

Des recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants hautement toxiques et persistants tels que les biphénylespolychlorés (BPC), les pesticides tels que le dichlorophényltrichloroéthane (DDT), et l'hexachlorobenzène (HBC) et les dioxines et furannes chlorés **[1-3].** Bien qu'ils soient encore présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces polluants sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés. A partir du début des années 1990, les études se sont davantage intéressées aux polluants chimiques moins persistants mais pouvant causer des effets à l'environnement à des faibles concentrations **[4].**

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante **[5-7].**La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du traitement par les stations d'épurations (STEP) où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés **[8-11]** .Ces produits ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles. D'où leur consommation de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire.

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng L -1 au µg L-1**[10].** Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante et la disposition

inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques.

Malheureusement, en raison de cet usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétique **[12]**, l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante.cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie **[13]** (Figure 1).

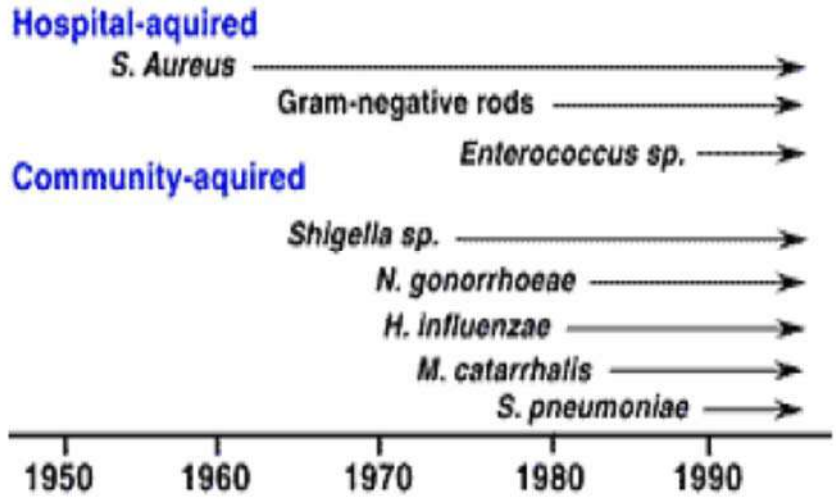


Figure.1 : Emergence de bactéries résistantes.

Beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement ; parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante, en effet, elles s'avèrent très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, etc. La photo-catalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photo-catalyseur solide et un rayonnement ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des

radicaux hydroxyles •OH., capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques ; il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et il a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux.

L'objectif de cette thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée photo catalytique (hétérogène) sur la dégradation des antibiotiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation d'antibiotique (amoxicilline) en solution aqueuse. Cet antibiotique a été choisi à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale et leur impact environnemental.

Ce travail est structuré en cinq chapitres suivant une introduction générale. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental.

Dans le deuxième chapitre, on présente une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (•OH).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs.

Le quatrième chapitre on présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie par le cinquième chapitre qui consacré des résultats obtenus sur l'étude de la dégradation d'antibiotiques (amoxicilline) par le procédé photo catalytique hétérogène.

I-1. INTRODUCTION :

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Les médicaments administres a l'homme et a l'animal vont être plus ou moins transformes dans l'organisme et rejetés principalement par les urines, accessoirement dans les selles, Sous forme soit de la molécule-mère, soit de métabolites (molécules issues de la transformation de la molécule-mère au sein de l'organisme par oxydation ou conjugaison).

Il y a plusieurs voies possibles de contamination de l'environnement :

1. les rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage.

2. les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissement (source non négligeable et avec possibilité de contrôle à la source).

3. les rejets par excrétion suite à utilisation par le patient (source principale de contamination du milieu).

4. les rejets des stations d'élevage (traitements internes et externes avec produits vétérinaires, désinfectants et hormones naturelles animales) **[14].**

Les rejetées sont traitées avant d'être déversées dans le milieu aquatique. Malgré cette précaution, les traitements ne sont pas assez efficaces sur les médicaments qui sont retrouvés à des concentrations de l'ordre du nano gramme par litre dans les eaux de surface. Certaines molécules, par leurs propriétés, sont dangereuses pour l'environnement. Les antibiotiques sont notamment une classe thérapeutique très surveillée étant donnée la résistance que certaines bactéries développent contre eux. Cela peut alors engendrer des risques d'inefficacité des antibiotiques pour les humains et les animaux.

I-2. HISTORIQUE :

Depuis son apparition, l'Homme à appris à utiliser les ressources de son environnement pour se nourrir, pour tuer mais aussi pour se soigner. L'Histoire du médicament est très ancienne. C'est au 16e siècle que Paracelse (alchimiste, astrologue et médecin suisse, d'expression allemande) pense qu'il y a un médicament spécifique à une maladie.

On a même retrouvé des documents du 18e siècle faisant la liste des différents médicaments que l'on prescrivait aux malades dans les hôpitaux. Ces médicaments prescris étaient des extraits naturels : plantes médicinales, minéraux, extraits d'animaux. Mais c'est l'essor de la chimie au début du 20e siècle qui à donné naissance aux médicaments de synthèse, par opposition aux médicaments d'origine naturel. Tout au long de 20e siècle, l'application stricte des règles d'hygiène pasteurienne (en 1865 Louis Pasteur invente le procédé de pasteurisation) et la mise au point de nombreux médicaments font régresser les maladies et la durée de vie augmente **[15].**

La recherche sur les médicaments et les molécules de synthèse a été très active tout au long du 20e siècle ; c'est ainsi que de nombreux laboratoires pharmaceutiques ont été construits. La création de nouveaux médicaments élaborés par synthèse chimique semble marquer le pas à partir des années 1980 à 1990.

Dans les années 60, les chercheurs mettent au point une nouvelle méthode d'évaluation des médicaments existants, qui va permettre d'élaborer de nouveaux médicaments à partir de ces modèles de médicaments existants.

Au début du 20e siècle, on considérait qu'il n'y avait comme médicament qu'une vingtaine de molécules de synthèse et une centaine de produits naturels .De nos jours, on utilise plus de cent molécules de synthèse et les remèdes naturels sont de moins en moins utilisés.

Aujourd'hui, et pour les années à venir, c'est vers les biotechnologies que s'orientent les recherches autour des médicaments. En effet, grâce à de nouveaux outils puissants (génie génétique, biologie moléculaire, cellules souches, clonage, etc.), les chercheurs possèdent maintenant une approche génétique des pathologies humaines. En effet, les bio- médicaments **[15].**

I-3. CLASSIFICATION DES MÉDICAMENTS :

Il existe plus d'une dizaine de milliers de médicaments. Chaque médicament est utilisé dans un but précis et par des spécialités médicales différentes.
Il y a des nombreuses façons de classifier les médicaments Les deux plus importantes sont:

- Classement par DCI (dénomination commune internationale). Un médicament est classé selon son (ou ses) principes actifs. Ce type de classification permet de retrouver un médicament dans n'importe quel pays du monde et quel que soit le nom de marque qu'il porte. La DCI a servi de base pour de nombreux **médicaments génériques**.
- Classement par action thérapeutique. On appelle cela les "Familles pharmaco-thérapeutiques". Par exemple les neuroleptiques, les anxiolytiques, les hypnotiques, etc.… qui sont classés dans la spécialité "Psychiatrie". Autre exemple, les antihypertenseurs, les anti- arythmiques, les vasodilatateurs, etc…. qui sont classés dans la spécialité "Cardiologie-Angeiologie". Par esprit de simplification, ces familles ont été rattachées à une spécialité médicale. Toutefois, une spécialité médicale peut faire appel à des médicaments d'une autre spécialité dans un but précis. Par exemple, un cardiologue pourra diminuer la **tension artérielle** due au **stress** grâce à des médicaments "psychiatriques" appelés "anxiolytiques", sans pour autant qu'il y ait une pathologie psychiatrique en cause **[16].**

Il existe aussi d'autres façons de classer les médicaments :

- Les médicaments à visée symptomatique (traitement du symptôme), et les médicaments à visée étiologique (traitement de la cause). Par exemple, médicaments anti-diarrhéiques, et médicaments antiseptiques intestinaux. Dans cet exemple, l'anti-diarrhéique soigne le **symptôme** sans s'attaquer à la cause alors que l'antiseptique intestinal va s'attaquer à l'une des causes possibles de diarrhée et donc faire céder le **symptôme**.
- Les médicaments "éthiques" qui sont vendus en pharmacie uniquement sur **présentation** de l'ordonnance du médecin et les médicaments OTC (Over the conter), vendus directement sans qu'une ordonnance du médecin soit nécessaire. Ces médicaments OTC sont également souvent appelés "médicaments d'automédication".

- Les médicaments en **automédication** comprennent d'une part les médicaments OTC, mais aussi les médicaments contenus dans la **pharmacie familiale**. Cette dernière étant souvent le réceptacle des médicaments prescrits non utilisés, elle peut être très dangereuse si elle est mal utilisée.
- Les **médicaments homéopathiques** (ils sont préparés à partir de substances végétales animales, minérales ou chimiques) qui se différencient en raison de la haute dilution de leurs principes actifs des médicaments "allopathiques" (produisant des effets contraires à ceux de la maladie à combattre) **[16].**

ANTIBIOTIQUES :

Les antibiotiques sont des substances chimiques, produites par des micro-organismes ou obtenues par synthèse chimique. Ils sont capables d'inhiber spécifiquement la croissance de micro-organismes ou de les détruire. Il existe de nombreux antibiotiques qui sont classés en fonction de leur famille chimique, de leur cible et de leur spectre d'activité c'est-à-dire des espèces susceptibles d'être sensibles à l'action de l'antibiotique à faibles doses. La particularité des antibiotiques est le mésusage de cette classe thérapeutique. Ils ne sont efficaces que sur les bactéries et non aucune action sur les virus. Or, ils ont été massivement utilisés alors qu'ils n'étaient pas nécessaires, et l'apparition de bactéries dites « résistantes » a alors été observée. Pour survivre les bactéries sont capables de s'adapter rapidement à un nouvel environnement. Leur matériel génétique évolue et se diversifie générant une pression de sélection. Les bactéries développent alors un système de défense contre ces antibiotiques ce qui conduit à l'apparition de résistances **[17].**

Dans le Tableau I-1, on trouve quelques familles d'antibiotiques avec quelques exemples **[18-19].**

Tableau I-1. Quelques exemples d'antibiotique.

CLASSE	Exemple
Antibiotiques	**MINOGLYCOSIDES** 1-Apramycine 2-Kanamycine **B-LACTAMINES, PENICILLINS.** 1-Amoxicilline 2-Ampicilline **CEPHALOSPORINES.** 1-Cefaclo 2-r -Cefalexine **SULFONAMIDES** 1-sulfamethoxazole 2-Sulfachloropyridazine **FLUOROQUINOIONES** 1 –Ciprofloxacine 2-Erythromycine **MACROLIDES** 1-Erythromycine 2-Tylosine **LINCOSANIDES** 1-Clindamycine 2-Lincomycine **PHENICOLES** 1-Chloramphénicol **TETRACYCLINES** 1-Chlorotétracycline 2-Tétracycline **TRIMETHOPRIM POLYPEPTIDES** 1-Bacitracine 2-Néomycine

I-3-1.Définition d'Amoxicilline :

L'amoxicilline est une aminopénicilline de la famille des béta-lactamines. La molécule représentée sur la figure I-1 contient un cycle tétragonal azétidin-2-one, appelé béta-lactame qui est indispensable à l'activité de cette famille. Les aminopénicillines ont un groupement amino supplémentaire à la benzylpénicilline ce qui les rend résistantes à l'acidité gastrique et élargit leur spectre vers les Gram -.

L'amoxicilline a une activité bactéricide. Les béta-lactamines vont s'associer de façon covalente aux protéines liant les pénicillines (PLP) qui sont impliquées dans la synthèse du peptidoglycane, composant essentiel de la paroi bactérienne. Le peptidoglycane confère à la bactérie sa forme et sa rigidité lui permettant de résister à la forte pression osmotique intra-cytoplasmique. Les PLP qui sont insérées au niveau de la face externe de la membrane cytoplasmique vont reconnaître le cycle béta-lactame du fait de son analogie structurale avec leur substrat naturel et vont s'y lier entrainant la destruction progressive de la paroi cellulaire puis la mort cellulaire.

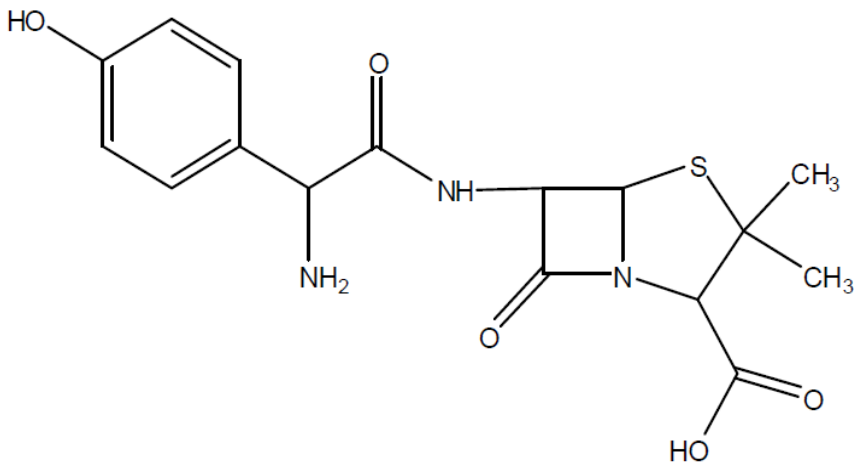


Figure I -1. Structure d'amoxicilline.

L'amoxicilline est active sur les cocci Gram + et -, les bacilles Gram+ aérobies et Gram- (Entérobactéries, Bordetella, Brucella, Vibriocholerae). Elle est utilisée dans le traitement des infections dues aux germes définis comme sensibles : pneumopathies aiguës, surinfections de

bronchites aiguës, endocardites, dans les infections ORL, urinaires, digestives et biliaires et dans la maladie de Lyme **[20].**

I-3-2.Propriétés physico-chimiques d'antibiotique étudié :

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 (pK_a), le point d'ébullition. Les principales caractéristiques physico-chimiques de d'antibiotique (AMOX) sont présentées au Tableau I-2 **[21].**

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques d'antibiotique étudié.

Propriétés	Spécification
Nom IUPAC	Acide7-[2-amino-2-(4-hydroxyphényl)-acétile] amino-3,3diméthyle-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo-[3-2]héptane-4-carboxylique.
Propriétés chimiques : *Formule brute. *Masse molaire. *Pk_a.	 $C_{12}H_{19}N_3O_5S$ 365,404±0.021g/mol. 2.4, 7.4, 9.6
Propriétés physiques : *T° de fusion *Solubilité *Pression de vapeur Saturante	 149C° 3490mg/L eau à 25C°. 4.69 10^{-17}mm Hg à 25 C°.
*Écotoxicologie DL_{50}	3.590 g/kg souris

I-4.Les effets des antibiotiques (amoxicilline) pour l'environnement :

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. Les antibiotiques, par exemple, peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections.

Ces composés sont souvent persistants à la biodégradation, et ils sont souvent partiellement métabolisés dans l'organisme et ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration (STEP).

Les comportements et les effets des antibiotiques sont liés à leurs caractéristiques physicochimiques. Les antibiotiques pourraient perdre leur bio-activité par l'absorption sur les particules de sédiments ou par la formation des complexes avec les cations.

I-4-1.Les risques pour l'environnement :

I-4-2.Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres :

Depuis plusieurs années, la présence de résidus de médicaments dans les eaux de surface et souterraines est devenue une préoccupation importante pour les autorités de santé. En 2008, une étude menée par l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) a étudié la probabilité de la présence de certaines molécules dans l'eau et leurs effets sur l'Homme à très faibles concentrations **[22].**Cette étude a été réalisée dans le but de hiérarchiser les médicaments humains et vétérinaires et de définir une liste de molécules à rechercher en priorité dans les eaux (ressources et eaux traitées).

L'étude se base sur trois critères : le tonnage total pour une molécule (tous sels ou formes confondus), l'affinité de la molécule pour l'eau (sa solubilité) et son activité qui correspond à la posologie minimale. Un indice de « criticité » servant de base à la hiérarchisation est calculé à partir de ces trois paramètres.

$$C = \frac{\mathbf{Qc}}{\mathbf{Pm}} \times S$$

C : $Criticité$ de risque.

Q_c : Quantité consommée de polluant.

P_m : Posologie minimale.

S : Solubilité de polluant.

Dans cette étude, l'amoxicilline est un des antibiotiques sélectionnés pour la classe des β-lactamines – Pénicilline A. C'est l'antibiotique à usage humain qui a l'indice de criticité le plus élevé mais sa toxicité est limitée. A l'issue de la hiérarchisation, l'amoxicilline est intégrée à la liste des molécules à surveiller en priorité tout comme 41 médicaments humains et 11 métabolites.

L'étude s'intéresse aussi aux médicaments vétérinaires. Seules trois classes sont étudiées comprenant les antibiotiques, les antiparasitaires et les anticoccidiens. Ces classes représentent la grande majorité des médicaments utilisés en médecine vétérinaire. Les trois paramètres étudiés sont les mêmes à part l'activité qui correspond à la dose journalière admissible.

Dans l'étude proposant une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux **[22]** des données d'écotoxicité montrent que l'amoxicilline ressort comme étant l'antibiotique le plus toxique pour les algues de type cyanophyte. Au contraire, sur les poissons, l'amoxicilline est très peu toxique tout comme l'ensemble des molécules étudiées. Les données d'écotoxicité sur les poissons sont très peu nombreuses et orientent peu la priorisation. A court terme et aux concentrations environnementales, les molécules pharmaceutiques sont sans danger pour les poissons et d'autres organismes aquatiques mais les effets d'une exposition sur le long terme ne sont pas connus. Cette étude précise que les antibiotiques sont une classe thérapeutique à surveiller du fait de leur forte activité sur les micro-organismes.

L'impact des antibiotiques sur l'environnement est en particulier du au développement de résistances des bactéries. Dans le cas de la pisciculture intégrée, la croissance des organismes photosynthétiques est favorisée par l'apport de fumier animal déversé dans les étangs à poissons. Le fumier provient principalement de poulets et de porcs qui sont souvent nourris avec des aliments contenant des facteurs de croissance (antibiotiques à faibles doses). Il a été montré une augmentation significative au cours du temps de la résistance d'Acinetobacterspp. Et d'Enterococcusspp. **[23].**

I-4-3.LES RISQUES POUR L'HOMME :

a).Nocivité directe :

Ce sont les personnes qui travaillent dans les élevages qui courent les plus gros risques D'antibiorésistance **[24-25].** Les fréquences de ces antibiorésistance ont été constatées plus élevée parmi les éleveurs que parmi les populations vivant en zone urbaine.

Un autre risque pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés avec le risque d'altérer la flore intestinale normale, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistance**[29-32].** Cette ingestion, qui concerne aussi les viandes, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques et qui sont donc au contact cutané, intestinal et pulmonaire **[27].**

L'ingestion d'antibiotiques par l'eau du robinet est également possible puisqu'une étude italienne a montré que des antibiotiques présentent à des taux de 0.6 à 1.7 ng L^{-1} **[6].**

b).Nocivité indirecte :

Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques **.**Mais le risque le plus important, voir le danger principal de l'utilisation des antibiotiques dans l'alimentation des animaux provient de la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance à l'homme **.**Au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à Salmonella typhimurium DT104 **[33].**

Cette souche bactérienne provenant d'une viande de porc contaminée. Des observations similaires ont été faites pour les Campylobacters, même aux Etats-Unis, une augmentation des infections acquises à Campylobacterrésistants aux antibiotiques s'est également observée **[34].**

La mise en évidence du fait que les bactéries résistantes aux antibiotiques et que les déterminants de cette résistance passent de l'environnement aquatique à l'environnement terrestre a déjà eu pour résultante une restriction drastique de l'usage des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays. Ces restrictions ont inclus une augmentation des contrôles de prescriptions d'antibiotiques et une presque totale disparition de leur usage à titre

prophylactique **[35-39].** Des nombreux antibiotiques efficaces dans les affections humaines, ont été totalement restreints en aquaculture du fait qu'elles ont la capacité d'engendrer des résistances croisées **[40-41].**Il est souhaitable que des contrôles de la qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques. Il est clair que les substances médicamenteuses, essentiellement les antibiotiques, ne devrait pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

I-5.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants médicamenteux. Car le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème c'est la source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Procédés des traitements des eaux contaminées par des par des polluants médicamenteux

Partie A : Les procédés classiques

II-1. Introduction :

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.

La deuxième étape se divise en trois types : Physique, Chimique et Biologique **[42-45].**

II-2. Les différents procédés classiques :

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation de la réglementation. Lorsque l'eau est polluée, une action de dépollution est nécessaire. Chaque filière d'épuration doit être adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination. Le traitement des eaux usées se décompose en deux grandes étapes : le prétraitement et l'épuration. Dans certains cas, un traitement tertiaire ou de finition est nécessaire pour enlever des substances polluantes résiduelles ou des sous-produits à l'issue de l'épuration secondaire **[46].**

Le prétraitement permet d'éliminer les particules solides et toutes les matières en suspension présentes dans un effluent. Le prétraitement se fait par voie mécanique, physique et/ou chimique. Les traitements mécaniques comprennent le dégrillage et le tamisage qui permettent de retenir les gros déchets, le dessablage qui élimine les parties denses de l'effluent et le déshuilage qui permet de collecter les matières huileuses. Les procédés physiques séparent les matières flottantes et les matières en suspension. Après clarification par flottation, l'eau est acheminée dans des bassins de décantation, les particules se déposent dans le fond. L'eau décantée est filtrée à travers une couche de sable pour éliminer les particules fines, puis par sédimentation les substances en suspension sont détruites.

Avant le rejet dans le milieu naturel ou sa réutilisation, l'effluent, une fois prétraité, va subir une épuration par voie biologique, physique ou chimique assurant la dépollution chimique. Les principales techniques de traitement secondaire peuvent être classées en deux catégories : l'épuration par voie biologique (ou biodégradation) et les traitements par voie physico-chimique.

La voie biologique repose sur l'utilisation de différents organismes comme les bactéries, les enzymes, les algues et les plantes. Le principe est que tout polluant organique biodégradable peut être utilisé comme élément nutritif et/ou comme source énergétique pour des organismes vivants tels les bactéries et les plantes. Les techniques de traitement biologique sont nombreuses, trois types de méthodes sont distingués :

- La biodégradation par les micro-organismes (bactéries) : Par leurs capacités digestives et oxydantes, ils vont dégrader les composés chimiques grâce à des processus biologiques, en présence ou non d'air. Il se passe alors une biodégradation aérobie ou anaérobie à culture bactérienne de type libre (boues actives) ou fixé (lits bactériens, biofiltration).
- Le lagunage par culture bactérienne dans les effluents à traiter : Ce procédé de dégradation est aérobie. Des bactéries sont fixées à des végétaux qui ont la capacité d'accumuler les polluants.
- La bioconversion par des enzymes : Elles vont transformer des molécules organiques en produits économiquement intéressants. Par exemple, les rejets aqueux des industries de boissons peuvent être valorisés par un traitement spécifique : une conversion des sucres en éthanol par fermentation alcoolique, suivi d'une extraction de l'éthanol par distillation, éthanol valorisable dans d'autres filières **[47].**

La voie physico-chimique compte un très grand nombre de méthodes physiques et chimiques qui sont souvent complémentaires. Parmi ces traitements, on distingue la filtration, les procédés membranaires et l'adsorption. La filtration membranaire est un procédé qui s'est fortement développé ces dernières années. Une membrane est une barrière qui contrôle le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement due à leur affinité pour la membrane, la taille et/ou la charge électrique des molécules et des ions. On distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, distinction qui se fait essentiellement sur la capacité à pouvoir retenir des particules de tailles différentes. La nanofiltration est un procédé de séparation des éléments, de tailles inférieures à environ 2 nm, dans l'eau. Ce procédé a des applications dans le traitement des eaux usées comme, par exemple, dans le cas des eaux de

papeteries, de teintureries et de traitements de surfaces mais aussi dans la concentration des antibiotiques ou la déminéralisation du lactosérum **[47].**

L'incinération :

Certaines eaux usées ne sont pas compatibles avec une épuration biologique, car elles contiennent des substances non ou très lentement biodégradables ou bactérie toxiques.

Afin de pouvoir éliminer ces eaux usées, un incinérateur spécifique est entré en service en 1988.

Cet incinérateur d'eaux usées est composé des principaux éléments suivants :

• stockage intermédiaire pour les eaux usées ;

• chambre de combustion ;

• chaudière à vapeur pour la valorisation thermique ;

• épuration des fumées **[48].**

II-3.Comparaison des procédés :

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau II-1 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau II-1-. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

Procédé	**Biologique**	**Physico-chimique**	**Incinération**
Avantages	Approprié pour les polluants Insolubles	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO	-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 b00oues pré etpost 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

Partie B : Les procédés d'oxydation avancées (POA)

II-4.Introduction :

Durant ces deux dernières décennies, des nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique biologique, électrochimique, …..

II-4-1.Définition :

« Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau »

Les techniques d'oxydation avancées sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2, H_2O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

L'ensemble des POA est basé sur la génération *in situ* des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles •OH sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V (Tableau II-2). Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant **[49].**

II-4-2.Les radicaux hydroxyles :

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (réaction 1) : c'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluore (Tableau II-2). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.

$$OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O; \quad E°=2.70 \ (1)$$

Tableau II-2: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.

Oxydant	Potentiel d'oxydation
$OH^{\bullet}$	2,8
$W_{10}O_{32}^{4-}$	2,55
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$HO_2^{\bullet}$	1,70
MnO^{4-}	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

(1) Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2.

(2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $OH^{\bullet}$.

(3) La photo-catalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface du photo-catalyseur semi-conducteur tel que TiO_2.

(4) La radiolyse : des espèces telles que $OH^{\bullet}$, $H^{\bullet}$ ete-$_{aq}$ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.
(5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : 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).
(6) La sonolyse*:* elle s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores et apparaît adaptée au traitement de la pollution organique **[50].**

Les principaux avantages et inconvénients des POA sont rassemblés dans le Tableau II-3

Tableau II-3: Principaux avantages et inconvénients des POA.

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

II-5.Réactivités des radicaux hydroxyles :

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives a durée de vie très courtes.

Ils sont également peu ou pas sélectifs. Leur réaction avec la matière organique constitue l'étape d'amorçage de la dégradation oxydante (réaction 2).

$S + \cdot OH \rightarrow$ produits (2)

II-6.Cinétique de réaction des radicaux ·OH :

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires inities par l'attaque du radical ·OH sur les molécules conduisant a la formation de radicaux

organiques R•. Ces radicaux vont ensuite participer a des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaire réactionnels avant leur minéralisation en CO_2.

La vitesse de l'étape initiale (correspondant a la réaction entre les radicaux •OH et le Substrat S (réaction 2) est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation 3).

$v = - d[S] /dt = -d [•OH] /dt = k_2 [M] [•OH]$ (3) k: constant de vitesse.

La valeur de la constante cinétique k_2 de la réaction entre les radicaux •OH et la plupart des substrats se situe généralement entre 107 et 1010 ($M^{-1}s^{-1}$) en solution aqueuse **[51].**Elle dépend essentiellement de la nature du compose organique implique (influence de la structure aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle des groupements activant (-NH_2,-OH) ou désactivant (-CN, -COOH)).

En pratique, il faut également noter que les radicaux ·OH peuvent être consommes par des ions bicarbonates présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilises pour sa génération tels que H_2O_2, O_3 et Fe^{2+} (voir réactions ci-dessous) :

$•OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O• + HO•$ $k_{·OH}=2.7\ 10^7 (L\ mol^{-1}s^{-1})$.

$•OH + Fe^{2+} \longrightarrow OH• + Fe^{3+}$ $k_{·OH}=1.5\ 10^9 (L\ mol^{-1}s^{-1})$.

$•OH + O_3 \longrightarrow H_2O• + O_2$ $k_{·OH}=2.0\ 10^9 (L\ mol^{-1}s^{-1})$.

Ces réactions entrent en compétition avec l'oxydation des substrats et vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

II-7.Mécanismes de dégradation :

L'objectif des procèdes d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est a- dire la conversion du compose cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du compose). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepte pour des dangereux comme le 2, 3, 7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin **[52].**Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifie et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction.

Abstraction d'atome d'hydrogène: $R+{}^{\bullet}OH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$.

Transfert électronique : $RX+{}^{\bullet}OH \longrightarrow RX^{\bullet +} + OH^{-}$.

Addition électrophile : $ArX+{}^{\bullet}OH \longrightarrow ArX(OH)$.

Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par $^{\bullet}OH$ sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inferieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique **[53].**Addition électrophile sur le noyau aromatique.

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composes aromatiques, des alcènes et des alcynes. Il est possible de prédire le site d'hydroxylation pour les composes aromatiques substitues en utilisant les règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique. Ainsi il attaque sera plus rapide et orientée en ortho et para sur les noyaux substitues par des groupements activant (^{-}OH, NR_2) que sur des groupements désactivant orienteur méta ($^{-}NO_2$,-COOR).

II-8.Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA :

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $HO^{\bullet}$ par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques **[54].** En procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique. Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques.

II-8-1.Procédé d'ozonation :

a) Ozonation (O_3) :

L'ozone oxydant puissant (E°=2.07 V), se décompose rapidement en dioxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce a l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très élective sur les liaisons insaturées des alcènes et composes aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

$O_3 \longrightarrow O + O_2$.

$O + H_2O\ (g) \longrightarrow 2HO^{\bullet}$.

$O + H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O_2$.

L'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement **.**Dans le cas d'amoxicilline, par exemple, la minéralisation est faible même pour une longue durée de traitement **[55].**

b) Peroxonation (H_2O_2/O_3) :

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène;

$O_3+H_2O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + H_2O_2^{\bullet} + O_2$.($k = 6.5\ 10^{-2} L\ mol^{-1}s^{-1}$) **[56].**

Même si ce procède est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2. Ce système est affecte parles mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3, la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètre tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les $^{\bullet}OH$ et le type de polluant**[56].**En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procèdes avec radiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau a forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transitivité des rayonnements dans l'effluent.

II-8-2.Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) :

Fenton concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux. Il a constate une augmentation significative du pouvoir oxydant deH_2O_2.

La réaction de Fenton consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse biomoléculaire de l'ordre de 53-64 $M^{-1}s^{-1}$ selon la réaction.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O + OH.$$

Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composes organiques :

(1) Les radicaux hydroxyles produits dans la réaction réagissent très rapidement.

(2) Les réactifs sont simples a manipuler et sans danger pour l'environnement.
(3) Les produits finaux (H_2O, CO_2, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Tableau II-4: Classification des procédés d'oxydations avancées **[57].**

Phase hétérogène	Phase homogène
La photo-catalyse hétérogène La radiolyse Oxydation par voie humide	Oxydation UV • Photochimie assisté : (H_2O_2/UV) • Photo Fenton : (H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) / UV) • Fenton : (H_2O_2/ (Fe^{3+}) • Photolyse de l'ozone : (O_3/UV), (O_3/H_2O_2) • Photo-peroxonation : (O_3 / H_2O_2 / UV) • Les procédés électrochimiques d'oxydation

II-8-3.Procédé photochimique :

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessité une source artificielle de rayonnement **[58].** Ou l'irradiation par des rayonnements solaires **[59].**La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo-catalyse homogène ou hétérogène, irradiation par les ultrasons (Sonolyse) **[60].** Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, Photolyse de O_3, Photo-peroxonation O_3/H_2O_2/UV etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. pour la catalyse.

II-8-4.Méthodes électrochimiques :

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants (•OH) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique directe ou indirecte.

Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie **[61-62].**

II-9.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle $OH^{\bullet}$, les réactions prépondérantes intervenant dans le procédé de Fenton et les avantages de ce procédé assisté photo-chimiquement (photo-Fenton) ou électro-chimiquement (électro-Fenton), et aussi cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles (•OH) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydants très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction).

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par l'ozonation, la photochimie, la Sonolyse (irradiation ultrasonique), l'électrochimie ou la réaction de Fenton.

Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs

Partie A : La photo-catalyse

III-1.Introduction :

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photo-catalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photo-catalytique. La catalyse est l'action d'accélérer une réaction chimique lente par l'introduction d'un composé appelé catalyseur ne jouant pas le rôle d'un réactif et il est régénéré à la fin de cette réaction.

On distingue deux types de catalyse :

• La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.

• La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz.

III-2.Définition :

Le terme de photo-catalyse a été introduit dans les années 30 **[63].**Il est encore sujet à beaucoup d'actualité. La photo-catalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide, les photo-catalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréductions des substances organiques ou inorganiques.

Pour certains, l'idée de réaction photo-catalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photo-catalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photo-catalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photo-catalyseur **[57].**Le schéma suivant (figure III-1)

résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se créent au phénomène photo-catalytique.

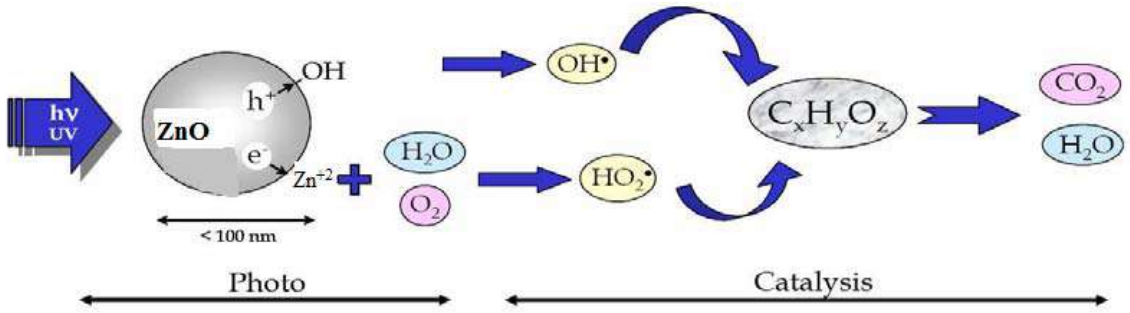


Figure III-1 : Processus physico-chimiques du phénomène photo-catalytique.

$ZnO + h\upsilon \longrightarrow ZnO\ (e^- + h^+)$

$h^+ + H_2O \longrightarrow H^+ + {}^{\cdot}OH$

$h^+ + OH^- \longrightarrow {}^{\cdot}OH$

$e^- + O_2 \longrightarrow {}^{\cdot}O_2^-$

${}^{\cdot}O_2^- + H_2O + H^+ \longrightarrow H_2O_2 + OH^-$

$H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^{\cdot} + OH^-$

La photo-catalyse hétérogène implique des photos réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photo excité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photo réaction sensibilisée **[63].**Dans tous les cas, la photo-catalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur **[57].**Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photo-catalyse et le matériau photo-catalyseur. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.

III-3.Principe :

Le principe de la photo-catalyse consiste à provoquer, sous l'action d'un rayonnement lumineux (solaire ou artificiel), en présence d'oxygène et d'humidité, la dégradation des matières, principalement organiques, solides, liquides ou gazeuses.

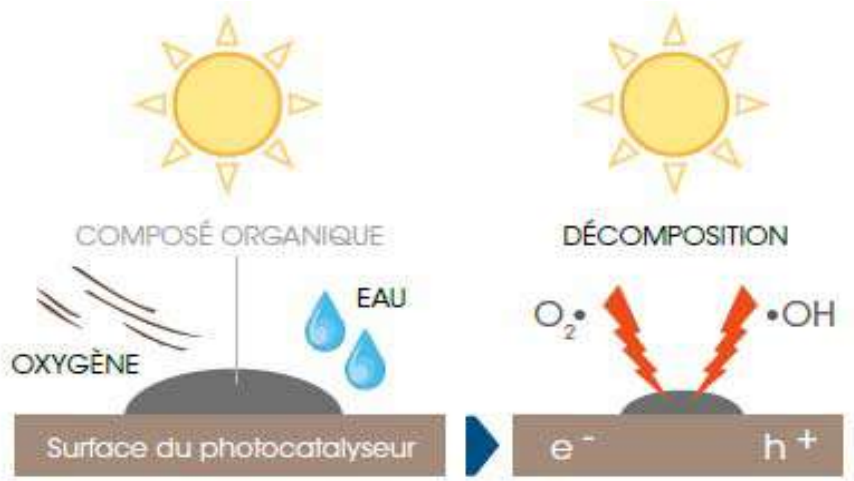


Figure III-2. Principe de la photo-catalyse

La photo-catalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (B_C-B_V), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (B_V), à la bande de conduction (B_C). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou 'holes', h+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréduction est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photo-catalytiques peuvent ainsi être engendrées **[57].**

III-4.Transfert de masse et adsorption sur un solide :

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (catalyseur). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux

ayant d'importantes surfaces spécifiques **[64].**Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. L'étape limitant, autrement dit l'étape la plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble du processus. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la figure (III-3).

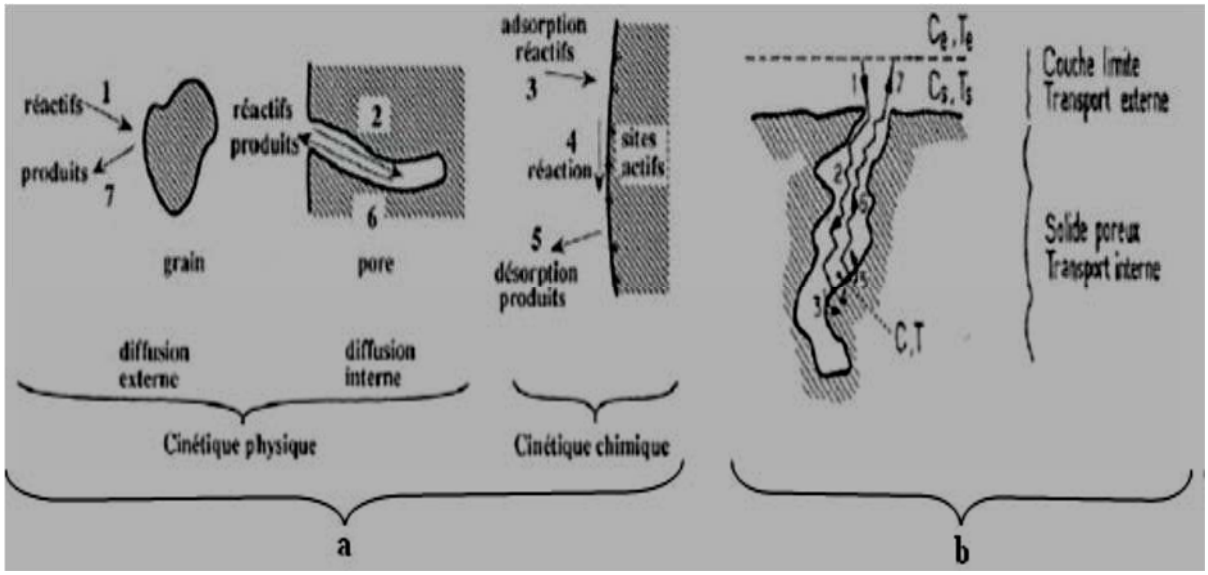


Figure III-3.: Etape du processus de catalyse hétérogène : (a) vue globale, (b) vue zoomée. **[64].**

1) transfert externe des réactifs.
2) diffusion des réactifs au sien du solide poreux.
3) adsorption des réactifs.
4) réaction chimique.
5) désorption des produits.
6) diffusion des produits au sien du solide poreux.
7) transfert externe des produits.

Partie B : Les semi- conducteurs

III-5.Introduction

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19ème siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs pures. Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947, les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le Germanium est le plus utilisé, est découvert par le savant allemand Clemens Winkler le 6 février 1886, il peut être trouvé à beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles Cependant, il ne peut pas être employé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes Températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, Sera très utilisé dès 1960.

III-5-1.Définition :

Un semi-conducteur est un matériau qui est ni un bon conducteur, ni un bon isolant, Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin(zéro absolu),contrairement à un métal. L'énergie qu'il faut fournir pour arriver à rendre un électron mobile n'est pas très élevée. Cette énergie est caractéristique du semi-conducteur : c'est ce qu'on appelle le gap. C'est la différence d'énergie entre l'énergie la plus basse possible des électrons libres de bouger, et l'énergie la plus haute de ceux qui ne peuvent pas se déplacer. En fournissant juste cette énergie (sous forme lumineuse, ou par agitation thermique, c'est à dire en chauffant) on permet au "moins attaché" des électrons de devenir un électron déplaçable **[65].**

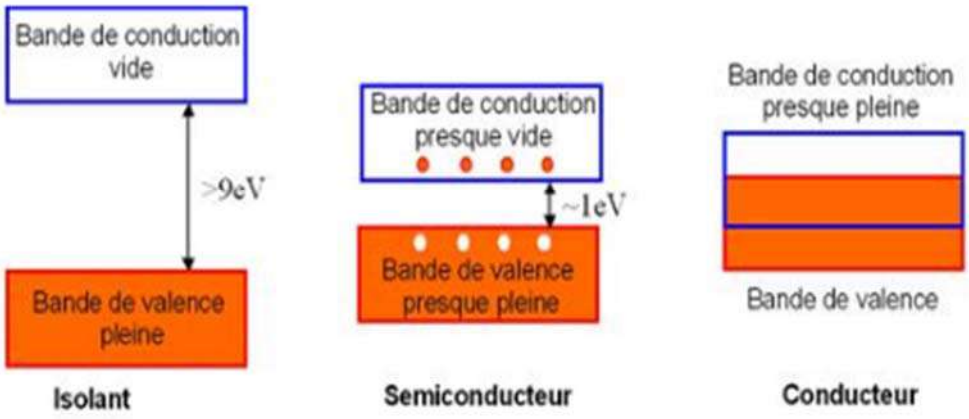


Figure III-4.: Schéma qui explique la différence entre Semi-conducteur, Isolant et conducteur.

A partir de ce schéma en peut savoir exactement la différence entre Semi-conducteur, Isolant et conducteur c'est la bande interdit(Energie de gap).Pour les isolants possèdent des bandes d'énergies plus grandes, supérieursà9eV, et les semi-conducteurs ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant (~1eV), et pour un conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap **[65].**

III-6.Structure électronique des semi- conducteurs :

III-6-1.Principe de la structure en bandes, gap :

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence ».
- la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction ».

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme

aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphure de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau **[66].**

III-6-2.L'impact sur les propriétés des matériaux :

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à $h\upsilon_0$, l'excitation de ce dernier par un photon $h\upsilon$ comporte les points suivants **[67-69].**

-1- $h\upsilon > h\upsilon_0$:

Quand un photon ayant une énergie supérieure à $h\upsilon_0$ est absorbé par un photo-catalyseur, 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 ($h\upsilon - h\upsilon_0$) est perdue comme chaleur.

-2- $h\upsilon < h\upsilon_0$:

Un photon ayant une énergie inférieure à $h\upsilon_0$ ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est gaspillé comme chaleur.

-3- 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.

4- 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.

5- 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 **[67-68].**

III-7.Les matériaux semi- conducteurs :

III-7 -1-1.L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO, il est sous forme de poudre blanche.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur d'un grand intérêt technologique, cet intérêt est dû aux perspectives qu'il offre pour des applications en électronique et ce, grâce à sa large bande interdite d'environ 3.3eV a 300^0C.

III-7-1-2.Propriétés physico-chimique et électrique de l'oxyde de zinc :

La masse molaire M=81.37 g.

Une température de fusion très élevée =1975 C^0.

Mode de réseau hexagonale.

La densité : d=5.06 g/cm^3.

L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau.

Il est soluble dans l'acide chloridrique et forme $ZnCl_2$.

Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule Zn ($C_2H_3O_2$).

Densité d'états dans BC : 3.71 10^{18} cm^{-3}.

Densité d'états dans BV : 1.16 10^{19} cm^{-3}.

III-7-2.L'Oxyde de cuivre (CuO) :

L'oxyde de cuivre est un composé chimique qui est utilisé comme un semi-conducteur.

III-7-2-1.Propriétés physico-chimique et électrique de l'oxyde de cuivre :

Formule moléculaire: CuO.

Masse molaire : 79,54 g/mol.

Apparence: poudre noire.

Solubilité : lentement soluble dans l'eau ammoniaquée.

Bande interdite : 2.0 eV.

III-8.Les méthodes d'élaboration des semi-conducteurs :

III-8-1.Le Procédé Sol-Gel :

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de la synthèse des poudres dans laquelle un ou plusieurs éléments sont utilisés sous forme de sol et/ou gel dans le but d'obtenir un solide homogène.

Un sol est définit comme étant une dispersion stable de particules organométallique dans un solvant afin que les particules solides plus denses restent dispersées.

La synthèse sol-gel conduit à des poudre d'excellente qualité (fines, homogène….).

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications **[70].**

III-8-2. Méthode électrochimique :

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur .Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteur).

IV-1. Introduction :

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation de l'amoxicilline par un procédé d'oxydation avancée.

En premier lieu, nous avons représenté une méthode chromatographique pour déterminer les produits de dégradation de l'amoxicilline, en présentant les modes opératoires pour chaque étape ainsi que la représentation de la courbe d'étalonnage (analyse quantitative).
En second lieu, une étude paramétrique pour étudier l'effet des paramètres physico-chimiques sur le mécanisme d'adsorption et photo catalyse à savoir :

1- l'adsorption du polluant par le semi-conducteur.
2- le rapport des concentrations initiales (semi-conducteur/polluant).
3- le pH.
4- le choix d'un semi-conducteur.

IV -2. Matériels, produits et méthodes :

IV -2.1. Produits utilisés :

1- Amoxicilline® ($C_{12}H_{19}N_3O_5S$).
2- Oxyde de zinc (ZnO).
3-Oxyde de cuivre (CuO).
4-Hydroxyde de sodium (NaOH).
5-Acide sulfurique (H_2SO_4).
6-Dihydrogéno phosphate de potassiumKH_2PO_4
7-Acétonitrile grade HPLC
8-Chlorure de potassium Kcl
Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée de laboratoire.

IV- 2.2 Matériel utilisé

a) Appareils de mesure :

1-HPLC : SHIMADZU modèle LC-10A VP UV Vis detector – Chromatographie liquide SPD10A VP – Colonne c18 L=25 cm à gel de silice greffé C18 (phase greffée).

2-pH mètre.

3-Balance.

4-Turbidimètre.

b) Appareils utilisés :

1-Agitateur .

IV-3Technique d'analyse et mode opératoire :

IV-3-1Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène. 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 miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite 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 optimal.

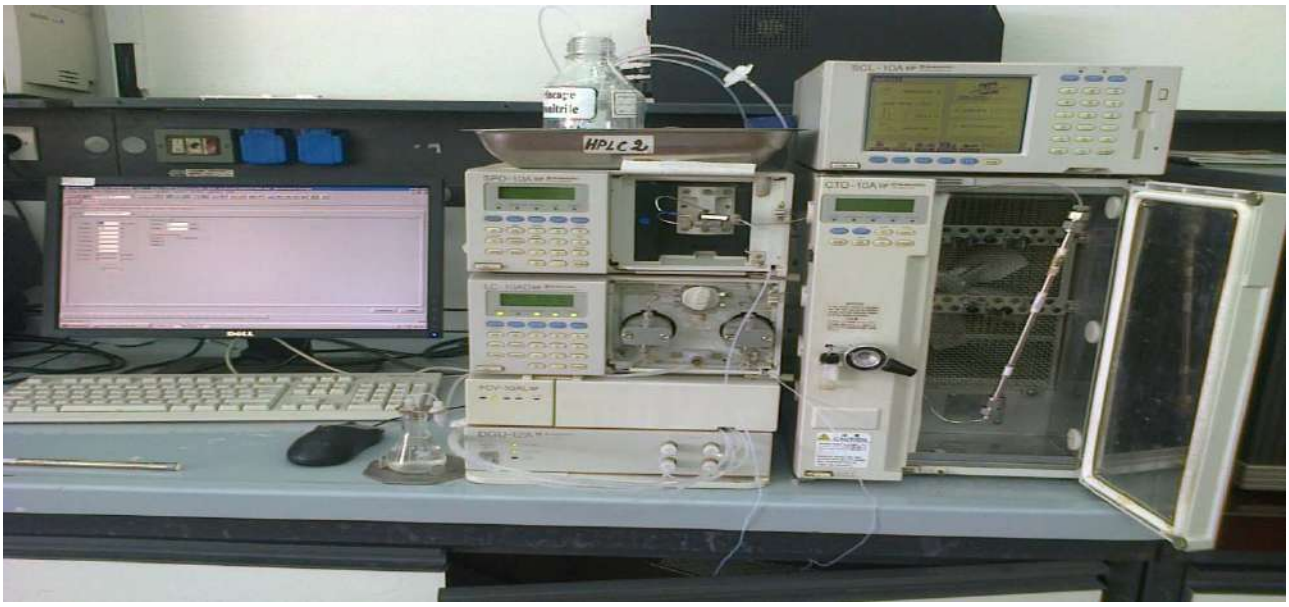


Figure IV-1 : chromatographie liquide a haute performance.

IV-3-2. Analyse d'antibiotique :

Les échantillons sont prélevés et analysés par HPLC. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes étalonnages externes, construites à partir des solutions standards.

Tableau IV-1 : Paramètres d'analyse chromatographique.

Composition de la phase mobile		Débit ($ml.min^{-1}$)	pH	Longueur d'onde (nm)
Phase aqueuse (Tampon KH_2PO_4) 96 %	Phase organique (acétonitrile) 4%	1	5 .5	230

IV-4.Procédure :

IV-4-1. Procédé de photolyse :

En absence du semi-conducteur et en présence de la lumière (effet de solaire), le mode opératoire d'une expérience de photolyse est décrit ci-dessous :

On prépare 500 ml d'une solution mère de concentration égale à 50 ppm, Après homogénéisation de la solution, on la verse dans les cristallisoirs puis on met sous la lumière solaire pendant 4heures. La réaction de photolyse commence, l'analyse de ces échantillons s'effectuera toujours par HPLC.

IV-4-2. Procédé de photo-catalyse :

a)-le choix d'un semi-conducteur :

Une tentative d'évaluation de l'effet de semi-conducteur, sur la photo catalyse des antibiotiques a été réalisée, pour l'amoxicilline, dans un intervalle de concentrations du catalyseur (ZnO, CuO) allant de 25ppm à 200 ppm .Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les cristallisoirs de capacité égale à 300 ml. Les mélanges sont exposés sous une lumière solaire pendant 4 heures. La dégradation photo-catalytique commence. Les échantillons sont filtrés sur des microfiltres (type Millipore) (0.45µm) et analysés par HPLC.

b)-optimisation de la concentration initiale (amoxicilline) :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les cristallisoirs de capacité égale à 300 ml, contenant des différentes concentrations de solution d'amoxicilline de (100ppm, 75ppm ,50ppm, 25ppm, 12.5ppm) préparées à partir d'une solution mère (100 ppm d'amoxicilline dans 500 ml d'eau distillée), et on fixe la concentration de semi-conducteur (25 ppm de ZnO). Les mélanges sont exposés sous une lumière solaire pendant 4 heures. La dégradation photo-catalytique commence. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés sur des microfiltres (type Millipore) (0.45µm) et analysés par HPLC.

c)-optimisation de la concentration de ZnO :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les cristallisoirs de capacité égale à 300 ml, contenant des mélanges préparées à partir d'une solution mère (50 ppm d'amoxicilline dans 500 ml d'eau distillée) et différentes concentration (25ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm) de semi-conducteur. Les mélanges sont exposés sous une lumière solaire pendant 4 heures. La dégradation photo-catalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés sur des microfiltres (type Millipore) (0.45 µm) et analysés par HPLC.

d)-optimisation de pH :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les cristallisoirs de capacité égale à 300 ml, contenant des mélanges préparées à partir d'une solution mère (50 ppm d'amoxicilline dans 500 ml d'eau distillée), et 25 ppm de semi-conducteur (ZnO). En ajustant les solutions aux valeurs de pH différents (3 à 11) par H_2SO_4 (1N) et NaOH (1N). Les mélanges sont placés sous une lumière solaire pendant 4 heures. La dégradation photo-catalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont filtrés sur des microfiltres (type Millipore) (0.45 µm) et analysés par HPLC.

IV-4-3.Procédé d'adsorption :

a)-optimisation de pH :

L'étude d'adsorption d'amoxicilline à été menée dans des erlenmeyers de 250 ml.

Une solution mère de 50 ppm d'amoxicilline préparée dans une fiole de 500 ml et on met respectivement dans des erlenmeyers de concentration 25ppm de semi-conducteur sous forme de poudre en présence de 50 ml de solution mère, en ajustant les solutions aux valeurs de pH différents (3 à 11) par H_2SO_4 (1N) et NaOH (1N). Les mélanges (solution mère, semi-conducteur) sont posés 21 heurs et une fois 2 heures dans le noir et après sont placés sur une plaque d'agitation magnétique pendant 4 heures avec une rotation de 200 RPM.

Le processus d'adsorption démarre, Les échantillons sont prélevés et filtrés à travers des filtres de type millipores, de diamètre égal à 0.45 μm ; ensuite, les filtrats recueillies dans des petits flacons en verre fumé (pour éviter le contact avec la lumière du jour), sont analysés par HPLC grâce à un HPLC de type SHIMADZU modèle LC-10A VP UV Vis detector.

IV-4-4.protocole de point de zéro charge (pzc) :

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans les fioles de capacité égale à

50 ml, contenant d'une solution de Kcl (1 M), et 25 ppm de semi-conducteur de ZnO. En ajustant les solutions aux valeurs de pH différents (3 à 12) par H_2SO_4 (1N) et NaOH (1N).). Les mélanges (solution Kcl, semi-conducteur) sont placés sur une plaque d'agitation magnétique pendant 48 heures avec une rotation de 200 RPM.

A la fin de l'expérience on mesure les valeurs de pH pour chaque solution, et on fait le tracé de l'évolution de pH initial en fonction de pH final.

V-1.RESULTATS :

V-1-1.Paramètres expérimentaux :

Afin de déterminer certains paramètres expérimentaux, l'étude de l'adsorption de l'amoxicilline a été réalisée.

V-1-2. Détermination de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage permet de relier l'aire sous la courbe obtenue par HPLC à la concentration en amoxicilline dans le réacteur lors de la photo catalyse. Cette courbe est présentée en figure V-1**,** elle est obtenue par une dilution de solution mère de 50 ppm d'amoxicilline (50ppm, 40ppm, 30ppm, 20ppm, 10ppm, 1ppm, 0.2ppm) Le tableau V-1 représente la concentration de chaque solution en fonction de surface de pic obtenus par une analyse chromatographique.

Tableau V -1 : Différentes concentration d'amoxicilline en fonction de surface.

Concentration ppm	Surface de pic
50	1420489
	1463159
40	1137711
	1136066
30	862042
	862411
20	586106
	586892
10	307282
	307590
1	56689
	56765
0.2	36479
	36787

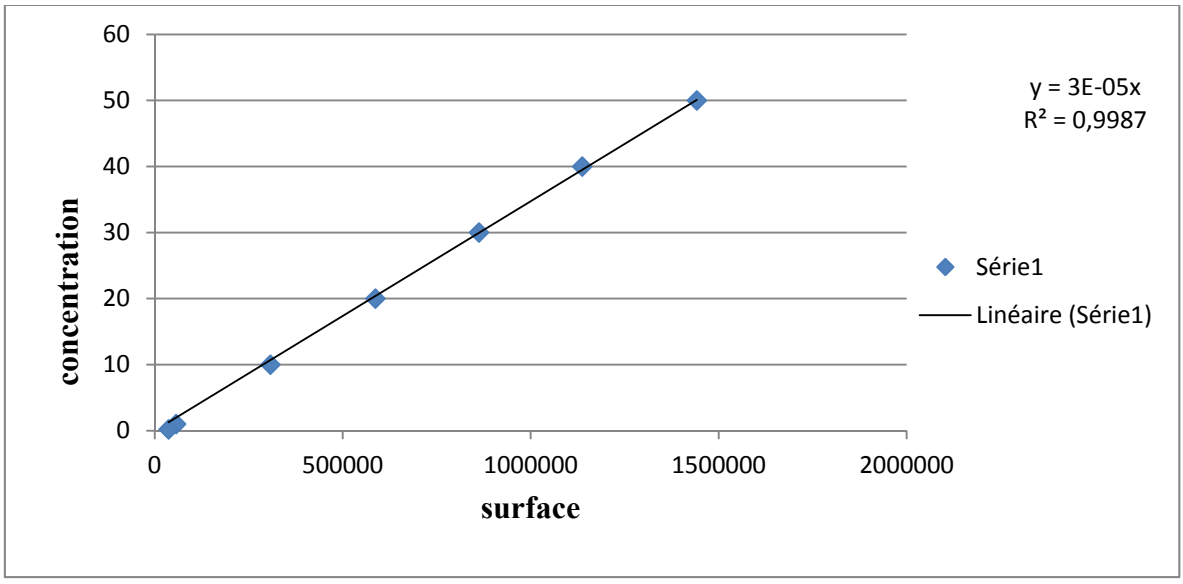


Figure V-1 : Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline.

V-1-3.Etude de la photo catalyse :

Le procédé photo catalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de l'intensité de la source lumineuse (longueur d'onde de la source lumineuse) et du type de semi-conducteur (Gap) le pH, le temps de réaction (durée d'exposition au soleil), la température et la vitesse d'agitation

V-1-3-1.Influence du type de catalyseur :

Afin de comparer l'efficacité de la dégradation de l'amoxicilline pour les différents catalyseurs étudiés, des expériences dans des conditions identiques ont été réalisées pour chaque catalyseur.

A) ZnO :

Tableau V-2 : Influence de ZnO sur le taux de dégradation.

	Surface de pic	Taux de dégradation %
Solution 01 Témoin (50ppm)	664543	
25 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	44486	93.30%
50 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	10518	98.41%
100 ppm de ZnO +50 ml S1(Témoin)	41147	93.88%
150 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	11685	98.24%
150 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	22492	96.61%
50 ml de S1 (photolyse)	499404	24.85%

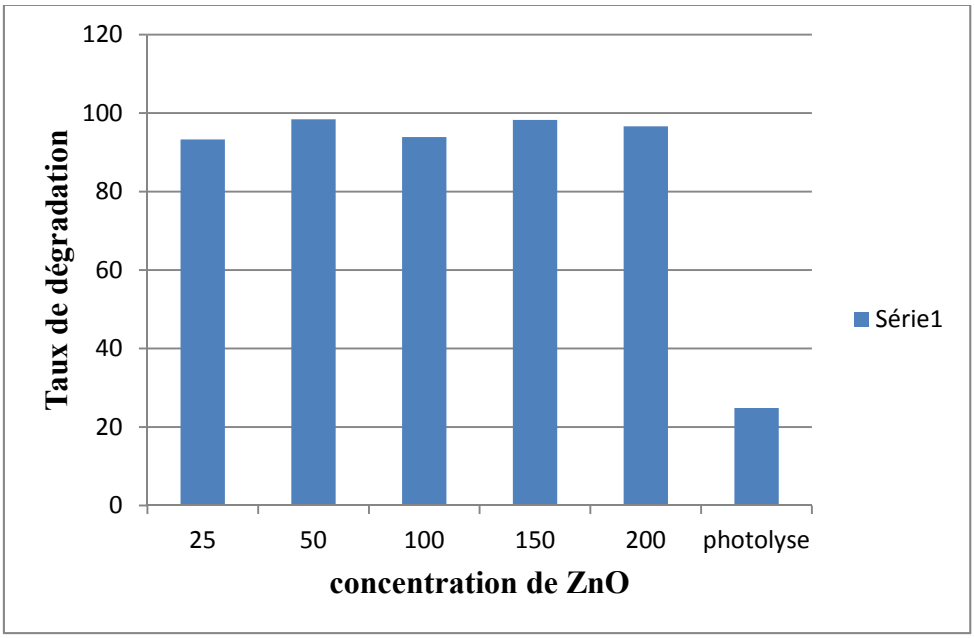


Figure V-2 : Influence de ZnO sur le taux de dégradation.

B) CuO :

Tableau V-3: Influence de CuO sur le taux de dégradation.

	Surface de pic	Taux de dégradation %
Solution 01 Témoin (50ppm)	664543	
25 ppm de CuO +50 ml S1 (Témoin)	356545	46.34%
50 ppm de CuO +50 ml S1 (Témoin)	122361	81.58%
100 ppm de CuO +50 ml S1 (Témoin)	24595	96.29%
150 ppm de CuO +50 ml S1 (Témoin)	26528	96%
200 ppm de CuO +50 ml S1 (Témoin)	25986	96.08%
50 ml de S1 (photolyse)	267152	59.79%

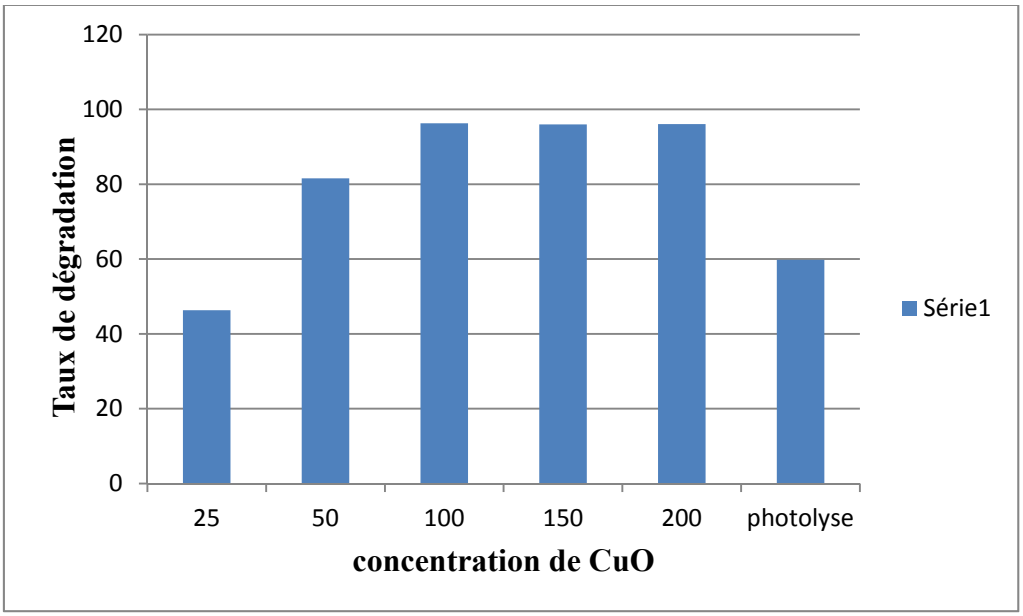


Figure V-3: Influence de CuO sur le taux de dégradation.

Les figures représentent la dégradation d'une solution de 50 ppm d'amoxicilline pour chaque catalyseur. L'activité catalytique du ZnO est beaucoup plus importante que celles de CuO. Il est important de remarquer que selon le type de catalyseur, la différence d'efficacité varie selon la concentration de la solution.

V-1-3-2.Influence de la concentration du catalyseur sur le taux de dégradation :

L'effet de l'augmentation de la quantité de semi-conducteur, sur la dégradation des antibiotiques, a été réalisé, pour l'amoxicilline, dans un intervalle de concentrations du catalyseur (ZnO) allant de 25ppm à 200 ppm.

Tableau V-4 : Influence de la concentration du catalyseur sur le taux de dégradation.

	Surface de pic	Taux de dégradation %
Solution 01 Témoin (50ppm)	664543	
25 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	44486	93.30%
50 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	10518	98.41%
100 ppm de ZnO +50 ml S1(Témoin)	41147	93.88%
150 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	11685	98.24%
150 ppm de ZnO +50 ml S1 (Témoin)	22492	96.61%
50 ml de S1 (photolyse)	499404	24.85%

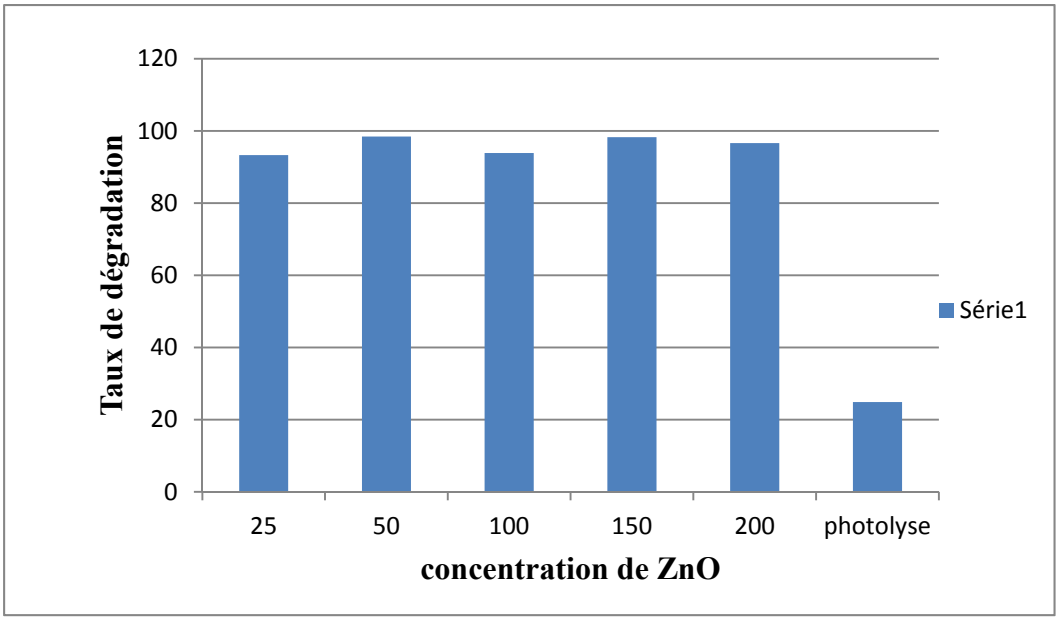


Figure V-4 : Influence de la concentration du catalyseur sur le taux de dégradation.

Il est clair à partir de la figure V-4 que le taux de dégradation d'amoxicilline augmente avec une augmentation de la concentration de catalyseur. Est due à une augmentation du nombre de sites actifs sur ZnO disponibles pour la réaction, ce qui à son tour augmente la vitesse de formation de radicaux.

Nous avons choisi la concentration la plus faible pour un intérêt économique puisque pratiquement nous avons obtenu le même taux de dégradation et aussi on a la valeur de turbidité de ZnO a 25 ppm égale 77 par contre les autres concentrations ils sont plus élèves (la présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement solaire c'est pourquoi nous avons choisi la concentration la plus faible).

Tableau V-5 : les valeurs de turbidité de ZnO.

Les concentrations de semi-conducteurs (ZnO) ppm	La turbidité
25ppm de ZnO +50ppm d'amoxicilline	**77**
50ppm de ZnO+50ppm d'amoxicilline	**256**
100ppm de ZnO+50ppm d'amoxicilline	**382**
150ppm de ZnO+50ppm d'amoxicilline	**595**
200ppm de ZnO+50ppm d'amoxicilline	**1032**

V-1-3-3.Influence de la concentration d'amoxicilline :

Pour étudier l'influence de la concentration initiale, l'étude de l'activité catalytique a été effectuée en faisant varier la concentration de la solution d'amoxicilline de (100 ppm ,75 ppm, 50 ppm, 25ppm, 12.5ppm) Ces concentrations sont plus élevées que celles retrouvées dans le milieu aquatique car la limitation de détection de l'HPLC ne permet pas de travailler à des concentrations de l'ordre du microgramme par litre. Le tableau V-6 et la figure V-5 représente les résultats obtenu avec le ZnO.

Tableau V-6 : Influence de la concentration d'amoxicilline sur le taux de dégradation.

	Surface de pic	**Taux de dégradation %**
Témoin 100ppm	1381715	
S1 (12.5 ppm d'amoxicilline + 25ppm de ZnO)	66203	95.20%
S2(25ppm d'amoxicilline + 25ppm de ZnO)	130577	90.54%
S3(50ppm d'amoxicilline + 25ppm de ZnO)	177295	87.16%
S4(75ppm d'amoxicilline + 25ppm de ZnO)	320051	76.83%
S5(100ppm d'amoxicilline + 25ppm de ZnO)	779441	43.58%
S6(100ppm photolyse)	856693	37.99%

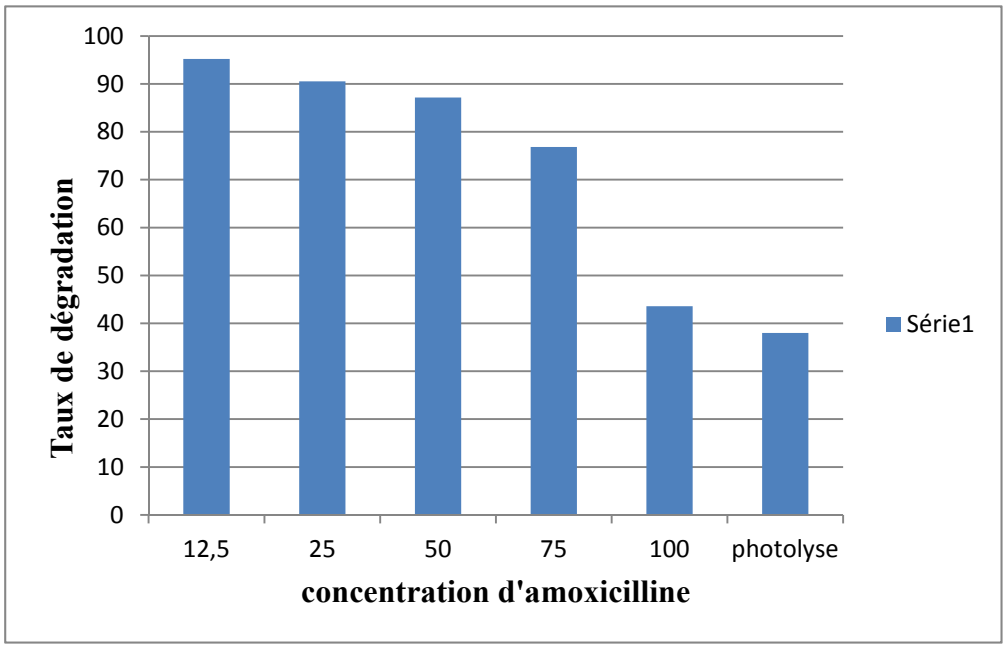


Figure V-5 : Influence de la concentration d'amoxicilline sur le taux de dégradation.

Les résultats montrent que la concentration est un facteur qui influence l'activité catalytique. Plus la concentration de la solution initiale est faible, plus la dégradation va être importante .
A faible concentration la surface du catalyseur n'est pas complètement saturée par les molécules d'antibiotiques, la dégradation est quasi totale. La surface est alors mieux activée par les photons car lorsque la surface est saturée les photons pénètrent moins bien jusqu'au catalyseur.

V-1-3-4. Influence du pH :

L'effet du pH sur la dégradation photo catalytique des antibiotiques a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 3 et 11. Le pH a été ajusté par l'ajout d'une solution de la soude (NaOH) pour les pHs basiques et une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour les pHs acides.et en même temps on a étudié l'influence de temps de contact entre le semi conducteur et la solution d'amoxicilline en absence de lumière (Dark absorption)

Photo-catalyse de ZnO après 2h d'adsorption :

Tableau V-7 : Influence du pH sur le taux de dégradation après 2h.

Photo-catalyse	Surface de pic	Taux de dégradation %
Solution 01 Témoin (50ppm)	1888427	
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=11	1326395	29,67%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=09	1594839	14,88%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=07	1677916	11,14%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=05	1666414	11,75%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=03	1568794	16,92%
50 ml de S1 (photolyse)	1787992	05,31%

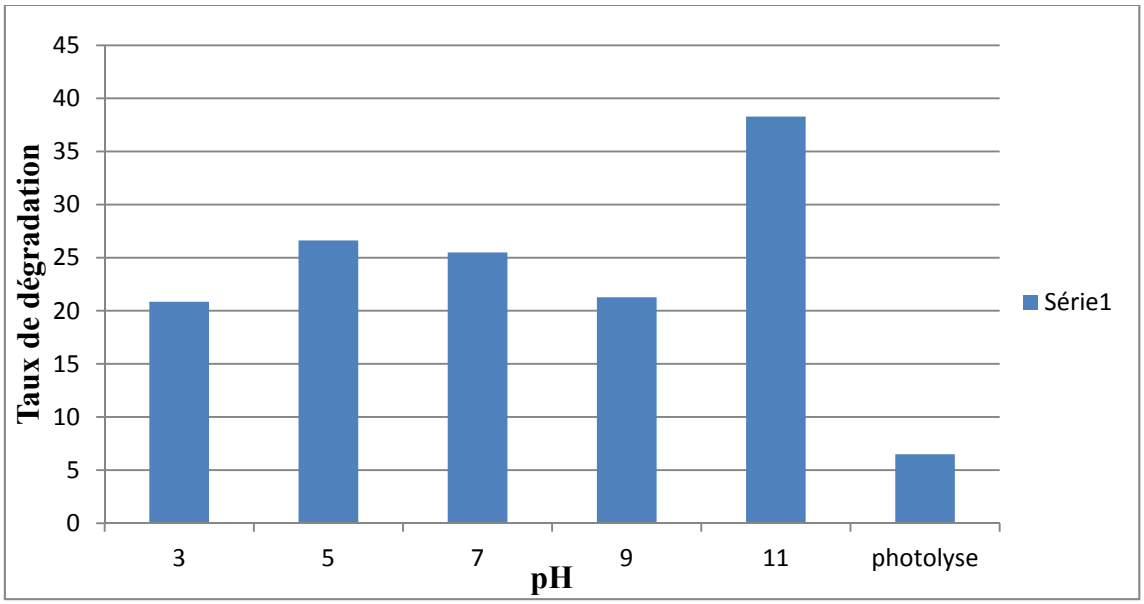


Figure V-6 : Influence du pH sur le taux de dégradation après 2h.

Photo-catalyse de ZnO après 21h d'adsorption :

Tableau V-8: Influence du pH sur le taux de dégradation après 21 h.

Photo catalyse	Surface de pic	Taux de dégradation%
Solution 01 Témoin (50ppm)	698846	
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=11	431324	38,28%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=09	550152	21,27%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=07	520617	25,50%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=05	512771	26,62%
25ppm de ZnO +50 ml S1 pH=03	553129	20,85%
50 ml de S1 (photolyse)	653456	06,49%

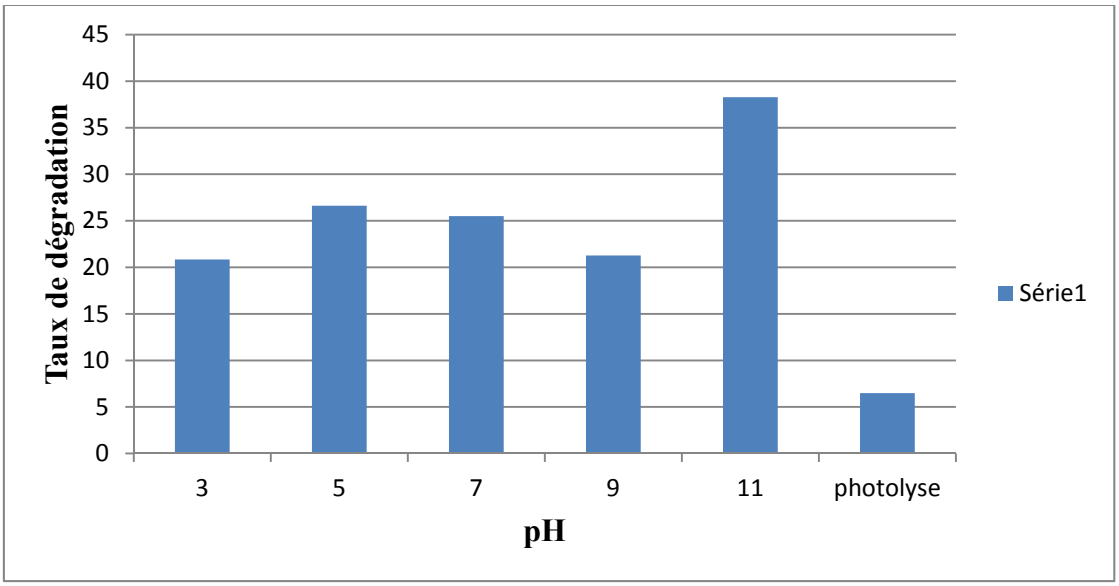


Figure V-7 : Influence du pH sur le taux de dégradation après 21h.

On observe que Le taux de dégradation d'amoxicilline est maximal à un pH basique et comme la molécule d'amoxicilline a un groupe acide, il y a alors augmentation de l'attraction des molécules avec la surface ce qui favorise la dégradation. . Les tendances observées sont bien corrélées avec les interactions électrostatiques entre le substrat et la surface de photo catalyseur, en fonction du pH de la suspension. Ce phénomène a été causé par les propriétés de surface de la photo catalyseur. Le point de charge nulle (pH pzc) de ZnO est d'environ pH 8,60. Au-dessus de cette valeur de pH, les surfaces des particules de ZnO sont chargées négativement, tandis qu'en dessous de cette valeur de pH, ils sont chargés positivement. L'amoxicilline comportant des charges négatives peuvent être adsorbées sur les surfaces des particules de ZnO facilement en dessous de son pH_{pzc}, et sont repoussées à partir de la surface de photo catalyseur chargé négativement à un pH au-dessus de pH p_{zc} de ZnO.

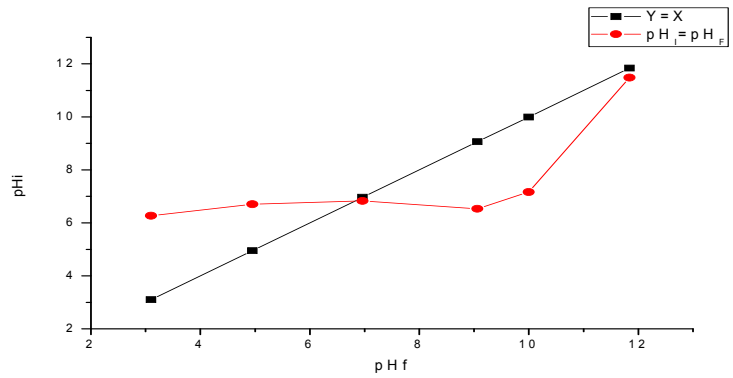


Figure V-8: Point zéro charge de la poudre de ZnO.

V-1-4.Etude de l'adsorption :

En catalyse hétérogène, le premier processus est l'adsorption des molécules sur les sites libres du catalyseur. L'étude de l'adsorption a été réalisée à différentes concentrations de semi – conducteur.

Le taux d'adsorption est donné par la relation suivante :

$$T(\%)=\frac{C0-C}{C0} *100$$

Avec : T : taux d'adsorption %.

C_0 : concentration initiale en mg/l.

C : concentration à l'équilibre en mg/l.

V-1-4-1.Influence du pH :

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (3 à 11), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par H_2SO_4(1N) et NaOH (1N), L'évolution des taux d'adsorption après 30 minutes , reportés sur le tableau V-9 et la figure V-9, en fonction du pH initial de la solution aqueuse d'antibiotique, indique que ce dernier joue un rôle important sur la capacité d'adsorption des antibiotiques.

Tableau V -9 : Influence du pH sur le taux d'adsorption.

	Surface de pic	**Taux d'adsorption %**
Témoin 50ppm	664543	
S1 (50ppm d'amoxicilline +25ppm de ZnO a pH=3)	547693	17.58%
S2 (50ppm d'amoxicilline +25ppm de ZnO apH=5)	753764	13.42%
S3 (50ppm d'amoxicilline +25ppm de ZnO apH=7)	656744	1.173%
S4 (50ppm d'amoxicilline +25ppm de ZnO apH=9)	661791	0.41%
S5 (50ppm d'amoxicilline +25ppm de ZnO aPH=11)	629645	5.25%

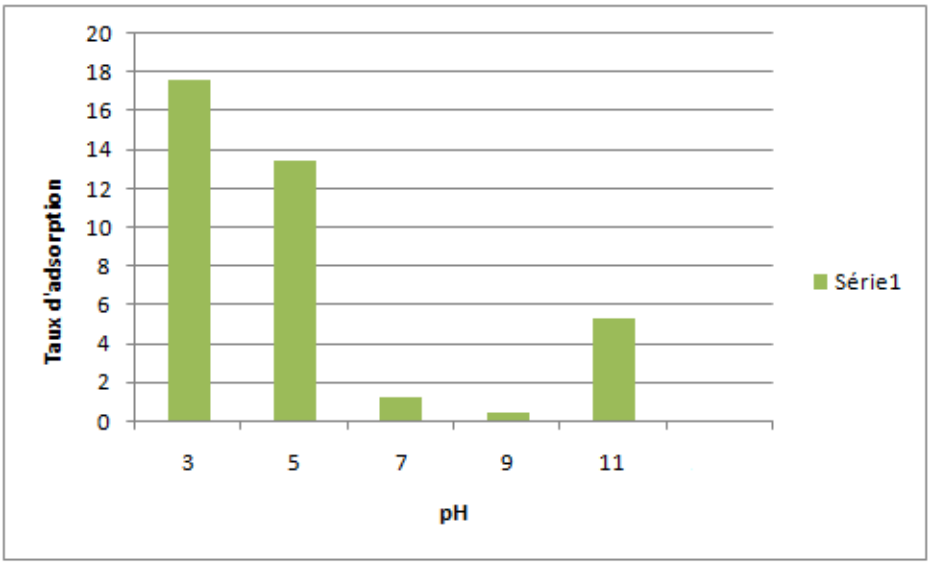


Figure V-9 : Influence du pH sur le taux d'adsorption.

Etant donné que, l'adsorption des antibiotiques est un phénomène se déroulant à la surface du Semi-conducteur, il est établit par conséquent, que l'effet du pH est directement corrélé avec l'état électrique de la surface du semi-conducteur : en présence d'eau, les particules de ZnO sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons .Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photo catalytique.

V-2 conclusion :

A partir des résultats expérimentaux obtenus, la dégradation de l'amoxicilline est presque totale pour des concentrations initiales faibles. L'influence du pH est à prendre en compte, sa variation entraine une modification de la dégradation et la formation d'intermédiaires qui pourraient éventuellement être toxiques. Cette étude nécessite une suite qui nous permettre d'évaluer la toxicité des produits intermédiaires (produits de dégradation)

Conclusion générale

L'ensemble des expériences menées ont permis de mettre en évidence l'efficacité de la photo catalyse pour la dégradation de certaines molécules d'antibiotiques.

Les expériences sur la dégradation de l'amoxicilline montrent que les paramètres de la photo catalyse ont une grande importance. A forte concentration, la dégradation est moins efficace, ce qui est dû à la saturation de la surface du catalyseur, un des facteurs importants résidant dans la nature du catalyseur. On constate pour l'ensemble des expériences réaliséesque l'oxyde de zinc est plus efficace que l'oxyde de cuivre dans le rayonnement solaire.

La dégradation de l'amoxicilline est presque totale pour des concentrations initiales faibles. L'influence du pH est à prendre en compte, sa variation entraine une modification de la dégradation.

A partir des résultats de cette étude, on conclut sur l'efficacité de la photo catalyse pour la dégradation des antibiotiques étudiés. Ce procédé est déjà utilisé pour l'élimination et pour le traitement des rejets d'eau contenant des colorants. Il est encore plus efficace lorsqu'il est associé à d'autres procédés de traitement des eaux (exemple photo catalyse associé avec l'adsorption et photo catalyse associé à des procèdes biologiques) car plus actif pour le traitement de polluants à faible concentration.

Les effluents n'étant pas composés d'eau distillée, mais d'eau contenant beaucoup d'éléments comme des minéraux, des substances végétales et diverses substances médicamenteuses pouvant interagir entre elles, il serait intéressant d'étudier la photo catalyse de l'amoxicilline non pure ainsi que la formation des intermédiaires réactionnels. L'étude de l'influence de ces paramètres sur la photo catalyse des molécules d'antibiotiques serait une suite et un complément enrichissant à ce travail .c.-à-d l'application de cette technique sur des échantillons réels.

Ce travail montre l'impact des résidus médicamenteux sur l'environnement et l'importance des moyens à mettre en œuvre pour éliminer les molécules médicamenteuses présentes dans l'eau. La présence de traces de médicaments dans l'eau potable doit faire réagir l'ensemble des personnes intervenant dans le cycle d'un médicament.

Dans l'objectif d'industrialiser ce procédé pour l'élimination des molécules d'antibiotiques, des études de conception d'un réacteur industriel, en conditions réelles, sont envisageables.

La détermination des paramètres cinétiques de chaque molécule permet le dimensionnement et la réalisation d'un réacteur.

Nous retenons a la fin de ce travail de dire que malheureusement et par faute de moyens nous n'avons pas pu acheminer notre projet jusqu' a son fin.Nous souhaitons et de tout cœur qu'un si jour quelqu'un peut terminer ce que nous avons commencé.

[1] : Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzy, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C., Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere, 36 (1998), 357-393.

[2]: Jørgensen, S. E., Halling- Sørensen, B., Drugs in the environment. Chemosphere, 40 (2000), 691-699.

[3]: Weigel, S., Kuhlmann, J. Huhnerfuss, H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. The Science of the Total Environment, 295 (2002), 131-141.

[4]: Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N., Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends in Biotechnology, 23 (2005), 163-167. Aquatic environmental assessment of the top 25 english prescription pharmaceuticals. Water Research, 36 (2002), 5013-5022.

[5]: Daughton, C. G., Ternes, T. A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment Agents of subtle change?. Environmental Health Perspectives, 107 (1999), 907-938.

[6]: Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet, 355(2000), 1789-1790.

[7]: Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. Toxicology Letters, 131 (2002), 5-17.

[8] : Richardson, M. L., Bowron, J. M., The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Journal of Pharmacy & Pharmacology, 37 (1985), 1-12.

[9]: Gartiser, St., Brinkler, L., Erbe, T., Kümmerer, K., Willmund, R., Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. Acta hydrochimica et
Hydrobiologica, 24 (1996), 90-97.

[10]: Kümmerer, K., Meyer, M., Steger-Hartmann, T., Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. Water Research, 31 (1997), 2705-2710. Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate and risks. Springer, Berlin, Germany, 2001.

[11]: Sprehe, M., Geiben, S. U., Vogelpohl, A., Treat of AOX-containing wastewater from hospital-Degradation of iodized X-ray contrast medium. Korrespondez Abwasser, 46 (1999), 548-558.

[12]: Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Sayler, G. S., Miller, R. V., Transduction of linked chromosomal genes between pseudomonas aeruginosa strains during incubation in situ a freshwater habitat. Applied and Environmental Microbiology, 56 (1990), 140-145.

[13]: Cohen, M. L., Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobialera. Science, 257 (1992), 1050-1055.

[14] : Boxall, A. B., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., Tolls, J., The sorption of asulphonamide antibiotic in soil systems. Toxicology Letters, 131 (2002), 19-28.

[15]: http://chimieounaturel.e-monsite.com /pages/I-histoire –du –medicament.html.

[16] : docteurclic.com/traitement/classification-grandes-familles-de-medicaments.aspx.

[17] : INSERM. La résistance aux antibiotiques [en ligne]. Disponible sur http://www.inserm.fr/thematiques/microbiologie-et-maladies-infectieuses/dossiers-d-information/la-resistance-aux-antibiotiques (consulté le 23/07/2013)

[18] : Yala, D., Merad, A. S., Mohamedi, D., Ouar Korich, M.N., Classification et mode d'action des antibiotiques. Médecine du Maghreb, 2001, n°91.

[19] : Berogne Bérézin et Dellamonica. Antibiotique en pratique clinique, 2e édition. 1995, ISBN 2-225-85691-5.

[20] : vidal 2013.

[21]: Florence, A. T., Attwood, D., Physicochemical principles of pharmacy, 4th edition, (ISBN: 0 85369 608X), pharmaceutical press 2006. Chapter 3: Physicochemical properties of drugs in solution.

[22] : AFSSA. Hiérarchisation des résidus de médicaments d'intérêt pour l'analyse des ressources et des eaux traitées [en ligne]. Décembre 2008. Disponible sur http://www.anses.fr/Documents/EAUX-Ra-MedicamentsEaux.pdf (consulté le 8 février 2013).

[23] : Petersen A., Andersen J. S., Kaewmak T., Somsiri T., Dalsgaard A. Impact of Integrated Fish Farming on Antimicrobial Resistance in a Pond Environment. Appl. Environ. Microbiol.. 12 janvier 2002. Vol. 68, n°12, p. 6036-6042.

[24] : Piddock, L. J. V., Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy? Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 38 (1996), 1-3.

[25]: Van den Bogaard, A, E., Jensen, L. B., Stobberingh, E.E., Vancomycin-resistant enterococci in turkeys and farmers. New England Journal of Medicine, 337 (1997), 1558-1559.

[26] : Grave, K., Markestad, A., Bangen, M., Comparison in prescribing patterns of antibacterial drugs in salmonid farming in Norway during the periods 1980-1988 and 1989-1994. Journal of Veterinary Pharmacology & Therapeutics, 19 (1996), 184-191.

[28]: Alderman, D. J., Hastings, T. S., Antibiotic use in aquaculture: development of antibiotic resistance-potential for consumer health risks. International Journal of Food Science Technology, 33 (1998), 139-155.

[29]: Mc Dermott, P. F., Zhao, S., Wagner, D. D., Simjee, S., Walker, R. D., White, D. G., The food safety perspective of antibiotic resistance. Animal Biotechnology, 13 (2002), 71-84.

[30]: Greenless, K. J., Animal drug human food safety toxicology and antimicrobial resistance - the square peg. International Journal of Toxicology, 22 (2003), 131-134.

[31]: Cabello, F. C., Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environmental Microbiology, 8 (2006), 1137-1144.

[32]: Salyers, A. A., Gupta, A., Wang, Y., Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes. Trends Microbiology, 12 (2004), 412-316.

[33]: Moubarek, C., Bourgeois, N., Doucet-Populaire, F., L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine. Environnement, Risques et Santé, 2
(2003), 97-104.

[34] : Smith, K. E, Besser, J. M., Hedberg, C. W., Leano, F. T., Bender, J. B., Wicklund J. H., Quinolone-resistant campylobacter jejuni infections in Minnesota, 1992-1998. New England Journal of Medicine, 340 (1999), 1525-1532.

[35]: Markestad, A., Grave, K., Reduction of antibacterial drug use in Norwegian fish farming due to vaccination. Fish Vaccinol, 90 (1997), 365-369.

[36]: Lillehaug, A., Lunestad, B. T., Grave, K., Epidemiology of bacterial diseases in Norwegian aquaculture- a description based on antibiotic prescription data for the ten-year period 1991 to 2000. Disease of Aquatic Organisms, 13 (2003), 71-84.

[37]: Cabello, F. C., Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing
problem for human and animal health and for the environment. Environmental Microbiology,
8 (2006), 1137-1144.

[38] : Goldburg, R., Naylor, R., Future seascapes, fishing and fish farming. Frontiers in Ecology and the Environment, 3 (2005), 21-28.

[39] : Sørum, H., Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin, Aarestrup F. M (ed), Washington DC, USA. American Society for Microbiology Press, 2006, pp213-238.

[40]: Hansen, P. K, Lunestad, B. T, Suelsen, O. B., Effects of oxytetracycline , oxolinic acid and flumequine on bacteria in an artificial fish farm sediment. Canadian Journal of Microbiology, 39 (1992), 1307-1312.

[41]: Samuelsen, O. B., Lunestad, B.T., Ervik, A., Fjeldes, S., Stability of antibacterial agents in an artificial marine aquaculture sediment studied under laboratory conditions. Aquaculture, 126 (1994), 283-290.

[42]: Edelahi M. C, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ;Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[43] : Swamy.J "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", thèse doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).

[44] : Bizani E., Fytianos K., Poulios I, Tsiridis V. ,"Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, 85–94,(2006).

[45]: Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[46] : Crini G., Badot P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté. 2007. 360 p. ISBN : 9782848671970.

[47] : Crini G., Badot P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.2008.

[48] : Incinération de déchets spéciaux incinération d'eaux usées incinération de boues d'épuration.

[49] : Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. J., Ross, A. B., Reactivity of HO_2/O_2 radicals in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry, 14 (1985), 1041-1100.

[50] : T.J. Mason, J.P Lorimer, Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing, Wiley VCH Herlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2002.

[51] : W.R. Haag and C.C.Davld Yao Environ. Sci. Technol. 26(1992) 1005-1013.

[52] : P .Patnaik. New York : Wiley, 1999, p. 835-865.

[53]: M.Padjama, C.Madison. J. Phys. Org. Chem. 12 (1999) 221-226.

[54]: A. Gaid, Traitement des eaux usées résiduaires, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2, 2008.

[55] : Andreozzi, R., Marotta, R., Praéxus, N. A., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. Chemosphere, 50 (2003), 1319-1330.

[56]: R.Hernandez , M.Zappi , J.Colucci , R. Jones Journal of Hazardous Materials 92 (2002).

[57]: Chergui S., Bouafia et Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen pp.163 – 170, 2007. Cunningham J., Catalysis Today, volume 53, pp 145-158, 1999.

[58] : Wan, B. H., Wong, K. M., Mok, C. Y., Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. Journal of Agrical & Food Chemistry, 42 (1994), 2625-2630.

[59] : Kochany, J., Maguire, R. J., Sunlight photodegradation of metalochlor in water. Journal of Agricol Food & Chemistry, 42 (1994), 406-412.

[60]: Sun, Y., Piganatello, J. J. ,Evidence for a surface dual hole radical mechanism in the TiO2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Environmental Sciences & Technology, 29 (1995), 2065-2072.

[61]: Oturan, M. A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J., Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Environemental Sciences & Technologies, 34 (2000), 3474-3479.

[62]: Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Comninellis, C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. Electrochimical Acta,
49 (2004), 4487-4496.

[63]: Laurent J., traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques, Thèse de doctorat, lausanne, EPFL, 1992.

[64] : Huchon R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports«médias »: application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, pp 235, 2006.

[65] : optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.

[66]: Huchon R, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposes sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard –Lyon, (2006).

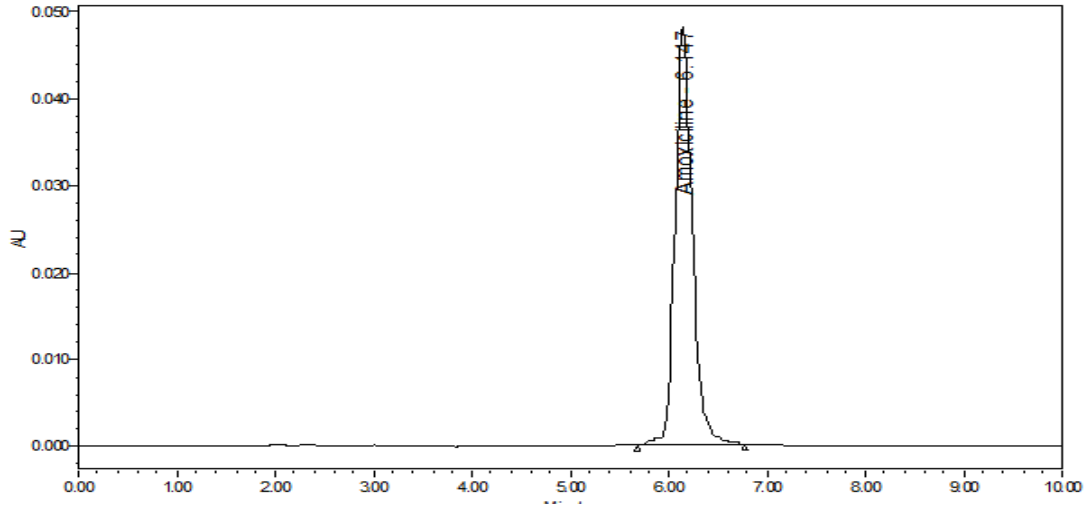
[67]: Yang L.P., Liu Z.Y., "Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy", Energy Conversion and Management **48,** 882–889, (2007).

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

[69] : 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).

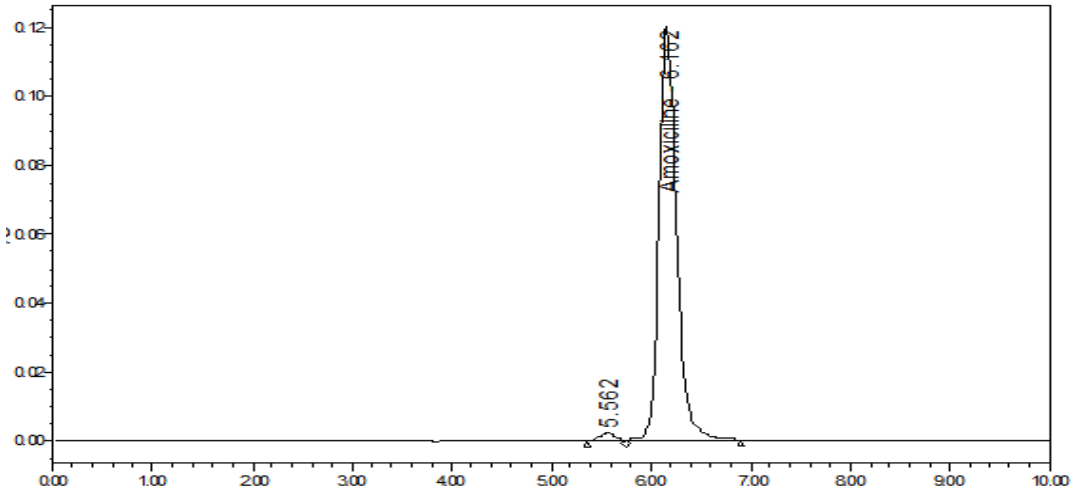
[70] : icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435.

Amoxicilline à 20ppm



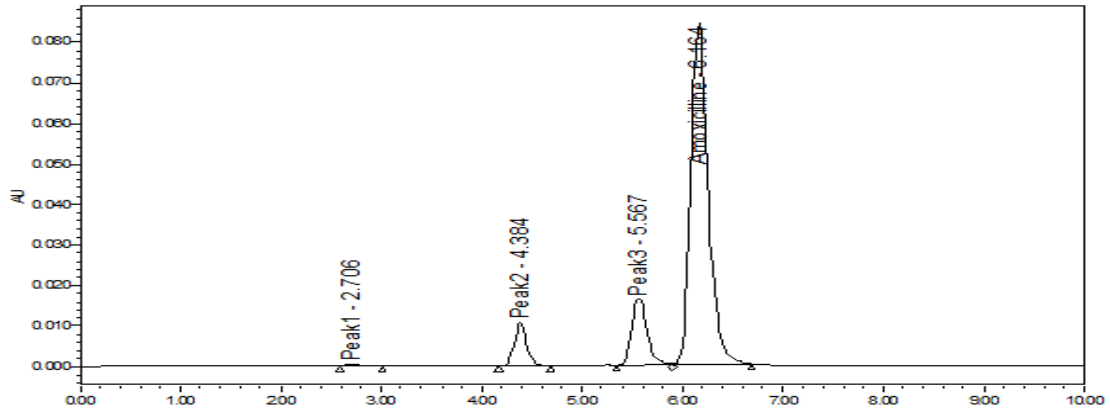
	Peak Name	RT	Area	% Area	Height
1	Amoxiciline	6.147	586106	100.00	48033

Amoxicilline à 50ppm

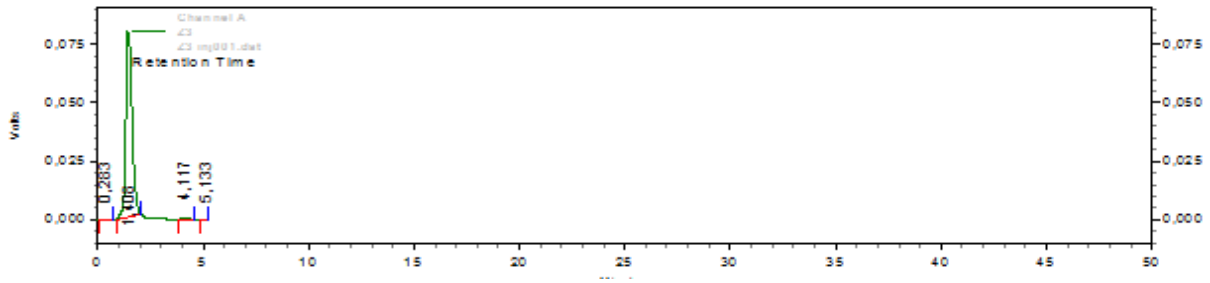


	Peak Name	RT	Area	% Area	Height
1		5.562	21017	1.42	2093
2	Amoxiciline	6.162	1463159	98.58	120173

ANNEXE



	PeakName	RT	Area	% Area	Height
1	Peak1	2.706	4372	0.34	596
2	Peak2	4.384	94365	7.35	10796
3	Peak3	5.567	175003	13.63	16324
4	Amoxicilline	6.164	1010584	78.69	84096



Detector A (230nm)

Pk #	Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
1	0,283	1254	0,074	65	0,081
2	1,408	1677916	99,221	79900	99,086
3	4,117	11702	0,692	657	0,815
4	5,133	218	0,013	15	0,019
Totals		1691090	100,000	80637	100,000