REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES-MEDEA

Faculté de Technologies

Département de génie des procédés et de l'environnement

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des procédées de l'Environnement

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention de Diplôme de master en Génie des procédées de l'Environnement

Thème

Dégradation d'un polluant pharmaceutique par les procédés d'oxydation avancée

Réalisé par :

-Mlle BOUMEZIOUD Nawel

-Mlle MESSILI Bochra

Encadreur :

Dr. BELAISSA Yahia

Dr. HENTABLI Mohamed

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

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

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

Nous tenant à exprimer nos plus vifs remerciements à tous les ingénieurs de laboratoire à groupe saidal M. Hentabli, M.chaaban Nous remercions également tous les ingénieurs de laboratoire qui nous ont aidés particulièrement Melle Meriem, Melle Lamia, pour son aide Nos remerciements fidèles et reconnaissants rejoignent tous ceux qui de près ou de loin, en répondant volontiers à nos questions, voir nos tracasseries nous ont aidés à l'élaboration de ce document.

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

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents **Zineb** *et* **Azzedine** *pour leurs dévouements, leurs amours, sacrifices te leurs encouragements. Profonde affection et tendresse,*

Ames chères sœurs : Anissa, Fatiha, Amina, Munira, Chahinez

A mes chers neveux : Amir, Aryem, Akram, Noufel, Aymen et Emad.

A ma belle-famille ; ma grande mère, mes oncles et mes tantes Et tous la famille de **BOUMEZIOUD** *et* **MEZIOUD.**

A mes chers amis ; Radia et Amina Et mes cousines Djamila et Nesrine.

A tous mes camarades d'études de département de génie de procédés surtout ma binôme Bouchra.

A tous mes enseignants,

A tous ceux qui m'aiment de près ou de loin.

NAWEL

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents ***Nacer*** *et* ***Messaouda*** *et* ***Fatiha*** *pour leurs dévouements, leurs amours, sacrifices te leurs encouragements.*

Profonde affection et tendresse,

Ames chères sœurs : Nesrine, Sara, baraa,

Et mes chers frères : Ismail, Ishak.

A mon cher mari : Ouzdad Et tous la famille de ***HAOUAT.***

A mes chers neveux : Abd el raouf. Rahaf et Ghayth.

A ma belle-famille ; mes oncles et mes tantes et tous la famille de ***MESSILI*** *et* ***BENCHAREF.***

A mes chers amis : Chaima, Maroua, Malak, Chahira et Nawel.

A tous mes camarades d'études de département de génie de procédés surtout ma binôme Nawel.

A tous mes enseignants,

A tous ceux qui m'aiment de près ou de loin.

BOUCHRA

الملخص

الميثيلين الأزرق هو صبغة كاتيونية تستخدم على نطاق واسع في الطب كمطهر، وأيضا في مجالات أخرى مثل البيولوجيا والكيمياء وصناعة النسيج وما الى ذلك. تعتبر هذه الصبغة من الملوثات البيئية المحتملة لأنه تم العثور على هذه الاثار في الطبيعة بسبب تصريف السوائل من الصناعات النسيجية، والتي يمكن ان يكون لها تأثير مباشر على الكائنات الحية.
يتكون هذا العمل من تحطيم الميثيلين الأزرق من خلال عملية اكسدة متقدمة من خلال تطوير نظام جديد متغاير (برومير الفضة/أكسيد النحاس)، تميز هذا الأخير بعدة تقنيات مثل SEM,DRX, IR و الكيمياء الكهربية(طاقة الفجوة).
تم اجراء الدراسة البارا مترية تحت تأثير عدة عوامل مثل: التركيز الاولي لازرق الميثيلين ودرجة الحموضة و/ او كتلة المحفز، وتم الحصول على أفضل نتيجة بفضل ضوء الشمس الطبيعي بمعدل تحلل بنسبة 85 بالمئة ل 50 مغ من AgBr/CuO أكثر من ثلاث ساعات.

الكلمات المفتاحية: ازرق الميثيلين، عملية الاكسدة المتقدمة، الملوثات الصيدلانية، التحلل.

Résumé :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile…etc. Ce colorant est considéré comme un polluant potentiel de l'environnement car, on a trouvé ces traces dans la nature à cause des rejets fluides des industries du textile, ce qui peut avoir a un impact direct sur les organismes vivants

Ce travail consiste dégrader le bleu de méthylène par un procédé d'oxydation avancée, par l'élaboration d'une nouvelle hétérojonction système de CuO/AgBr, ce dernier a été caractérisé par plusieurs techniques telles qu'IR, DRX MEB et l'électrochimie (Energie de Gap). L'Etude paramétrique est faite sous l'influence de plusieurs facteurs tels que : la concentration initiale de BM, le pH et ~~ou~~ la masse du catalyseur, le meilleur résultat a été obtenu grâce à la lumière naturelle du soleil avec un taux de dégradation de 85 % pour 50 mg de (Agbr/CuO) en un temps de 3 heures.

Mots clés : Bleu de méthylène, procédé d'oxydation avancée POA, polluant pharmaceutique, dégradation, irradiation.

Abstract:

Methylene blue is a cationic dye widely used in medicine as an antiseptic, also in other fields such as biology, chemistry, the textile industry, etc. This dye is considered a potential environmental pollutant because these traces have been found in nature due to fluid discharges from textile industries, which can have a direct impact on living organisms. This work consists in degrading methylene blue by an advanced oxidation process, by developing a new CuO/AgBr heterojunction system, the latter has been characterized by several techniques such as IR, DRX SEM and electrochemistry (Gap energy). The parametric study is made under the influence of several factors such as: the initial concentration of BM, the pH and or the mass of the catalyst, the best result was obtained thanks to natural sunlight with a degradation rate of 85% for 50 mg of (Agbr/CuO) over 3 hours.

Key words: Methylene blue, advanced POA oxidation process, pharmaceutical pollutant, degradation, irradiation.

Liste Des Abréviations et symboles

POA : Procédés d'oxydation Avancée.

COV : composé organiques Volatils.

pH_{PZC} : pH Point de charge nulle.

BM : Bleu de méthylène.

nm : Nanomètre.

pH : Potentiel d'hydrogène.

UV : Ultra – Violet.

λ : Longueur d'onde (nm).

eV : électronvolt.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de Conduction.

ppm : partie par million.

IR : Infrarouge.

SM : solution mère.

OH• : Radicaux hydroxyles.

AgBr : Bromure d’argent.

CuO : Oxyde de Cuivre.

EDTA : Ethylène diamine tétra-acétique**.**

K_2CrO_4 : Dichromate de potassium**.**

Liste des Figures

CHAPITRE I :

Figure (I-1) : Schéma représente le principe de la photo catalyse…….11

Figure (I-2) : Bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant……14

CHAPITRE II :

Figure (II-1) : Bleu de méthylène……..21

Figure (II-2) : Solution de bleu de méthylène……...22

Figure (II-3) : Bromure d'argent……...……23

Figure (II-4) : Oxyde de cuivre……..23

Figure (II-5) : Catalyseur AgBr/CuO…….24

Figure (II-6) : Détermination de point zéro charge…….……...25

Figure (II-7) : Dégradation de bleu de méthylène par l'effet de la concentration……..26

Figure (II-8) : Dégradation de bleu de méthylène par l'effet de pH……27

Figure (II-9) : Cinétique de la dégradation de bleu de méthylène par cycle……..…….28

Figure (II-10) : Photo dégradation de bleu de méthylène (scavenger)….....28

CHAPITRE III :

Figure (III-1) : Spectres infrarouge des échantillons B.M ; CuO ; AgBr ; AgBr/CuO avant et après l'utilisation 30

Figure (III-2) : Détermination de point de zéro charge d'AgBr/CuO……31

Figure (III-3) : Taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de catalyseur(ZnO,CuO,AgBr,AgBr/CuO)……..……32

Figure (III-4) : Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation …..……..…33

Figure (III-5) : Taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 30 mg ;

V = 100 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire)……..…35

Figure (III-6) : Courbes représentent la dégradation de BM par cycle…….36

Figure (III-7) : Taux Dégradation de bleu de méthylène par scavenger…….…….…….37

Liste des Tableaux

CHAPITRE II :

Tableau (II-1) : Produit chimique utilisé……...19

Tableau (II-2) : Propriétés physico-chimique de bleu méthylène…...…….….21

Tableau (II-3) : Caractéristiques de bromure d'argent et d'oxyde de cuivre……23

CHAPITRE III :

Tableau (III-1) : Valeur de PZC…….……...31

Tableau (III-2) : Taux de dégradation de bleu de méthylène par différents catalyseurs…….…..32

Tableau (III-3) : Quantité des catalyseurs et leur absorbance…….....33

Tableau (III-4) : Taux de dégradation selon la variation de PH……34

Tableau (III-5) : Taux d'élimination par photo catalyse de 30 mg d'AgBr/CuO……..35

Tableau (III-6) : taux de dégradation de BM par l'utilisation des scavenger…...…….37

Table Des Matières

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I : Revue Bibliographique

Partie A : Médicaments et environnement ……..……...4

I.1. Introduction ……..……4

I.2.Pollution de l'environnement ……...4

I.2.1. Déférents types de pollution……..……4

I.2.2. Pollution médicamenteuse……...4

I.2.3. Pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques……4

I.2.3.1. L'état des eaux polluées par les produits pharmaceutiques……..…...4

I.2.3.2.Sources de contamination par les produits pharmaceutiques…….……..5

I.3. Résidus médicamenteux……...6

I.3.1. Les polluantes pharmaceutiques……6

I.3.1.1. Bleu de méthylène……...……...….6

I.3.1.2.Les effets de bleu de méthylène…….....6

I.3.1.3.Problèmes du bleu de méthylène sur l'environnement…….……..7

I.4.Technique de traitement de l'environnement……...…7

I.4.1.Filtration…….…8

I.4.2.L'échange d'ions……....8

I.4.3.Coagulation…….……...8

I.4.4. L'adsorption……..8

I.4.4.1.Principaux adsorbants……..……....8

I.5.Traitements des polluants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation Avancée…….…9

I.5.1.Généralité……..9

I.5.2.Le radicaux hydroxyle…….……..……..10

I.5.3.Types de procédés d'oxydation avancée……..…….....10

Partie B : La photo catalyse hétérogène …….……...….10

I.1.Introduction …….……..10

I.2.Principe de la photo catalyse……..……..11
I.3.Application de la photo catalyse…….……..…....12
I.4.Mécanismes de la photo catalyse hétérogène…….…….....12
I.5.Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène……..…....12
I.6.Avantages de la photo catalyse……..……..….....12
I.7.Lesinconvénients de la photo catalyse……..…...13
I.8.Conclusion…….…..13
Partie C : Les semi-conducteurs……13
I.1.Définition…….…….…...14
I.2.Bande d'énergie…….…….……14
I.3.Méthodes d'élaboration des semi-conducteurs……..…….……14
I.3.1.Méthode sol-gel……..…..……..…..……14
I.3.2.Co précipitation……..…..……..…15
I.3.2.1.Principe de Co précipitation……..…..……..…...……15
I.4.Dopage (semi-conducteur) ……..…..……..……..…...15
I.4.1.Dopage de type N et type P……..…..…….…...15
I.5.Hétérojonction……..…..……..……..…...16
I.5.1.Principes……..…..……..…….....16

CHAPITRE II :

Montage et techniques expérimentale

II.1.Introduction……..…..……..…….…..18
II.2.Produits chimiques utilisés…….…..……..……..…..19
II.3.Matérielles utilisés……..…..……..……...…..19
II.4.Appareillage analytiques……..…..……...…….…..19
II.5.Méthodes d'analyse……..…..……..…….....20
II.5.1.Spectrophotométrie UV-visible……..…..…….……20
II.5.2.Spectroscopie infrarouge(IR) ……..…..……...……..…..20

II.6.Structure chimique du polluant considéré……..…….…….....20

II.7.Préparation de la solution mère……..……..……..…….……..21

II.8.Le semi-conducteur……..……..22

II.9.Origine de bromure d'argent et oxyde de cuivre……..……..22

II.9.1.Origine de bromure d'argent…….……...22

II.9.2.Origine d'oxyde de cuivre…….……..…..……..22

II.10.Synthese et caractérisation…….……...22

II.10.1.Préparation de catalyseur…….……..….....22

II.11.Caractéristiques de bromure d'argent et oxyde de cuivre……...23

II.12.Hétérojonction……..24

II.13.Choix de catalyseur pour la meilleur dégradation……..…..24

II.13.1.Détermination de spectroscopie infrarouge (IR) ……....24

II.13.2.Détermination de point de zéro charge……..…...24

II.14.Parametre influencent l'activité photo catalytique……..….26

II.14.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage……...….26

II.14.2.Effet de la masse de photo catalyseur AgBr/CuO……...…..26

II.14.3.Effet du pH sur la photo dégradation du colorant……..…..26

II.14.4.Cycle (stabilité de catalyseur) ……..……...….27

II.15.Mécanisme de photo dégradation……...….28

II.15.1.Préparation de la solution d'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) et dichromate de potassium (K_2CrO_4) ……..……...…..28

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction……... …….....…….30

III.1. Synthèse et caractérisation……..……...30

III.1.1.Résultats de caractérisation……...……...….30

III.1.1.1.Analyse spectroscopie infrarouge(IR) ……. ……...…….30

III.1.1.2.Détermination de point de charge nulle……..……...…….....30

III.2.Résultats de choix de catalyseur pour la meilleure dégradation……..…31

III.3.Influence des conditions opératoires de quelques paramètres sur la dégradation de Bleu de méthylène……33

III.3.1.Effet de la masse du catalyseur AgBr/CuO.… sur la dégradation du BM….....33

III.3.2. Effet de variation de pH sur la dégradation du BM …….....….34

III.3.3. Stabilité de catalyseur (Effet des cycles) ……..……..35

III.4.Mécanisme de photo dégradation… ……..…….…….……...…..37

Conclusion Générale…….…….38

Introduction Générale

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, l'utilisation croissante de produits pharmaceutiques a conduit à une préoccupation grandissante concernant la présence de polluants pharmaceutiques dans l'environnement.

Ces composés, tels que les médicaments non utilisés, les produits de dégradation et les résidus issus de la production pharmaceutique, peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

Par conséquent, il est impératif de développer des méthodes efficaces pour éliminer ces polluants de manière sûre et durable.

Parmi les différentes approches disponibles, les procédés d'oxydation avancée se sont révélés prometteurs pour la dégradation des polluants pharmaceutiques.

Ces procédés exploitent la puissance des réactions d'oxydation pour transformer les composés indésirables en produits moins nocifs ou non toxiques.

L'oxydation avancée se distingue par l'utilisation de réactifs puissants, tels que les peroxydes, l'ozone ou les radicaux hydroxyles, qui permettent une oxydation plus rapide et plus complète des polluants.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur la dégradation d'un polluant pharmaceutique par un procédé d'oxydation avancé. Nous chercherons à évaluer l'efficacité de ce procédé dans la dégradation du polluant ciblé

De plus, nous discuterons des facteurs influençant l'efficacité de ce procédé, tels que le pH, la concentration de réactifs et le temps de réaction.

Les résultats de cette étude fourniront des informations précieuses sur l'efficacité des procédés d'oxydation avancée dans la dégradation des polluants pharmaceutiques.

Ces connaissances pourraient contribuer au développement de nouvelles méthodes de traitement des eaux usées pharmaceutiques et à l'amélioration de la qualité de l'eau dans les zones affectées par la présence de ces polluants. En outre, elles pourraient également contribuer à la recherche de solutions durables pour réduire l'impact environnemental de l'industrie pharmaceutique**.**

✓ Cette étude s’articule autour de trois chapitres :

❖ Le premier chapitre de ce travail : Est consacré à une étude bibliographique sur les différentes techniques utilisées pour la dégradation d’un polluant pharmaceutique par un

procédés d'oxydation avancée notamment la photo catalyse hétérogène, et des généralités sur les semi-conducteurs.

❖ Dans le second chapitre : Intitulé « Montage et techniques expérimentales » La description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude a été détaillée. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils d'analyse, le catalyseur et le réacteur photo catalytique utilisé y sont également décris.

❖ Dans le troisième chapitre : Nous présentons les résultats obtenus sur les essais de dégradation du bleu méthylène par le procédé d'oxydation avancée, et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du BM ; le pH du milieu ainsi que la détermination des conditions optimales.

❖ Enfin, Nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

Chapitre I :

Revue Bibliographique

Partie A : Médicaments et environnement

I.1.Introduction

Les médicaments peuvent avoir des effets sur l'environnement. Une fois dans l'environnement, les médicaments sont transformés et transférés entre les différents milieux de l'environnement (eaux de surface et souterraines, sol, air) **[1].**

La pollution des divers milieux de l'environnement (eau, sol et air) par des résidus de produits pharmaceutiques est un problème écologique

I.2. Pollution de l'environnement

La pollution de l'environnement est la présence ou l'introduction de substances nocives dans le milieu naturel. Cette introduction affecte le bien-être et provoque des dommages qui ont un impact négatif sur l'équilibre naturel de la vie.

Certaines causes telles que l'activité humaine et la déforestation sont à la base de la pollution de l'environnement ; et ont des conséquences graves sur qualité de vie **[2].**

I.2.1. Différents types de pollution

Il existe différents types de pollution environnementale, parmi lesquels on peut citer la pollution de l'air, de l'eau et du sol, des biens naturels essentiels à la vie **[2].**

*La pollution de l'air : l'émission de gaz et la combustion de carburants sont les principaux générateurs de ce type de pollution qui affecte l'air que respirent les êtres vivants.

*La pollution de l'eau : elle affecte les mers, les rivières et les lacs. L'introduction de grandes quantités d'éléments ou de substances toxiques rende l'eau insalubre

*La contamination des sols : elle est produite par les déchets industriels, les ordures urbaines, l'utilisation de pesticides et l'activité minière.

I.2.2. Pollution médicamenteuse

La pollution médicamenteuse, ou pollution pharmaceutique, est la pollution de l'environnement, et en particulier les eaux, par des résidus de médicaments. Elle a fortement augmenté au cours de la fin du XX^{e} siècle et plus encore au début du XXI^{e}.

Elle est prise tardivement en compte en tant qu'atteinte à l'environnement, et ses effets pourtant importants ne sont évalués qu'au courant des années 2010 **[3].**

I.2.3. Pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques

I.2.3.1. L'état des eaux polluées par les produits pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules biologiquement ou chimiquement actives posées dans un mode d'action particulier sur les êtres vivants et surtout l'humain.

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques, l'Amérique du Nord, l'Europe, et le Japon représentant environ 80% du marché mondial pour moins de 15% de la population. En 2020, le marché mondial du médicament a atteint 1 203 milliards de dollars de chiffre d'affaires, en croissance de plus de 8 % par rapport à 2019. Le marché américain (USA) occupe la première place avec 46% des ventes mondiales, loin devant les principaux marchés européens (Allemagne, France, Italie, Le Royaume-Uni et l'Espagne) représentent 15,5 % du marché, le Japon (6,6 %) et les pays émergents **(**Chine et Brésil) 9,8 %.

En Algérie, selon les données du ministère, la production nationale de médicaments a dépassé le montant de 2,5 milliards d'euros, en 2021, grâce à l'entrée en service de près de 60 nouvelles lignes de production ; la production pharmaceutique nationale a augmenté de près de 50% en valeur, alors que "trois médicaments sur quatre sont désormais fabriqués en Algérie"**[1].**

Les effluents rejetés contenant des médicaments ont des caractéristiques particulières à cause de la nature du procédé de production et la diversité des médicaments. Le plus souvent, les usines pharmaceutiques sont polyvalentes et leurs eaux usées varient en volume et en composition en fonction du mode de production et des produits fabriqués.

Les effluents hospitaliers ou domestiques ont également une composition variable, dépendant de facteurs comme le nombre de patients et les maladies traitées.

Les médicaments une fois rejetés dans l'environnement se dégradent très lentement et libèrent des sous-produits actives plus ou moins dangereux continuellement jusqu'à leur disparition ils y persistent longtemps sous la forme de traces qui pourraient avoir des conséquences à moyen et à long terme qui n'ont pas encore été étudiées dont plus de 10% des produits pharmaceutiques présentent un risque potentiel pour l'environnement

Donc, des milles composés pharmaceutiques actifs, destinés à l'homme ou aux animaux, sont susceptibles d'atteindre chaque compartiment de l'environnement. Parmi les médicaments les plus vendus, on retrouve les antibiotiques les antidouleurs, les anti-inflammatoires, les bêtabloquants, les composés neuroactifs, les antiasthmatiques, les régulateurs lipidiques, les antidiabétiques, les contraceptifs et autres hormones **[1].**

I.2.3.2. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques peuvent être multiples.

Les médicaments périmés, inutilisés et contaminés sont des exemples de produits pharmaceutiques qui peuvent contaminer l'environnement. Les résidus de médicaments (RDM) sont également une source de contamination importante pour les eaux.

I.3. Résidus médicamenteux

Les médicaments partiellement métabolisés et rejetés en continu dans les eaux usées engendrent une forte pollution à cause de leur accumulation dans l'environnement constituant un nouveau type de pollution qui conduit à la destruction de l'écosystème **[1].**

I.3.1.Les polluantes pharmaceutiques

Un polluant pharmaceutique est une substance chimique qui est utilisée dans les médicaments et qui peut être rejetée dans l'environnement. Les polluants pharmaceutiques peuvent avoir des effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques. Ils peuvent également affecter la qualité de l'eau potable et de l'eau de surface **[5].**

I.3.1.1. bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, connu aussi sous l'appellation chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine, composé chimique à l'origine de divers médicaments et colorants. Il est utilisé comme médicament et comme colorant (notamment en biochimie et en bactériologie), son action résidant essentiellement sur ses propriétés d'oxydoréduction.

Utilisé comme médicament, il est inscrit sur la liste modèle de l'OMS des médicaments essentiels comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie (trouble sanguin entraînant un défaut de transport de l'oxygène dans l'organisme) après une intoxication.

Il est également utile pour déterminer les caractéristiques d'une structure organique**,** mais aussi dans la prévention de la neuro à -toxicité liée la prise de certains médicaments. Ses usages s'étendaient par le passé aux cas d'intoxication au cyanure**,** d'angines ou d'infections urinaires**,** mais ils ne sont plus recommandés aujourd'hui du fait d'une efficacité antibactérienne insuffisante.

Il est néanmoins parfois encore utilisé comme en aquariophilie dans le traitement des infections à champignons, bactéries ou parasites, ou encore comme antiseptique pour les plaies superficielles des chevaux **[6].**

I.3.1.2. Les effets de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un médicament utilisé pour traiter la méthémoglobinémie.

Les effets indésirables les plus fréquents du bleu de méthylène injectable sont des maux de

tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et thoraciques, une décoloration de la peau et des urines, de la transpiration, de l'anxiété, des douleurs dans les extrémités, des tremblements, de la confusion, une difficulté à respirer, de la tachycardie et de l'hypertension **[6].**

I.3.1.3. Problèmes du bleu de méthylène sur l'environnement

Polluants de l'eau :

Les polluants sont définis par le programme des nations unies pour l'environnement comme toute substance physique, chimique, organique ou radioactive présente dans les eaux usées qui réduit la qualité de cette eau et présente un risque qui empêche ses avantages.

La pollution a de nombreux effets qui causent des dommages à la santé humaine et aux organismes vivants, à l'économie, à l'industrie et aux écosystèmes.

Conséquences sur la santé :

Sont celles qui doivent être prises en compte si nécessaire, liées à la consommation de produits alimentaires contaminés par de l'eau ou la prise d'eau elle-même, les poissons, etc., également en entrant simplement en contact avec le milieu aquatique.

Conséquences environnementales :

Peut être observée dans la dégradation des écosystèmes, à travers l'émergence de résultats médiocres dans la réduction d'une meilleure exploitation des potentiels environnementaux tels que la chasse, l'élevage et le tourisme.

Conséquences agricoles :

L'eau est largement utilisée dans le processus d'irrigation sous sa forme brute (non traitée), et cette eau contient souvent des substances toxiques et des métaux lourds qui sont une source de pollution des sols, car le sol, les plantes et les cultures agricoles sont sensibles à la qualité de l'eau.

I.4. Techniques de traitement de l'environnement

Il existe de nombreuses techniques physico-chimiques qui ont été développées pour décontaminer les déchets liquides chargés de divers produits chimiques, y compris la filtration, l'échange d'ions, coagulation ; séparation membranaire l'électrolyse et l'adsorption sur différentes surfaces. C**es** derniers temps, la recherche a également montré que l'adsorption est la méthode la plus efficace pour traiter la pollution de l'eau causée par les colorants afin que de nombreux adsorbants puissent être utilisés **[4].**

I.4.1 .Filtration

La filtration est une technique de traitement de l'environnement largement utilisée pour séparer les substances solides ou liquides indésirables des fluides. Elle repose sur le principe de passage d'un fluide à travers un matériau poreux, appelé filtre, qui retient les particules indésirables tout en permettant le passage du fluide filtré.

I.4.3.Coagulation

Dans ce contexte, la coagulation de dégradation implique l'ajout d'un coagulant chimique à l'eau contenant le polluant à dégrader. Le coagulant facilite la formation de flocs qui peuvent adsorber ou emprisonner les polluants, permettant ainsi leur élimination ultérieure par décantation ou filtration.

I.4.4.l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant.

Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant **[7]**, et il se traduit, en particulier, par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) **[8].**

C'est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organique et inorganique.

I.4.4.1. Principaux adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaitre les propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle. Parmi les différents adsorbants utilisés en traitement des eaux, on peut citer **[9]** :

- ✓ **Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse.

Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaux en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc.

Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs

les adsorbants les plus répandus.

- ✓ **Les zéolithes**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2X, $nSiO_2$) où X représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et non terreux.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés absorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés.

La surface spécifique ne dépasse pas 900 m2/g, mais ils présentent une bonne sélectivité.

I.5. Traitement des polluants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée

I.5.1. Généralité

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont définis comme tous ~~les~~ types de traitement qui peuvent générer des radicaux hydroxyles (OH°).

Ces derniers sont des entités très réactives et non sélectives caractérisés par une propriété électrophile marquée. Les radicaux hydroxyles vont transformer les substances les plus réfractaires en molécules biodégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O.

Le potentiel d'oxydation de ces radicaux s'accroit en milieu acide contrairement en milieu alcalin en raison de la prédominance de sa base conjuguée ($O_2^{\circ-}$). Les POA sont orientés pour le traitement des eaux usées, des eaux souterraines et des eaux de surface, l'assainissement des sols, le conditionnement des boues des stations d'épuration, la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs.

Ces procédés permettent également la désinfection des bactéries, virus et autres microorganisme **[9].**

Le radical OH° est pourvu par plusieurs caractéristiques à savoir

- ✓ Un potentiel d'oxydation élevé (2,8 eV) ;
- ✓ Non sélectif ;
- ✓ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ✓ Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;

I.5.2. Radicale hydroxyle

La radicale hydrolyse est un processus chimique qui implique la réaction d'un radical hydroxyle (OH°) avec une substance cible, généralement un composé organique. Ce

processus de dégradation se produit lorsque le radical hydroxyle réagit avec les liaisons chimiques du composé cible, entraînant une rupture de ces liaisons et une modification de la structure chimique de la substance.

I.5.3. Types de procédés d'oxydation avancée

La classification des types de l'oxydation avancée est basée sur les facteurs suivants **[9]** :

- ✓ La nature de l'activation de la formation des radicaux hydroxyles qui peut être

Catalytique, électrochimique ou photochimique ;

- ✓ · Type d'oxydant utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène) ;
- ✓ · La présence ou l'absence de catalyseur (homogène comme l'ion fer ferreux

Ou hétérogène comme le dioxyde de titane(TiO_2) ;

- ✓ · La présence ou l'absence d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons,

Énergie électrique.

Partie B : Photo catalyse hétérogène

I.1.Introduction sur la photo catalyse

La photo catalyse apparaît comme l'un des POA s les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques, la réduction des cations métalliques ou bien le mélange des deux. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV.

Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an **[10].**

La photo catalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce cette partie les principes de la photo catalyse, les matériaux utilisés ainsi que les applications actuellement développées avec la photo catalyseur connu jusqu'à aujourd'hui **[11].**

La photo catalyse hétérogène est basée sur le processus de génération de paires électron/trou en excitant un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux. Ils réagissent avec les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la photo réaction devient plus facile et plus rapide. Le procédé photo catalytique hétérogène peut être divisé en 5 étapes distinctes comme tout procédé catalytique hétérogène :

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

2 - Adsorption d'au moins d'un réactif

3 - Réactions en phase adsorbée

4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

I.2.Principe de la photo catalyse

Le principe de la photo catalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur **[12].**

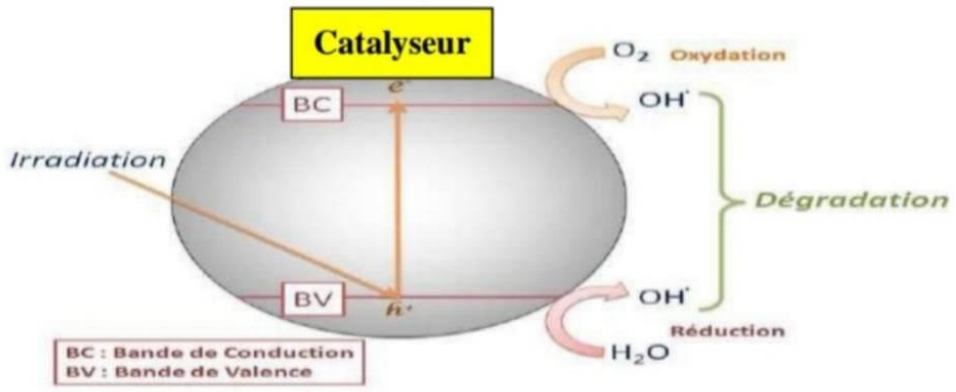


Figure I-1 : Schéma représente le principe de la photo catalyse

C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à celle de gap (le niveau d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction).

Il en résulte la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau delà bande de conduction et formation d'un trou positif sur la bande de valence.

Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes. Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre

- Absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+)
- -Migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur
- Recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule
- Oxydoréduction de l'espèce adsorbée à la surface

I.3. Application de la photo catalyse

La photo catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, Ciments,..).
- Purification et potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxication des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.4.Mécanismes de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur (généralement un semi-conducteur). Pour l'excitation lumineuse, le photon absorbé par le semi-conducteur doit avoir une énergie supérieure à l'écart d'énergie entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). Générez ensuite des paires électron-trou (e^-/h^+) dans le volume du catalyseur **[13-14].**

La charge migre ensuite vers la surface. Ces paires de donneurs d'électrons ou d'accepteurs d'électrons qui migrent pour donner des électrons à la surface, et ces donneurs d'électrons ou accepteurs d'électrons déclenchent des réactions redox **[15-16].**

I.5.Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont **[17]** :

· La concentration en catalyseur
· La concentration initiale du polluant
· Le pH
· Le flux lumineux
· La structure cristalline
· La taille des particules
· La composition aqueuse
· L'oxygène dissous
· La température
· Le débit

I.6.Avantages de la photo catalyse

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer **[18-21]** :

• Installation simple, dégradation efficace des organiques.
• La minéralisation complète.

• Processus pouvant être exécuté à la basse température.

• Pas d'additif chimique.

• Pas de résidus polluants.

• Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante

• Effet bactéricide fort.

• Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.

• Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.

• Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.

• Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.

• L'aide perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

I.7Les inconvénients de la photo catalyse

Comme toute technique, la photo catalyse est limitée par **[18-21]** :

• Limitation par le transfert de masse

• Récupération nécessaire de la photo catalyseur après réaction

• Colmatage des filtres

I.8.Conclusion

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

Partie C : Les Semi-conducteurs

Les Semi-conducteurs nous permettent d'accéder à la plupart des technologies dont nous avons besoin. Ils combinent les caractéristiques d'un conducteur et d'un isolant, ce qui permet de les utiliser dans une multitude d'applications électroniques.

L'histoire des semi-conducteurs remonte au début du 19e siècle, mais ce n'est qu'au 20e siècle qu'ils ont vraiment commencé à évoluer pour devenir les types de composants si importants pour nous aujourd'hui**.**

I.1.Définition

Le semi-conducteur est un composé chimique solide, qui peut conduire l'électricité dans

certaines conditions mais pas dans d'autres, ce qui en fait un bon moyen de contrôler un courant électrique. En effet, ses propriétés électriques lui permettent à la fois d'être conducteur (comme les métaux) et isolant.

I.2.Bande d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches : une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur Eg.

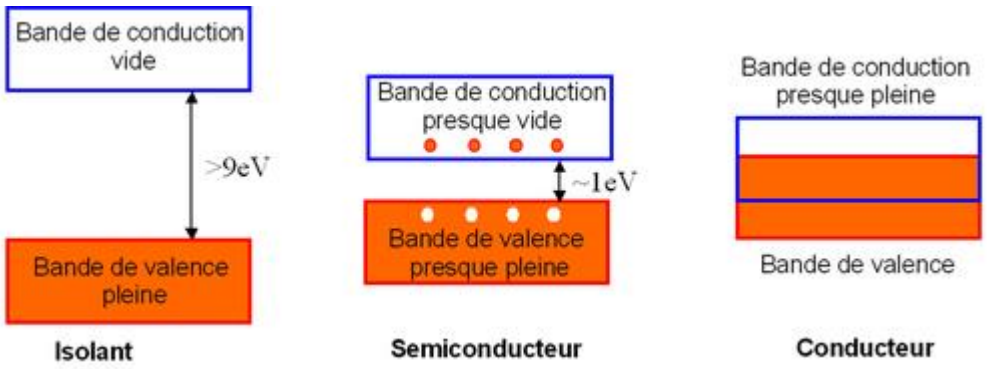


Figure I-2 : bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

I.3. Méthodes d'élaboration des semi-conducteurs

I.3.1.Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel (ou solution gélifiante) permet la production de matériaux vitreux par polymérisation (éventuellement post-traitement), qui peuvent être microporeux ou macroporeux. Dans la méthode sol-gel, la réaction basique à lieu autour de la température ambiante, on voit aisément qu'il est possible de combiner la partie organique avec la partie minérale sans dégradation thermique ultérieure.

L'avantage de la méthode sol-gel est qu'elle permet de contrôler l'homogénéité et la nanostructure aux premiers stades de la fabrication. Cette méthode peut être utilisée dans divers domaines, tels que le développement desemballages et des matériaux super poreux, mais elle a trouvé une application majeure dans la production de dépôts en couches minces.

I.3.2.Co précipitation

La méthode de la Co-précipitation est une méthode de synthèse en phase liquide consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble (les oxydes mixtes).

I.3.2.1.Principe de Co-précipitation

D'une manière générale après le mélange des deux solutions contenant les composants métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation dont on utilise le pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde pour précipiter les ions réactifs. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre (Le poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes d'oxalates ou d'oxalates). Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir les oxydes mixtes.

I.4.Dopage (semi-conducteur)

Dans le domaine des semi-conducteurs, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial **[22].**

I.4.1. Dopage de type N et de type P

Le dopage est réalisé par l'introduction d'impuretés dans le cristal d'un semi-conducteur dans le but d'augmenter le nombre de porteurs libres. Cette insertion est réalisée par diffusion ou par transmutation.

Il existe deux types de dopage :

*Le dopage de type N, qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont négativement chargés ;

*Le dopage de type P, qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés **[22].**

I.5.Hétérojonction

Une hétérojonction est une jonction formée par deux semi-conducteurs différents ou par un métal et un semi-conducteur. Quand les deux semi-conducteurs ont le même type de conductivité, on parle d'hétérojonction iso type. Lorsque le type de conductivité diffère, on parle d'hétérojonction anisotype. C'est ce dernier type d'hétérojonction qui présente davantage d'intérêt **[23].**

I.5.1.Principes

Soit un semi-conducteur A et un semi-conducteur B, on a alors une différence entre les deux Gaps des matériaux qui sont non nulle. On note : $\Delta Eg = Eg(A) - Eg(B)$.Cette différence de gaps se répartit alors en deux discontinuités : la discontinuité de bande deValence (ΔEv) et la discontinuité de bande de conduction (ΔEc) de sorte que :$\Delta Ev + \Delta Ec + \Delta Eg$ **[23].**

Chapitre II :

Montage et techniques expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce travail, notre objectif principal est de dégrader le colorant bleu de méthylène (BM) en utilisant un procédé de dégradation photo catalytique dans un système hétérogène. Le BM est un dérivé de phénothiazine largement utilisé comme colorant cationique. En raison de sa structure moléculaire relativement stable, il est considéré comme un polluant modèle pour nos études.

Nous avons centré notre attention sur l'évaluation de la dégradation du BM en utilisant des techniques de caractérisation des semi-conducteurs. Nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur le processus de dégradation, tels que la concentration initiale du BM, le pH de la solution, la dose de catalyseur. De plus, nous avons réalisé une étude cinétique de la photo catalyse pour mieux comprendre la vitesse et le mécanisme de dégradation du BM.

Pour mener à bien nos expériences, nous avons utilisé divers produits et matériels. Tout d'abord, nous avons employé la technique du dosage du BM pour mesurer sa concentration dans les échantillons avant et après le traitement. Nous avons également utilisé des réactifs spécifiques pour préparer les solutions de BM à différentes concentrations et pour ajuster le pH des solutions selon nos besoins expérimentaux.

En ce qui concerne les réactifs utilisés, nous avons employé des catalyseurs spécifiques tels que CuO, AgBr et AgBr/CuO en hétérojonction système pour faciliter la dégradation du BM. Nous avons également utilisé des sources de lumière naturelle pour activer les catalyseurs et induire la réaction de photo catalyse.

Tout au long de cette étude, nous avons suivi une méthodologie expérimentale rigoureuse pour assurer la reproductibilité des résultats. Nous avons réalisé des expériences en utilisant des réacteurs photo catalytiques et avons effectué des analyses régulières pour évaluer la dégradation du BM.

En résumant, ce chapitre a présenté les produits, les matériels et la méthodologie expérimentale utilisés dans notre étude de dégradation du BM par photo catalyse. Ces éléments sont essentiels pour atteindre notre objectif d’une dégradation efficace du polluant pharmaceutique.

II.2Produits chimiques utilisé

Tableau II-1 : Produit chimique utilisé

Produits	**Formule chimique**
Oxyde de cuivre	CuO
Bromure d'argent	AgBr
Bromure de potassium	KBr
Nitrate d'argent	$AgNO_3$
Hydroxyde de sodium	NaOH
Acide chlorhydrique	HCL
Ethylène diamine tétra-acétique	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Dichromate de potassium	K_2CrO_4

II.3. Matériels utilisés

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du B.M par oxydation avancée en utilisant :

-Fioles (50, 100, 200, 250, 500,1000) ml

-Erlenmeyers

-Cristallisoirs

II.4.Appareillage analytique et de caractérisation

- ✓ La spectrophotométrie UV-visible et Infra rouge ;
- ✓ Centrifugeuse
- ✓ Balance analytique ;
- ✓ pH-mètre ;
- ✓ Etuve.

II.5.Méthodes d'analyses

Diverses techniques d'analyses ont été utilisées pour mesurer la concentration de polluant lors la photo dégradation, et suivi et sa cinétique.

II.5.1Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue (Solution témoin).

II.5.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par ~~la plupart~~ des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire.

Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}).

II.6. Propriété chimique du polluant étudié

Le polluant utilisé dans cette étude est de qualité analytique, Il est soluble dans l'eau et plus un peu dans l'alcool. Le tableau résume les propriétés physico-chimiques de **bleu méthylène** :

Tableaux II-2 : Propriété physico-chimique de bleu de méthylène

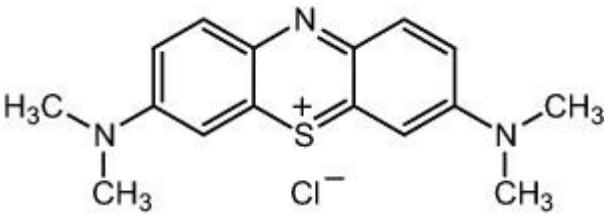
Nom usuel	Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium
Structure	
Formule moléculaire	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319.85
Solubilité dans l'eau (g/l)	40
pH	5.9
λ max (nm)	663
Apparence	Cristaux bleu foncé





Figure II-1 : bleu de méthylène

II.7. Préparation de la solution mer

La solution mère de bleu méthylène a été préparée par la dissolution d'une quantité mesurée de 0.01g de bleu méthylène dans un litre d'eau distillée et met sous agitation quelques

minutesjusqu'à la dissolution.



Figure II-2 : solution mer de bleu de méthylène

II.8. Le semi-conducteur

Les semi-conducteurs utilisés comme catalyseurs de référence au cours de ce travail sont l'oxyde de cuivre et le bromure d'argent, qui se présentent sous forme de poudre et sont utilisés en suspension dans la solution à traiter.

II.9. Synthèse et élaboration de bromure d'argent et oxyde de cuivre

II.9.1. Bromure d'argent

Bien que ce composé puisse être extrait d'un minéral disponible dans la nature, AgBr est typiquement préparé par la réaction de précipitation du nitrate d'argent avec un bromure alcalin, le plus souvent le bromure de potassium :

$AgNO_3$ (aq) + KBr (aq) → AgBr (s) +KNO_3 (aq)

II.9.2.Oxyde de cuivre

L'oxyde cuivrique peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant du nitrate de cuivre(II) $Cu(NO3)_2$, de l'hydroxyde de cuivre(II) $Cu(OH)_2$ ou du carbonate de cuivre(II) $CuCO_3$ (Réaction par voie chimique).

Cu $(NO_3)_2$ → CuO + 2 NO_2 +1/2 O_2.

II.10. Synthèse et caractérisation

II.10.1.Préparation de catalyseur

Nous avons mis 2,13 litres d'eau distillée dans un récipient et ajouté 1 gramme d'oxyde de

cuivre et 2,54 grammes de brome de potassium sous un mélangeur électrique.

D'autre part, nous avons ajouté 3,61 de nitrate d'argent dans 2,13 litres d'eau distillée sous le mélangeur électrique et puis dans la burette pour démarrer le processus de titrage goutte à goutte. Après l'achèvement du processus d'étalonnage, nous effectuons le processus de filtration, puis le mettons dans l'étuve.

II.11.Caractéristiques de bromure d'argent et oxyde de cuivre

Tableaux II-3 : caractéristiques de AgBr et CuO

Nom	**Bromure d'argent**	**Oxyde de cuivre**
Formule chimique	AgBr	CuO
Gap (eV)	2,9	1.2
Etat physique	Poudre verte	Poudre noir



Figure II-3 : Bromure d'argent

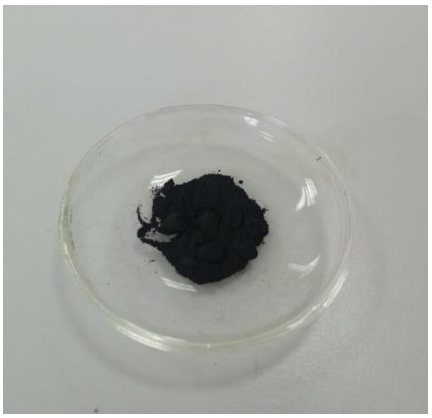


Figure II-4 : Oxyde de cuivre

II.12. Hétérojonction

Lors de cette étude, nous avons utilisé comme photo catalyseur l'Oxyde de cuivre (CuO) et Bromure d'argent (AgBr) et mélange AgBr/CuO

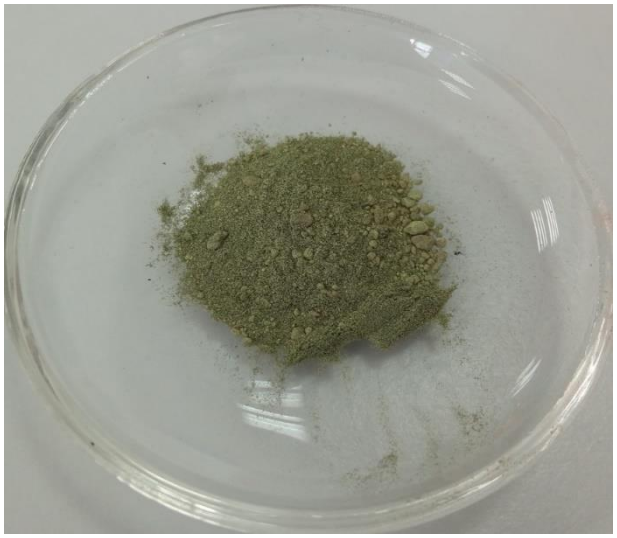


Figure II-5 : catalyseur de AgBr/CuO

II.13. Choix de catalyseur pour la meilleure dégradation

• On prend 5 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mèrede BM. Et on ajoute les catalyseurs 50 mg de ZnO, 50 mg AgBr, 50 mg de CuO et 50 mg de AgBr/CuO et le témoin dans chaque solution et mélange pendant 30 minutes, mettre dans un endroit sombre pendant 30 minutes, puis exposer au soleil pendant 3 heures.

• On filtre et on mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 663 nm.

II.13.1.Détermination de Spectroscopie infrarouge (IR)

Nous prélevons un échantillon de BM, CuO, AgBr et un échantillon d'AgBr/CuO avant et après utilisation pour connaître la longueur d'onde.

II.13.2. Détermination de point de zéro charge

Le point de zéro charge PZC (Point de charge nulle) ", défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces [H +] et [OH -] sont adsorbées en quantité égale.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 3, 5, 7, 9, et 11.

Mode opératoire

Le mode opératoire décrit les étapes suivies pour déterminer le point de charge nulle (pzc) d'un catalyseur. Voici les différentes étapes :

-Préparation des solutions : Des solutions de KCL de 50 ml avec une concentration de 10^{-2} M sont préparées dans des fioles coniques fermées.

-Réglage du pH : Le pH de chaque solution est ajusté dans la plage de 3 à 11 en ajoutant soit de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 M, soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M, en fonction de la nécessité d'abaisser ou d'augmenter le pH.

-Ajout du catalyseur : 0,5 g de catalyseur est ajouté à chaque flacon contenant la solution. Les fioles sont ensuite agitées pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre.

-Mesure du pH final : Après les 24 heures d'agitation, le pH final de chaque solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Ces valeurs de pH final sont enregistrées.

-Détermination du pzc : La courbe de pH final en fonction du pH initial est tracée en utilisant les valeurs enregistrées. Le pzc correspond au point où les deux valeurs de pH sont égales, c'est-à-dire lorsque le pH final est égal au pH initial. Le pzc est déduit à partir de cette courbe.

-Filtration des solutions : Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un micro filtre pour éliminer les particules de catalyseur.

-Nouvelle mesure du pH : Une fois filtrées, les solutions sont à nouveau mesurées en termes de pH.

-Traçage de la courbe C : Une nouvelle courbe est tracée, représentant le pH final en fonction du pH initial après filtration. Cette courbe C permet d'observer les changements induits par la filtration sur les valeurs de pH final.

En résumé, ce mode opératoire implique la préparation de solutions de KCL avec différentes concentrations et pH, l'ajout d'un catalyseur, l'agitation pour atteindre l'équilibre, la mesure du pH final, la détermination du pzc à partir de la courbe de pH final versus pH initial, la filtration des solutions et la mesure du pH final après filtration.

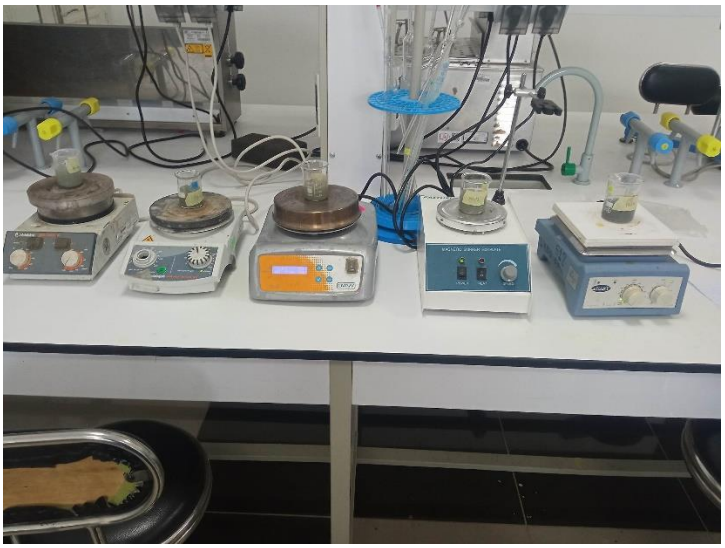


Figure II-6 : détermination de point zéro charge

II.14.Parametre influencent l'activité photo catalytique

II.14.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La solution aqueuse du colorant MB et le mélange étudié, ont a été préparées par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ppm). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.



Figure II-7 : Dégradation de bleu de méthylène par l'effet de la concentration

II.14.2.Effet de la masse de photo catalyseur AgBr/CuO

Dans les processus photo catalytiques, la masse de la photo catalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation. Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photo catalysé.

• On prend 3 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère.

• En faisant varier la quantité de catalyseur (20 ; 30 ; 50 ; mg) et le témoin dans chaque solution et mélange pendant 30 minutes, mettre dans un endroit sombre pendant 30 minutes, puis mettre au soleil pendant 3heures.

• On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 663nm.

II.14.3.Effet du pH sur la photo dégradation du colorant

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM, des expériences ont été

réalisées à des valeurs de pH différentes.

• On prend 5 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère ; Les expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de pH = 3, 5, 7, 9, et 11.

• Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique HCL (0,1 ou 1N) pour le milieu acide ou l'hydroxyde de sodium NAOH (0,1ou 1N) pour le milieu basique

• On ajoute 30 mg de catalyseur AgBr/CuO dans des cristallisoirs pour chaque solution et mélange pendant 30 minutes, mettre dans un endroit sombre pendant 30 minutes, puis mettre au soleil pendant 3 heures.

• On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 663 nm.

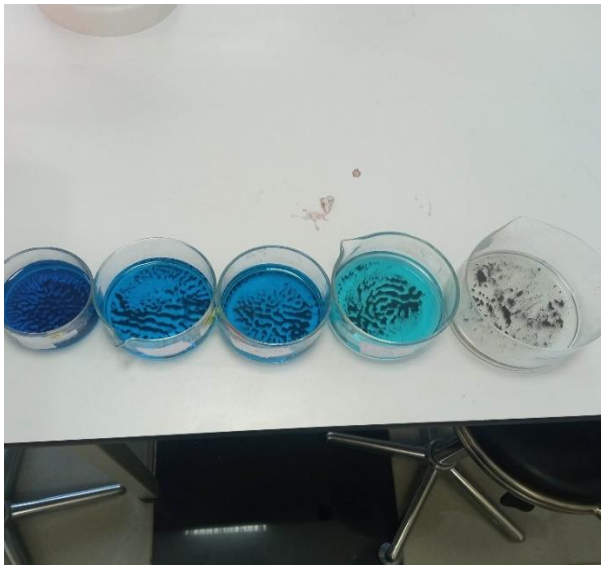


Figure II-8 : Dégradation de bleu de méthylène par l'effet de pH

*D'après les expériences précédentes on a déduit que l'optimal est à : pH = 11 et une masse = 30 mg et le mélange photo catalyseur AgBr/CuO.

II.14.4 .Cycle (stabilité de catalyseur)

-On prend 2 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère.

-On ajoute les catalyseurs 30 mg d'AgBr/CuO, 30 mg d'Agbr/CuO déjà utilisé une fois, puis on expose la solution au soleil pendant 2 heures (15 min, 15min, 15min, 15 min, 30 minutes et 30 minutes).

- On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 662 nm.

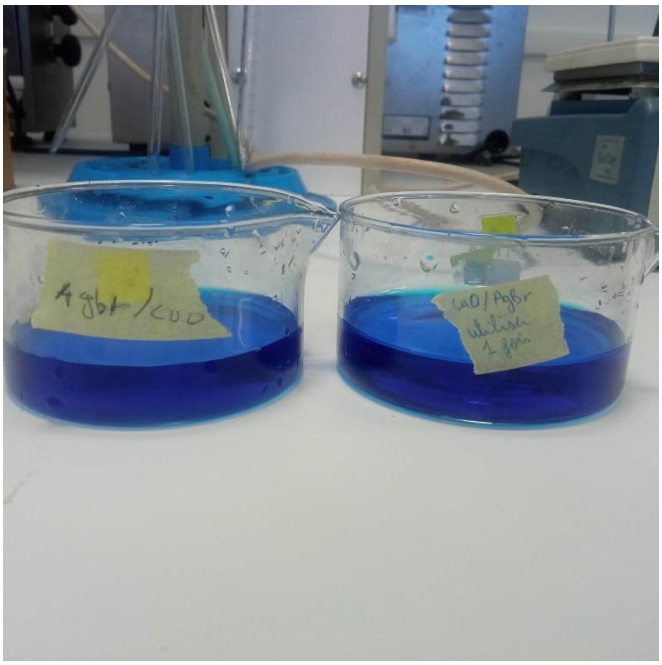


Figure II-9 : La cinétique de la dégradation de bleu de méthylène par cycle

II.15.Mécanisme de photo dégradation (Scavenger)

II.15.1. Préparation de la solution d'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) et dichromate de potassium (K_2CrO_4)

-Nous avons prendre 10 mg d'éthyle diamine tétra-acétique dans 100 ml d'eau distillé.

-Nous avons prendre 10 mg dichromate de potassium dans 100 ml d'eau distillé.

On prend 3 prélèvements de 100 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère

• Nous avons ajouté 30 mg d'AgBr/CuO à chacun des premier, deuxième et troisième cristallisoirs avec l'ajout de 20 ml d'eau distillée, 20 ml de solution EDTA et 20 ml de solution K_2CrO_4, respectivement. Puis on les expose au soleil pendant 3 heures.

• On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 663 nm.



Figure II-10 : Photo dégradation de bleu de méthylène (scavenger)

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

En résumé, ce chapitre présentera les résultats obtenus pour évaluation de la dégradation du bleu de méthylène en catalyse hétérogène. Les paramètres tels que la masse du catalyseur, le pH et la cinétique de la photo catalyse seront discutés, dans le but de comprendre l'efficacité des procédés d'oxydation avancée dans la dégradation de ce colorant.

III.1. Synthèse et Caractérisation

III.1.1. Résultats de caractérisation

III.1.1.1. Analyse spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est mesurée sur une plage de longueur d'onde allant de 4500-200 cm^{-1}.

Le spectre d'analyse par infrarouge des différents matériaux est présenté dans

La **figure (III-1)**.

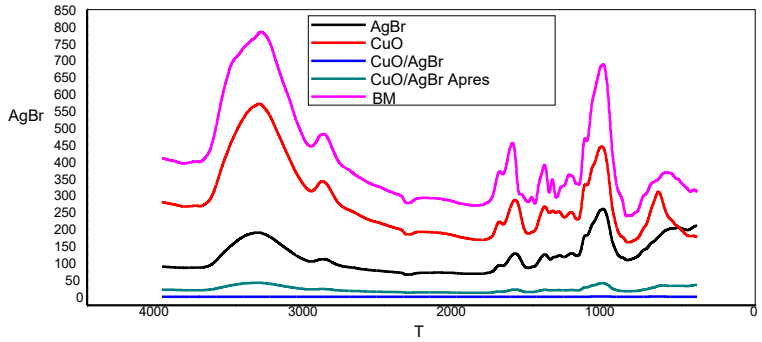


Figure III-1 : Spectres infrarouge des échantillons AgBr ; CuO ; CuO/AgBr ; CuO/AgBr (après) ; B.M.

III.1.1.2. Détermination de point de charge nulle

Effectivement, le pH joue un rôle essentiel dans le phénomène d'adsorption, en particulier lorsque le matériau est un semi-conducteur tel que le AgBr/CuO. La forme moléculaire ou ionique des espèces présentes dans la solution, comme le chlorure de potassium (KCl), ainsi que la charge de surface du catalyseur, sont grandement influencées par la valeur du pH. Par conséquent, il est important d'étudier l'effet du pH de la solution sur le processus d'adsorption.

Le pH PZC (Point de Charge Zéro) correspond au pH de la solution pour lequel la courbe d'adsorption traverse la première bissectrice (Y=X) lorsque le pH initial est égal au pH final.

En d'autres termes, c'est le pH pour lequel la surface du catalyseur est électriquement neutre. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH PZC, la surface du catalyseur présente une charge positive. Dans ce cas, les espèces négativement chargées, telles que les anions, ont une plus grande affinité pour la surface chargée positivement, favorisant ainsi le processus d'adsorption.

Inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au pH PZC, la surface du catalyseur présente une charge négative. Dans cette situation, les espèces positivement chargées, telles que les cations, sont plus susceptibles d'être adsorbées sur la surface du catalyseur.

En étudiant l'effet du pH sur l'adsorption, on peut déterminer les conditions optimales de pH pour maximiser l'efficacité de l'adsorption du catalyseur.

Tableau III-1 : Les valeurs de PZC

PH initial de la solution de KCl (50ml de Catalyseur)	**PH final de la solution de KCl (50ml de Catalyseur)**
pH=3	pH=4.92
pH=5	pH=4.87
pH=7	pH=4.79
pH=9	pH=5.77
pH=11	pH=6.85

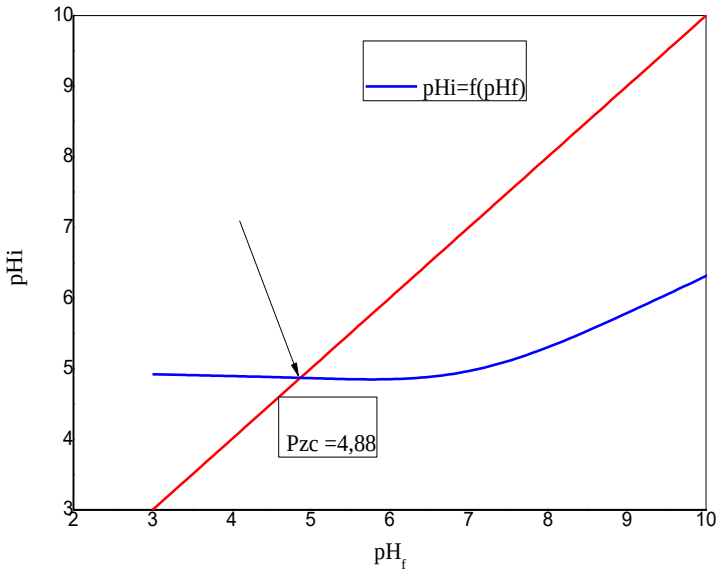


Figure III-2 : Détermination de point de zéro charge de bleu méthylène par AgBr/CuO

III.2. Résultat de choix de catalyseur pour la meilleure dégradation

La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseur (50 mg) et le même temps de traitement. Nous avons présenté les résultats dans **le Tableau (III-1)** et la variation de taux de dégradation de BM en fonction de la nature du catalyseur dans **la Figure (III-1) :**

Tableau III-2 : Taux de dégradation de bleu méthylène par déférents catalyseurs

Catalyseurs	**Absorbance**	**Taux %**
Solution mère seul	1.664	0
S_M+ZnO	0.080	95
S_M+CuO	1.402	15
S_M+AgBr	0.562	66
S_M+AgBr/CuO	0.248	85

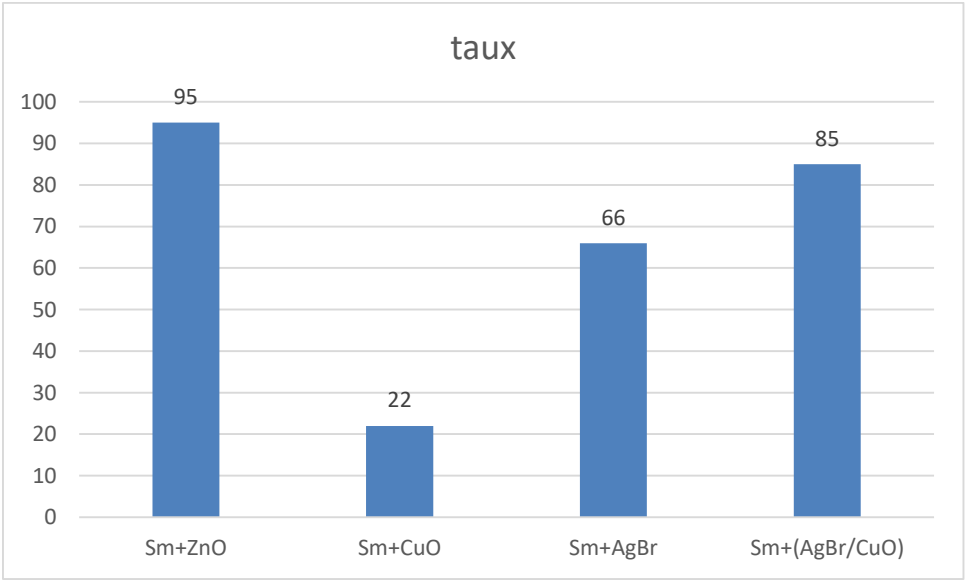


Figure III-3 : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de catalyseurs (ZnO ; CuO ; AgBr ; AgBr/CuO)

Les résultats obtenus dans la figure précédente montrent que le taux de dégradation du bleu de méthylène augmente de 15% ; 66% ; 85% à 95% respectivement pour les catalyseurs CuO ; AgBr ;(AgBr/CuO) ; ZnO. Donc on constate que l'évolution de taux de dégradation de Bleu méthylène en présence de (AgBr/CuO) est nettement meilleure que le résultat obtenu en présence d'AgBr ou CuO seul. Ceci peut être expliqué par le faite que l'ajout d'une charge

adéquate en CuO au AgBr augmente le taux de production des pairs électrons / trous ce qui améliore le taux de dégradation. Par ce fait CuO /AgBr absorbe une quantité lumineuse plus importante donc il produit plus de radicaux OH° que le CuO et AgBr seul. Il ressort en effet de ces figures que, plus l'absorbance de la lumière n'augmente, plus la dégradation n'augmente. Ce qui montre que la lumière solaire induit des modifications dans la structure du bleu méthylène (formation du radical hydroxyle capable de réagir sur le polluant).
Donc si on veut dégrader le polluant il faut travailler avec le catalyseur AgBr/ CuO.

III.3.Influence des conditions opératoires de quelques paramètres sur la dégradation du bleu méthylène

III.3.1.Effet de la masse de photo catalyseur AgBr/CuO

Tableau III-3: Quantité de catalyseur et leur absorbance

La quantité de catalyseurs AgBr/CuO en mg	**Taux(%)**
20	44
30	75
50	85

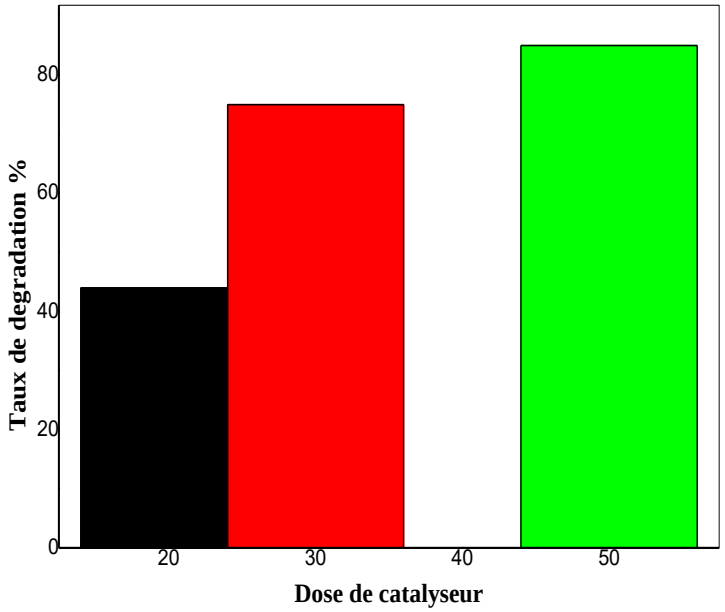


Figure III-4 : Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM

Les résultats illustrés sur **la Figure (III-4)** montrent que la présence de catalyseur était très importante pour la dégradation du colorant.

D'après cette figure, nous avons remarqué que la masse favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée est m = 50 mg ce qui implique qu'on va travailler nos expériences à cette masse.

III.3.2. Effet de variation de pH pour la dégradation du colorant

Il est judicieux de débuter l'étude par la détermination du pH optimal pour le procédé. Dans ce contexte, l'influence du pH initial des solutions sur la dégradation a été étudiée dans un intervalle allant de 3 à 11. Les expériences ont été réalisées avec un volume de solution de 100 ml et une masse fixe de 30 mg.

Ces expériences permettra de déterminer le pH optimal, c'est-à-dire celui qui offre les meilleures performances de dégradation du bleu de méthylène.

Tableau III-4 : Taux de dégradation selon la variation de pH

pH	**Taux%**
pH=3	21
pH=5	36
pH=7	43
pH=9	76
pH=11	98

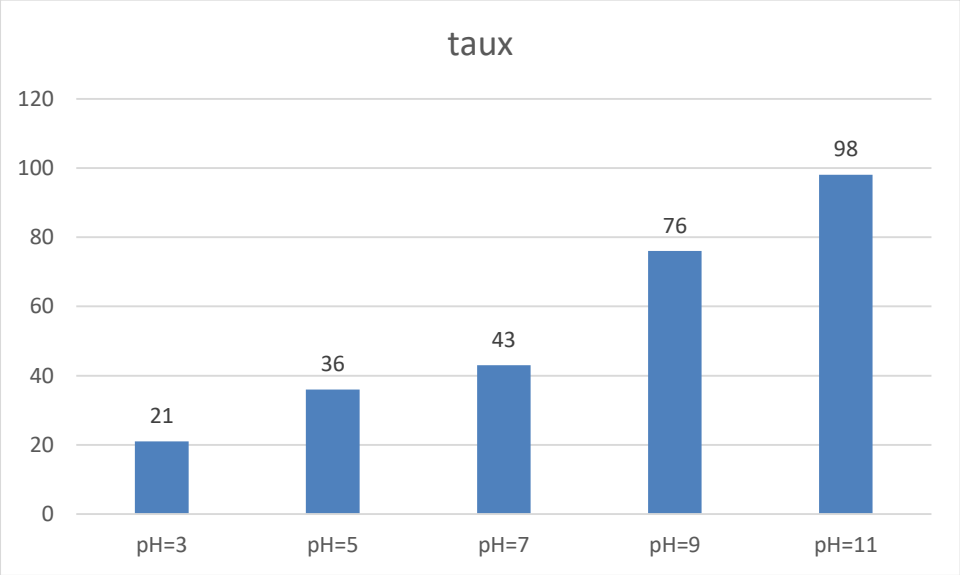


Figure III-5 : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 30 mg ; V = 100 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

A travers les résultats obtenus, on constate que L'efficacité de dégradation du colorant plus élevée obtenue à pH alcalin (pH = 11) est égale 92.39 % par rapport au milieu acide n'est pas importante du fait de la force de répulsion entre la surface du catalyseur et le colorant.
Ce qui montre que La meilleure valeur pour la dégradation de BM par le procédé d'oxydation avancée est à pH= 11,
Est attribuée à l'interaction électrostatique attractive entre la surface négative du catalyseur et les groupes positifs du colorant cationique, La présence d'un grand nombre d'ions OH° à la surface du catalyseur et du milieu réactionnel favorise la formation de radicaux libres OH°.

Conclusion :

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales dont le pH= 11, et le catalyseur AgBr/CuO avec une masse m = 50mg.

III.3.3.Stabilité de catalyseur

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

Tableau III-5 : Le taux d'élimination par photo catalyse de 30 mg d'AgBr/CuO

AgBr/CuO		**AgBr/CuO (utilisé 1 fois)**	
Temps (min)	**T(%)**	**Temps (min)**	**T(%)**
15	3.44	15	18.45

30	10.31	30	2.71
60	39.15	60	12.83
90	36.82	90	23.76
120	58.17	120	33.74

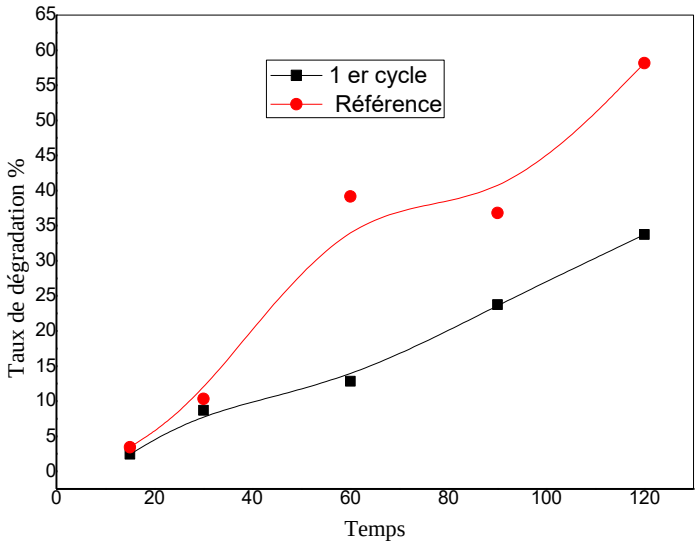


Figure III-6 : les courbes représentent la dégradation de BM par cycle

Interprétation : le catalyseur a légèrement perdu son efficacité, ce que montre que le catalyseur élaboré reste stable on peut l'réutiliser sans régénération

III.4.Mécanisme de photo dégradation

Tableau III-6 : Le taux de dégradation de bleu de méthylène (scavenger)

Catalyseur	Absorbance	Taux%
20ml (eau distillé) +30mg (AgBr/CuO)	0.4227	76.74
20ml (K_2CrO_4) +30mg (AgBr/CuO)	0.9412	48.21
20ml (EDTA) +30mg (AgBr/CuO)	1.952	17

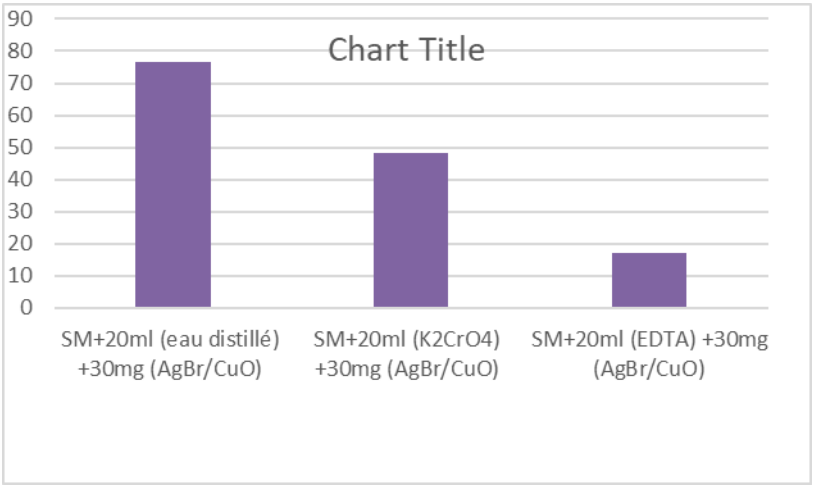


Figure III-7 : taux de dégradation de bleu de méthylène s

Pour expliquer le mécanisme de dégradation et la contribution de chaque espèce oxydante (h^+,e^-) pour cela nous avons ajouté l'EDTA comme consommateur de h^+ et le chromate de potassium comme consommateur électrons. D'après les résultats trouvés on peut noter que le trou h^+ joue un rôle important dans le mécanisme de photo dégradation vue la valeur très faible de taux de dégradation (17%) obtenu, et concernent l'ajout de chromate, ce dernier présente un effet moins important que celle de l'EDTA et joue un effet modeste dans le mécanisme de dégradation de bleu de méthylène.

Conclusion générale

L’utilisation d'un procédé d'oxydation avancée pour la dégradation d'un polluant pharmaceutique s'est avérée être une approche prometteuse et efficace. Cette étude a permis de démontrer que la photo catalyse hétérogène, en particulier, peut jouer un rôle important dans la dégradation de ces polluants.

Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de catalyseurs tels que CuO, AgBr et leur combinaison (AgBr/CuO) peut améliorer considérablement le taux de dégradation du polluant. L'absorption de la lumière solaire par les catalyseurs favorise la production de radical hydroxyle (OH°), qui est des agents oxydants puissants capables de réagir avec les polluants et de les dégrader.

L'étude a également mis en évidence l'importance du pH dans le processus de dégradation. Il a été constaté que le pH initial de la solution peut influencer significativement l'efficacité de la dégradation. Le pH PZC (point de charge zéro) a été déterminé comme étant le pH pour lequel la dégradation du polluant est optimale.

De plus, l'optimisation des autres paramètres tels que la concentration initiale du polluant, la dose de catalyseur et le temps de réaction a également été étudiée. Ces paramètres peuvent avoir un impact significatif sur l'efficacité de la dégradation et doivent être soigneusement ajustés pour obtenir les meilleurs résultats.

En résumé. Cette méthode présente l'avantage d'être respectueuse de l'environnement et peut contribuer à réduire la présence de ces polluants dans les sources d'eau et les milieux aquatiques. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer les procédés et optimiser les conditions de dégradation, ainsi que pour évaluer les effets potentiels des produits de dégradation sur l'environnement.

Références bibliographiques

[1] Thèse_Doctorat_SMAALI Anfel.pdf (ensbiotech.edu.dz).

[2] Pollution environnementale : causes et conséquences - Definitions360.

[3] Pollution médicamenteuse | RCF.

[4]Trs957-annex3-fr-who-gmp-pharmaceutical-products-containing-hazardous-substances.pdf.

[5] Yohan Demeure, « Pollution médicamenteuse », RCF, 7 mai 2018 (lire en ligne [archive]).

[6] Bleu de méthylène : indication, utilisation, dangereux ? (journaldesfemmes.fr)

[7] L. Naidja ; Elimination du colorant orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption ; mémoire de magistère en chimie ; université de Mentouri Constantine ; p 23 ;(2010).

[8] Bounour ; Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain ; mémoire d'ingénieur d'état ; école nationale supérieure polytechnique ; p 3 ;(2009).

[9] R. Boulanouar, S. Ounoki. Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compariments aquatiques : source, risque et limination, 2022.

[10] Meng L. J., Teixiera V. & Dos Santos M. P. Thin Solid Films, 442, 93-97.2003.

[11] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec Complément (1981).

[12] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat, Université de Lyon 2012**.**

[13] Mills A., Le Hunte S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A., 108, 1-35.

[14] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Rev. Des sciences de l'eau. 22, 535-564.

[15] Shiragami C. P.C., Yanagida S., 1989. Nonmetallized CDS-catalysed photoreduction of the aromatic ketones to alcohols and or pinacols, J. Chem., Com., 831-832.

[16] Gerrischer H., Heller A., 1992. Photocatalytic oxidation of organic molecules at TIO_2 particul by sunlight in aerated water, J. Electrochem. Soc., 139, 113-118.

[17] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de doctorat Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.

[18] 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-LaVallée, (2004).

[19] Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO2 as a photocatalyst", Chemical Engineering Journal 112, 191–196, (2005).

[20] Yong Tao, Chang-Yu Wu *, David W. "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).

[21] Chantal et al.; 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).

[22] https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur).

[23] Hétérojonction — Wikipédia (wikipedia.org).