



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Mlle SENOUCI BEREKSI NADIA

Sur le thème

Préparation et caractérisation des semi-conducteurs. Application à la photocatalyse

Soutenu publiquement le 15 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr MOSTEFA KARA Bachir	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme EL-KORSO Sanaâ	MCA	Université de Tlemcen
Examineur	Mr CHOUKCHOU BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme BOURI Rokia	MCB	Université de Sidi bel Abbes

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*A mes chers et adorables parents qui sont à l'origine de mon être et qui ont été toujours là pour moi,
que le bon Dieu me donne la force pour les satisfaire.*

A ma grand-mère qui ne cesse pas de prier pour moi, que le bon Dieu nous la garde.

A la mémoire de mes grands parents

A mes chers tantes et oncles.

A mes cousins et cousines.

A toutes mes copines.

Et à toute l'équipe du laboratoire LCSCO qui m'a prêté main forte pour la réalisation de ce mémoire

Remerciements

Ce travail a été réalisé entre le laboratoire de master à l'université de Tlemcen et le laboratoire de recherche LCSCO.

Tout d'abord, je remercie le master qui nous a accepté grâce à nos efforts fournis lors des trois ans de License.

Je remercie Monsieur Choukchou-Braham Nouridine professeur à l'université de Tlemcen qui nous a accueillis dans son laboratoire de recherche LCSCO bras ouvert.

Je remercie de tout mon cœur mon encadreur Madame El-Korso Sanaâ, maitre de conférence « A » à l'université de Tlemcen pour sa présence, ses conseils, son grand cœur et sa gentillesse.

Je remercie aussi Madame Bedrane Sumeya, professeur à l'université de Tlemcen pour ses précieux conseils et son aide durant tout le stage.

J'ai l'honneur d'adresser mes sincères remerciements à Monsieur Choukchou-Braham Abderrahim professeur à l'université de Tlemcen et Madame Bouri Rokia maitre de conférence « B » à l'université de Sidi Bel Abbes d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Mostefa-Kara Bachir professeur à l'université de Tlemcen de m'offrir le plaisir de présider mon jury.

Je tiens à remercier Zineb Bensamaine et Selma khelifi pour leur aide et leurs précieux conseils, Fatima Mokri la technicienne du laboratoire LCSCO qui m'a aidé à effectuer la majorité des caractérisations telles que la BET, le FTIR et la SAA et Soumia Oumiloud la technicienne du laboratoire de master à l'université de Tlemcen qui m'a aidé à effectuer la DRX et l'analyse thermique.

Je remercie aussi le laboratoire LASNBIO qui nous a permis d'effectuer l'UV-Visible liquide.

Je remercie aussi le laboratoire de la recherche sur les macromolécules qui nous a permis d'effectuer l'UV-Visible du solide.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Partie bibliographique	
I. Introduction.....	3
II. Produits pharmaceutiques.....	3
III. Photocatalyse.....	5
III.1. Principe de la photodégradation.....	5
III.2. Mécanisme de la photodégradation.....	5
IV. Les semi-conducteurs.....	6
v. Le photocatalyseur TiO ₂	6
VI. Application de TiO ₂ dans la photocatalyse.....	7
VII. Limite de l'utilisation de TiO ₂	8
VIII. Application dans la photocatalyse.....	9
IX. Conclusion.....	11
Références bibliographiques.....	12
Chapitre 2 : Partie expérimentale	
I. Produits utilisés.....	13
II. Préparation des catalyseurs.....	13
II.1. Synthèse de TiO ₂	13
II.2. a. Synthèse de CeO ₂ -TiO ₂	14
II.2.b. Synthèse de ZnO-TiO ₂ et NiO-TiO ₂	14
III. Méthodes de caractérisations.....	14
III.1. Les analyses thermiques ATG, ATD, DSC.....	14
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	16
III.3. Adsorption / désorption d'azote à 77K (BET).....	16
III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).....	17
III.5. Spectroscopie UV-Visible à réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	18
III.6. Microscopie électronique à balayage.....	19
III.7. Spectroscopie d'absorption atomique SAA.....	19
IV. Teste catalytique.....	21
IV.1. Spectroscopie UV-Visible.....	21
IV.2. La demande chimique en oxygène DCO.....	22
Référence bibliographique.....	22
Chapitre III : Résultats et discussion	
I. Caractérisation des matériaux TiO ₂ , ZnO-TiO ₂ , CeO ₂ -TiO ₂ et NiO-TiO ₂	23
I.1. L'analyse thermique ATG, ATD, DSC.....	23
I.2. La diffraction des rayons X.....	24
I.3. L'adsorption-désorption de l'azote	25
I.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).....	27
I.5. Microscopie électronique à balayage.....	28

I.6. Spectroscopie d'absorption atomique.....	29
II. Résultats du teste catalytique.....	30
II.1. Spectroscopie UV-Visible.....	30
II.2. La demande chimique en oxygène.....	30
III. Conclusion.....	32
Références bibliographiques.....	33
Conclusion générale.....	34

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les mauvaises conditions d'assainissement, la pénurie d'eau, la dégradation de la qualité d'eau, l'émergence de maladies d'origine hydrique et le manque d'approvisionnement en eau salubre posent tous des problèmes mondiaux ; en raison de la demande croissante d'une population mondiale croissante. Les produits pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens, les surfactants et les produits de soin personnel sont complexes et résistants à la dégradation entraînant de nouvelles pressions sur les ressources en eau. Le nombre d'études mettant en évidence la prévalence de produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques a augmenté de manière significative depuis l'an 2000. Cela a suscité de nombreuses inquiétudes quant au manque de connaissances sur les effets potentiels des composés pharmaceutiques et de leurs métabolites sur les organismes humains et aquatiques, bien que ces substances soient présentes à l'état de traces ng/L à µg/L^[1].

La photocatalyse est une approche prometteuse pour réduire la pollution pharmaceutique^[2]. La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle. Ses avantages principaux sont: un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants^[3].

Le dioxyde de titane TiO₂ est considéré comme un matériau photocatalytique prototype pendant plusieurs décennies. La cinétique du porteur de charge détermine les propriétés photocatalytiques des matériaux au TiO₂. Bien que de nombreux matériaux semi-conducteurs aient été étudiés dans des applications photocatalytiques, le TiO₂ reste le plus important en raison de ses excellents avantages par rapport aux autres matériaux photocatalytiques. Dans les études en cours, de nombreux types de matériaux à base de TiO₂ ont été préparés au moyen de la construction nanostructurée, de l'ingénierie de la structure de bande, de la modulation de la structure de défauts, et de la décoration de surface, afin de promouvoir les performances photocatalytiques. Il est prévu que le TiO₂ continuera d'être le matériau prototype le plus important dans les futures études photocatalytiques^[4].

Ce travail a pour but de synthétiser des semi-conducteurs combinés, dont le principal est l'oxyde de titane préparé par la simple et habituelle méthode qui est le sol-gel ; ce dernier sera combiné avec d'autres oxydes tels que l'oxyde de nickel, l'oxyde de zinc et la cérine ; par précipitation. Ces matériaux seront testés dans la photodégradation des produits pharmaceutiques. Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre contient des rappels bibliographiques sur les produits pharmaceutiques, le principe de la photocatalyse et quelques applications de la photodégradation.
- Le deuxième chapitre contient la partie expérimentale ; où nous allons décrire les modes opératoires des synthèses des catalyseurs, les différentes techniques de caractérisation et le protocole suivi pour le teste catalytique.
- Le troisième chapitre contient la partie des résultats et discussion et est divisé en deux parties :
 - Partie 1 : consacrée pour la caractérisation des catalyseurs.

Introduction générale

- Partie 2 : consacrée pour les résultats de la photodégradation des produits pharmaceutique.

Références bibliographiques :

- [1] D. Kanakaraju, B. D. Glass and M. Oelgemöller, *Environmental Chemistry Letters* **2014**, *12*, 27-47.
- [2] R. B. Arthur, J. L. Bonin, L. P. Ardill, E. J. Rourk, H. H. Patterson and E. A. Stemmler, *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *358*, 1-9.
- [3] C. Sarantopoulos, *Thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse* **2007**.
- [4] B. Liu, X. Zhao, J. Yu, I. P. Parkin, A. Fujishima and K. Nakata, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2019**, *39*, 1-57.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Partie bibliographique

I. Introduction :

Les eaux usées ou effluents liquides sont classées en trois grandes catégories: les eaux domestiques, les eaux industrielles et les eaux pluviales. Ces dernières sont canalisées vers des stations d'épuration afin de subir les différents traitements.

Les stations d'épuration sont conçues uniquement pour éliminer les matières en suspension, les agents pathogènes et les éléments nutritifs contenus dans les eaux usées ^[1]. Mais il s'est avéré d'après plusieurs études que les composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées sont des micropolluants polaires ^[1] qui ne sont pas facilement éliminés après le traitement biologique dans ces stations ^[2]; ainsi que leur présence est potentiellement néfaste à la santé humaine, aux autres organismes vivants et plus généralement à l'écosystème. Pour cela ; ces dernières années, la dégradation des produits pharmaceutiques dans les eaux usées a pris un élan considérable.

Dans ce chapitre, nous décrirons les différents produits pharmaceutiques utilisés ainsi le procédé de leur dégradation ; puis nous présenterons les différents travaux réalisés dans ce domaine.

II. Produits pharmaceutiques :

Les produits pharmaceutiques, ou les médicaments sont des molécules organiques très stables et répondent à des normes internationales. Ils sont classés selon leur fonctions thérapeutiques; tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les antimétabolites, les antidépresseurs, les antihistaminiques, les fortifiants...etc^[3].

- a- **Les anti-inflammatoires** : possèdent les propriétés suivantes :
- Antalgiques : pour combattre la douleur.
 - Antipyrétiques : pour lutter contre les états fébriles.
 - Anti-inflammatoires : pour combattre l'inflammation.

Parmi les produits anti-inflammatoires, nous citons :

Le piroxicam est un anti-inflammatoire qui appartient à la famille des oxicams, qui sont des dérivés d'acide énoïque ^[4]. Il a été breveté par J.G. Lombardino en 1971 et est commercialisé par Pfizer Inc. sous le nom de Feldène depuis 1980. Les brevets ont expiré en 1992 et, depuis lors, il s'agit d'un médicament générique vendu dans le monde entier sous plusieurs noms commerciaux^[5]. Ce produit, doté d'antipyrétique puissant et des propriétés analgésiques, qui ont également une action protectrice contre différents agents oxydants ^[6]. Il est considéré comme un nouveau contaminant émergent présent dans diverses sources d'eau. Sa formule chimique est C₁₅H₁₃N₃O₄S, et sa structure est représentée dans le schéma I.1.

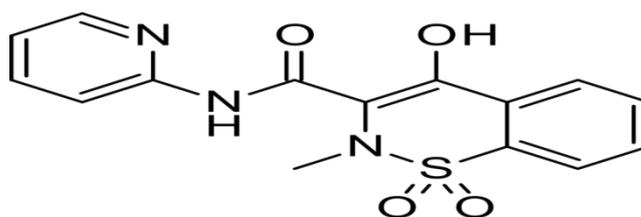


Schéma I.1 : Structure de la molécule « piroxicam ».

Chapitre I : Partie bibliographique

Ce composé a plusieurs formes tautomères stables dû à la combinaison de liaisons hydrogène intramoléculaires ^[7] (schéma I.2) et chaque forme absorbe dans l'UV-Visible ^[8] à une certaine longueur d'onde (tableau I.1) bien définie ^[7].

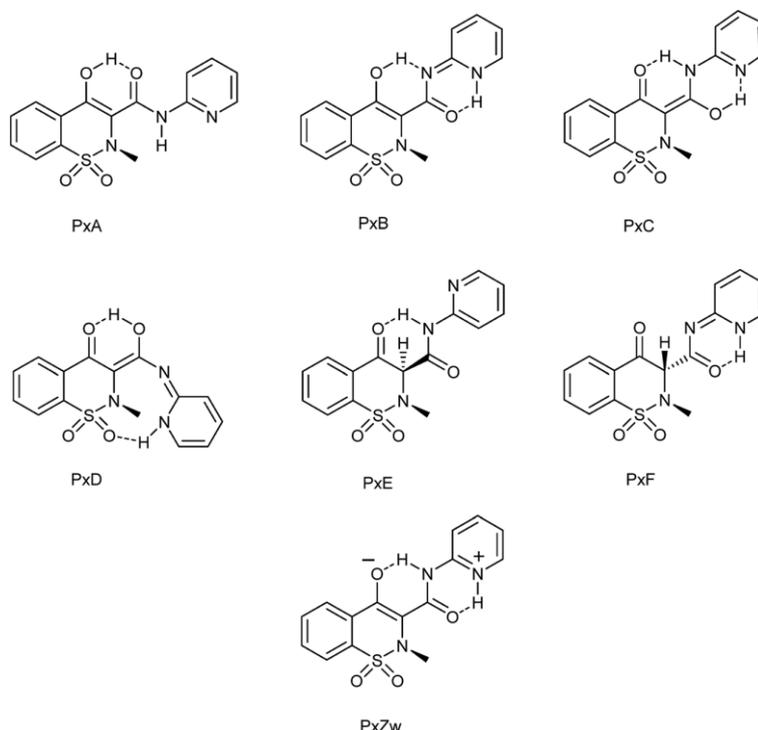


Schéma I.2 : Les différentes formes tautomères stables du piroxicam

Tableau I.1 : Longueur d'onde de quelques formes tautomères du piroxicam

Forme	λ (nm)
PxA	294
PxB	317
PxC	322
PxD	340
PxE	237
PxF	284
PzW	326

b- **Les antibiotiques :** Un antibiotique est un traitement qui détruit ou bloque une croissance bactérienne. L'un des antibiotiques, nous citons la « gentamicine ».

La gentamicine est un antibiotique de la classe des aminoglycosides ayant une activité à large spectre. C'est un agent bactéricide utilisé pour traiter et prévenir les infections bactériennes mycobactériennes, entérococciques et à Gram négatif sévère^[9]. Il s'agit d'un agent hydrophile qui est distribué dans tout le fluide corporel et excrété par le rein sous forme inchangée, principalement par filtration glomérulaire ^[10]. Sa formule chimique est $C_{21}H_{43}N_5O_7$, et est représenté dans le schéma I.3

Chapitre I : Partie bibliographique

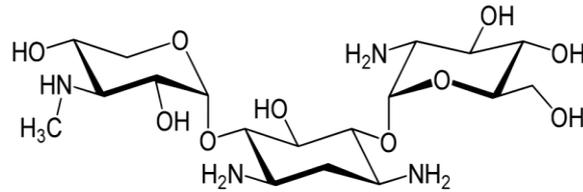


Schéma I.3 : Structure de la molécule de « gentamicine ».

III. Photocatalyse :

La photocatalyse est la technique la plus performante pour la dégradation des produits pharmaceutiques et la plus distinctive pour l'élimination des contaminants persistants des eaux usées. Tous les polluants aquatiques organiques ou inorganiques toxiques peuvent être complètement minéralisés par cette technique en substances plus biodégradables et sans danger pour l'environnement à faible coût ^[11].

1. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux (soit l'UV soit le visible). Une fois que le semi-conducteur absorbe les photons, une activation s'établit et se manifeste par la formation de la paire « trou-électron » ou « h^+ , e^- » ; puis il y a une génération d'espèces oxydantes actives, instables et non sélectives, telles que les radicaux hydroxyles HO^\bullet , susceptibles d'oxyder la plupart des polluants organiques présents dans l'eau ^[12].

La capacité de dégradation dépend de plusieurs paramètres^[13] ; tels que :

- La nature et l'intensité de la radiation lumineuse.
- La teneur en eau permettant la production des radicaux hydroxyles HO^\bullet .
- La nature et la concentration en polluant.
- La température et le pH du milieu réactionnel.

La réaction photocatalytique peut s'écrire comme suit :



2. Mécanisme de la photocatalyse

Le mécanisme de la photocatalyse est similaire à celui de la catalyse hétérogène, et comporte 5 étapes :

1. Diffusion des réactifs (polluants) : c'est une étape physique dans laquelle il se produit un transfert des polluants de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs: c'est une étape chimique où les polluants sont à la surface et dans les pores du catalyseur (semi-conducteur).
3. Réaction en phase adsorbée: c'est une étape chimique où le catalyseur réagit avec la substance polluante pour la dégrader.
4. Désorption des produits: après la dégradation des polluants et donc la formation de nouvelles molécules ou produits tels que le CO_2 et H_2O ou encore des produits intermédiaires; ces derniers vont désorber à la surface du catalyseur.

Chapitre I : Partie bibliographique

5. Diffusion des produits: les produits formés subissent un transfert de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

IV. Les semi-conducteurs :

Les solides sont classés usuellement en trois catégories :

*Les conducteurs: ce sont des matériaux qui possèdent une bande de conduction partiellement remplie, dans laquelle les électrons peuvent acquérir l'énergie cinétique assurant le transport de charge.

*Les isolants: ce sont des matériaux qui possèdent une bande de conduction totalement vide ; dans ce cas, les électrons de la bande de valence entièrement remplie ne peuvent pas contribuer à la conduction électrique puisque l'état énergétique vacant n'est pas accessible.

*Les semi-conducteurs: ne sont qu'un cas particulier des isolants pour lesquels une conduction électrique peut être obtenue sous certaines conditions, l'une d'entre elles est que la bande de gap qui est l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction soit faible. Le tableau I.2 présente quelques semi-conducteurs avec leur énergie de gap.

Tableau I.2: Energie de gap de quelques semi-conducteurs

Semi-conducteur	Energie de gap (ev)	Référence
NiO	3,55	[14]
ZnO	3,13	[15]
CeO ₂	2,88	[16]
SnO ₂	3,6-3,8	[17]

V. Le photocatalyseur TiO₂ :

Le photocatalyseur ou semi-conducteur TiO₂ existe sous trois formes cristallines:

*L'anatase qui cristallise dans un système quadratique^[13], présentant une énergie de bande interdite égale à 3,2 ev correspondant à une longueur d'onde $\lambda=385$ nm^[18].

*Le rutile qui cristallise aussi dans un système quadratique^[13], présentant une énergie de bande interdite égale à 3 ev correspondant à une longueur d'onde $\lambda=410$ nm^[18].

Ces deux formes sont très répandues et présentent une activité photocatalytique, mais la forme anatase est la plus active^[13].

La troisième forme est la brookite, présentant une activité électrochimique plus importante que l'anatase et aussi une bande interdite plus élevée^[18].

Chapitre I : Partie bibliographique

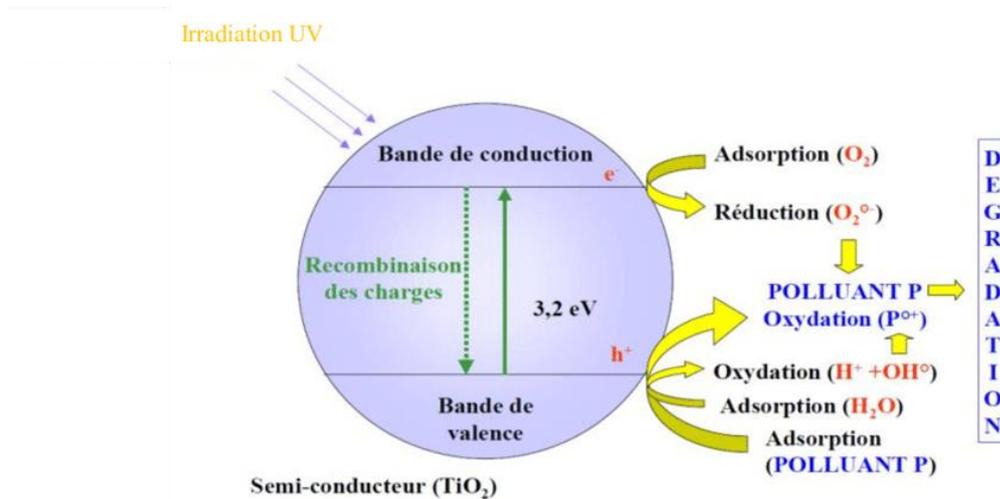
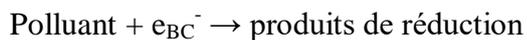
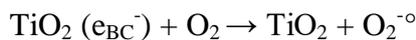
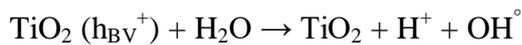


Figure I.1: Une représentation schématique de la photocatalyse par TiO₂

Les principales réactions mises en jeu^[19] :



Caractères de TiO₂:

L'oxyde de titane TiO₂ est le photocatalyseur le mieux adapté aux applications environnementales en raison de^[20] :

- Son inertie chimique et biologique.
- Son puissant pouvoir oxydant sous irradiation UV.
- Sa stabilité à long terme.
- Sa non toxicité.
- Sa rentabilité.

VI. Application de TiO₂ dans la photocatalyse :

Parmi les travaux de dégradation des produits pharmaceutiques qui ont été effectués en utilisant le TiO₂ sans qu'il soit modifié ; nous citons :

Kaur et al.^[21] ont travaillé sur un anti-inflammatoire « Kétoralac trométhamine » sous irradiation solaire (intensité= 75,6k) pendant 2h, suivi par UV-Visible à une longueur d'onde égale à 320nm et par la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse.

Chapitre I : Partie bibliographique

Différentes concentrations de ce traitement ont été testés, les résultats obtenus (tableau I.3) montrent que leur dégradation décroît en augmentant la concentration de l'anti-inflammatoire.

Tableau I.3: Résultats de la dégradation du « kétoralac trométhamine »

Concentration (mg/L)	10	20	30	40
Conversions (%)	99	97	65	61

Conditions : pH=4,4 ; TiO₂=0,5g ; temps= 2h

Wang et al.^[22] ont travaillé sur un antiviral « Tamiflu », en utilisant une lampe UV-A (1,8mWcm⁻², 365nm), suivi par HPLC et TOC. Après 6h d'irradiation, la conversion obtenue est de 46% pour une masse de TiO₂ égale à 20 mg et atteint les 67% pour un 0,1g en TiO₂.

Georgaki et al.^[23] ont travaillé sur des produits pharmaceutiques tels que « l'ibuprofène (IBP) et le carbamazépine (CBZ) » avec différentes concentrations, en utilisant une lampe UV-A (150 W, 365nm) et suivi par HPLC. Les conversions obtenues sont très proches comme le montre le tableau I.4.

Tableau I.4: Résultats de la dégradation de IBP et CBZ

Medicaments	Concentration (mg/L)	Conversions (%)	Temps (min)
IBP	40	98	35
IBP	10	100	20
CBZ	80	98	180
CBZ	10	99	30

Condition : TiO₂= 0,1g , pH=6 pour CBZ et pH=4 pour IBP

Méndez-Arriaga et al.^[24] ont travaillé sur les anti-inflammatoires, en utilisant TiO₂ sous irradiation solaire suivi par HPLC, TOC, et la COD. Après 4h d'irradiation, ils ont obtenu les résultats représentés dans le tableau I.5.

Tableau I.5: Résultats de la dégradation des anti-inflammatoires.

Médicament	[TiO ₂] (g)	Conversion (%)
Diclofénac	0,1	85
Naproxène	0,1	55
Ibuprofène	1	45

Condition : temps= 4h

VII. Limites de l'utilisation de TiO₂ :

En revanche ; ce photocatalyseur présente quelques limites d'utilisations telles que :

- La recombinaison rapide de la paire « trou-électron ».
- L'activité photocatalytique sous irradiation solaire est très faible par rapport à celle de l'irradiation UV.

Pour améliorer l'activité de ce photocatalyseur, quelques méthodes sont envisageables :

1) Nouvelles préparations de TiO₂ :

La méthode la plus utilisée pour la préparation de ce semi-conducteur est la méthode sol-gel, en revanche ; une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de TiO₂ anatase-

Chapitre I : Partie bibliographique

rutile couplé a été exploité et repose sur la dissolution partielle de la rutile dans l'acide sulfurique H_2SO_4 , puis une précipitation de Ti^{4+} par addition de l'ammoniac $NH_3(aq)$ ^[18].

2) Combinaison de TiO_2 avec un autre semi-conducteur :

Cette combinaison a pour but de minimiser la recombinaison de charges photo-excitées c'est-à-dire la paire « trou-électron », et d'augmenter l'activité photocatalytique de dégradation^[18].

3) Combinaison de TiO_2 avec d'autres adsorbants :

Cette combinaison a pour but « une adsorption et une dégradation photocatalytique » de manière synergique. La substance adsorbante peut être soit : des zéolithes, des argiles ou du charbon actif^[18].

VIII. Applications dans la photocatalyse :

Plusieurs travaux ont étudié la réaction de la photodégradation des produits pharmaceutiques en utilisant des catalyseurs à base de titane, nous citons :

Bhatia et al.^[25] ont travaillé sur l'ibuprofène, avec des catalyseurs à base d'oxyde de titane dopés au bismuth et au nickel en utilisant une lampe UV (36W, 254nm), suivi par le model de Langmuir-Hinshelwood, les résultats sont regroupés dans le tableau I.6.

Tableau I.6: Résultats de la dégradation de « l'ibuprofène »

Catalyseurs	Conversions (%)
TiO_2	76
0,25%Bi- TiO_2	89
0,25%Ni- TiO_2	50

Conditions : pH=6, temps d'irradiation=6h, masse du catalyseur=2g.

Le catalyseur le plus performant est l'oxyde de titane dopé au bismuth à 0,25%. La littérature a révélé que, parmi de nombreux dopants aux ions de métaux de transition, le Bi semble être un dopant efficace, car le rayon des ions Bi est presque similaire à celui des ions titane, de sorte que cet ion métallique se fond dans la structure du réseau de cristaux de titane, ce qui contribue à déplacer l'absorbance dans les spectres visibles, et par conséquent, augmentent l'activité photocatalytique^[26].

Zhang et al.^[27] ont travaillé sur différents produits pharmaceutiques sous irradiation solaire pendant 10h, en utilisant le catalyseur P25- TiO_2 /TEOS à un pH=6, suivi par HPLC et GC-MS. Les conversions atteintes sont de 85% pour l'ibuprofène, 94% pour le naproxène et 65% pour le diclofenac.

Mugunthan et al.^[17] ont travaillé sur « le diclofénec (20mg/L) » en utilisant un catalyseur combiné de deux semi-conducteurs TiO_2 - SnO_2 (0,8g) synthétisé par la méthode hydrothermale, et ont obtenu une conversion de 100% après 5h d'irradiation UV sous un pH égal à 5, suivi par TOC et GC-MS.

Uheida et al.^[28] ont travaillé sur les anti-inflammatoires en utilisant le TiO_2 - NH_2 sous irradiation solaire suivi par UV-Visible à différentes longueurs d'onde selon les absorptions des différents produits. Les résultats de cette expérience sont représentés dans le tableau I.7.

Chapitre I : Partie bibliographique

Tableau I.7: Résultats de la dégradation des anti-inflammatoires.

Matériel	Source de lumière	Médicaments	Longueur d'onde (nm)	Conversion (%)	Temps (min)
PAN-CNT/TiO ₂ -NH ₂ composites nanofibres	Lumière visible 100W	Ibuprofène	222	100	210
		Cettrizine	229	100	50
		Naproxène	232	100	90

Conditions : C₀=5mg/L, masse de TiO₂-NH₂=15mg, pH=2.

González et al.^[29] ont travaillé sur l'antibiotique « trimethoprim » en utilisant une argile « montmorillonite » intercalée au Ti dopé au Cr³⁺ et Fe³⁺ sous irradiation UV (150W, 366nm) suivi par HPLC, UV-Visible à une longueur d'onde égale à 288nm et par la GC-MS. Après 4h d'irradiation différentes conversions ont été obtenues. Pour la montmorillonite seule la conversion est faible (10%), une fois cette dernière est intercalée au Ti et dopée au Fe ; la conversion atteint les 55%, en changeant le dopant par le Cr la conversion s'améliore et atteint les 75%. Et donc le dopant le plus efficace dans cette réaction est chrome.

Bilgin Simsek^[30] a travaillé sur des produits pharmaceutiques en utilisant le TiO₂ dopé au bore sous irradiation UV-A (8W, 365nm) et solaire, suivi par HPLC et TOC. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.8.

Tableau I.8: Résultats de la dégradation des produits pharmaceutiques

Catalyseurs	Diclofénac		Ibuprofène		Flurbiprofène	
	UV	Visible	UV	Visible	UV	Visible
TiO ₂	78%	20%	85%	45%	90%	35%
1% B-TiO ₂	78%	20%	85%	45%	90%	40%
3% B-TiO ₂	80%	55%	88%	78%	95%	78%
5% B-TiO ₂	85%	70%	92%	82%	98%	80%
8% B-TiO ₂	90%	75%	95%	90%	98%	92%
	5h	5h	5h	6h	5h	6h

Conditions : pH=6,5, masse du catalyseur=1g, C₀=20mg/L.

Nous remarquons que la conversion s'améliore en augmentant la teneur du bore, et donc le catalyseur le plus performant est le 8% B-TiO₂.

Eskandarloo et al.^[31] ont travaillé sur un produit pharmaceutique appelé « phenazopyridine » en utilisant TiO₂/CeO₂ synthétisé par un traitement mécanique, sous irradiation UV-C (15W, 254nm). Dans ce travail, un plan d'expérience a été adopté pour étudier les différents paramètres tels que le dosage du catalyseur, la concentration initiale du produit pharmaceutique, le temps d'irradiation et la distance entre la lampe UV et la solution. La conversion maximale obtenue est de 97,74% pour 0,41 g de TiO₂/CeO₂, 6,61 mg de phenazopyridine, 30 min d'irradiation et 2 cm comme distance idéale entre la lampe et la solution.

L'optimisation pour le processus de Fenton homogène de la dégradation du piroxicam en solution aqueuse a été étudiée par Gutiérrez et al.^[4] ; bien que le piroxicam soit capable de complexer les ions métalliques du fer (II) et du fer (III), il a été constaté que la complexation n'empêchait pas le développement de la réaction de Fenton. Les concentrations initiales de fer

Chapitre I : Partie bibliographique

(II) et du peroxyde d'hydrogène permettant une dégradation optimale du substrat à pH 3,0 sont respectivement de $3,69.10^{-4}$ mol/L et de 0,53 mol/L. Le suivi est effectué par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde estimée à 380 nm.

Naveed et al.^[10] ont travaillé sur la gentamicine dans différents milieu, ils ont trouvé que cette molécule se dégrade beaucoup plus longtemps lorsqu'elle est dans un milieu basique, alors qu'elle se dégrade également en présence d'un milieu acide, de chaleur et d'une lumière UV de 243 nm.

IX. Conclusion :

Au cours de cette analyse bibliographique ; nous avons constaté que malgré les performances de l'oxyde de titane en tant que photocatalyseur, une combinaison de ce dernier avec d'autres matériaux pourra améliorer l'activité catalytique de la dégradation des produits pharmaceutiques et créer une certaine synergie entre les deux semi-conducteurs et résoudre le problème de recombinaison trou-électron.

En outre, peu de travaux ont étudié la photodégradation de la gentamicine et le piroxicam. Pour cela, notre objectif est de préparer le semi-conducteur TiO_2 combiné avec d'autres semi-conducteurs tels que la cérine CeO_2 , l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de nickel NiO par des méthodes simples tels que sol-gel et la précipitation, puis tester leurs activités catalytiques dans la photodégradation des produits pharmaceutiques comme la gentamicine et le piroxicam sous irradiation UV.

Chapitre I : Partie bibliographique

Références bibliographiques

- [1] A. Kaur, A. Umar and S. K. Kansal, *Applied Catalysis A: General* **2016**, *510*, 134-155.
- [2] N. Jallouli, L. M. Pastrana-Martínez, A. R. Ribeiro, N. F. F. Moreira, J. L. Faria, O. Hentati, A. M. T. Silva and M. Ksibi, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *334*, 976-984.
- [3] T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme and Z.-S.-. Ninette, *Environmental science & technology* **2002**, *36*, 3855-3863.
- [4] E. L. Gutiérrez, M. P. Montaña and G. V. Ferrari, *Journal of Water Process Engineering* **2019**, *28*, 82-87.
- [5] J. G. Lombardino and J. A. Lowe III, *Nature Reviews: Drug Discovery* **2004**, *3*, 853-862.
- [6] R. M. Santiago, J. Barbiero, B. J. Martynhak, S. L. Boschen, L. M. da Silva, M. F. P. Werner, C. Da Cunha, R. Andreatini, M. M. S. Lima and M. A. B. F. Vital, *J Neural Transm (Vienna)* **2014**, *121*, 671-682.
- [7] D. Ivanova, V. Deneva, D. Nedeltcheva, F. S. Kamounah, G. Gergov, P. E. Hansen, S. Kawauchid and L. Antonova, *The Royal Society of Chemistry 2015* **2015**, *5*, 31852-31860.
- [8] S. Singh, J. R. Patel and S. Kare, *Asian Journal of Research in Chemistry* **2016**, *9*, 82.
- [9] R. Dagil, C. O'Shea, A. Nykjaer, A. M. J. J. Bonvin and B. B. Kragelund, *Journal of biological chemistry* **2013**, *288*, 4424-4435.
- [10] S. Naveed, N. Waheed, S. Nazeer and F. Qamar, *American Journal of Chemistry and Applications* **2014**, *4*, 36-39.
- [11] S. K. Kansal, R. Lamba, S. K. Mehta and A. Umar, *Materials Letters* **2013**, *106*, 385-389.
- [12] K. H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid and M. A. M. Rashid, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 1033-1041.
- [13] S. Helali, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1* **2012**.
- [14] M. Faisal, F. A. Harraz, A. A. Ismail, A. M. El-Toni, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry and M. S. Al-Assiri, *Ceramics International* **2018**, *44*, 7047-7056.
- [15] V. R. Chelli and A. K. Golder, *ECSN* **2018**, *208*, 149-158.
- [16] L. Hong, W. Mengyang, W. Yong, L. Yuguang, C. Weiran and S. Yun, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**.
- [17] E. Mugunthan, M. B. Saidutta and P. E. Jagadeeshbabu, *Environ Technol* **2017**, 1-13.
- [18] A. G. Agrios and P. Pichat, *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, *35*, 655-663.
- [19] M. W. Ghellil, *Mémoire de master, Département de chimie, Tlemcen* **2017**.
- [20] A. Eslami, M. M. Amini, A. R. Yazdanbakhsh, A. Mohseni-Bandpei, A. A. Safari and A. Asadi, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2016**, *91*, 2693-2704.
- [21] A. Kaur, A. Umar and S. K. Kansal, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *459*, 257-263.
- [22] W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, Z.-M. Wang, H.-Y. Hu, N. Negishi and M. Torimura, *Chemosphere* **2015**, *131*, 41-47.
- [23] I. Georgaki, E. Vasilaki and N. Katsarakis, *American Journal of Analytical Chemistry* **2014**, *05*, 518-534.
- [24] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas and J. Giménez, *Water Research* **2008**, *42*, 585-594.
- [25] V. Bhatia and A. Dhir, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4*, 1267-1273.
- [26] N. S. Begum, H. M. Farveez Ahmed and K. R. Gunashekar, *Indian Academy of Sciences* **2008**, *31*, 747-751.
- [27] H. Zhang, P. Zhang, Y. Ji, J. Tian and Z. Du, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 1108-1115.
- [28] A. Uheida, A. Mohamed, M. Belaqziz and W. S. Nasser, *Separation and Purification Technology* **2019**, *212*, 110-118.
- [29] B. González, R. Trujillano, M. A. Vicente, V. Rives, S. A. Korili and A. Gil, *Applied Clay Science* **2019**, *167*, 43-49.
- [30] E. Bilgin Simsek, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *200*, 309-322.
- [31] H. Eskandarloo, A. Badiei and M. A. Behnajady, *Desalination and Water Treatment* **2014**, *54*, 3300-3310.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre II : Partie expérimentale

Nous avons vu précédemment que le but de ce travail est de synthétiser le semi-conducteur TiO_2 par Sol-Gel puis le combiné avec d'autres semi-conducteurs tels que la cérine CeO_2 , l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de nickel NiO par la méthode de précipitation avec un pourcentage molaire de 22 % en métal (mol/mol) ainsi tester leurs activités catalytiques dans la photodégradation des produits pharmaceutiques comme le piroxicam et la gentamicine sous irradiation UV.

Ce chapitre décrira le mode opératoire de la synthèse des matériaux, les différentes méthodes de caractérisation ainsi que le teste catalytique.

I. Produits utilisés :

Le tableau suivant rassemble les propriétés des différents produits utilisés dans ce travail.

Tableau II.1 : Les différents produits utilisés et leurs caractéristiques.

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm^3)	Fournisseur
Isopropoxyde de titane	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,219	0,960	SIGMA-ALDRICH
Propan-1-ol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,090	0,803	PROLABO
Ammoniaque	NH_4OH	35,040	0,880	PROLABO VWR
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	--	Biochem, chemopharma
Acide nitrique	HNO_3	63,010	1,4	SIGMA-ALDRICH
Acide chloridrique	HCl	36,460	1,19	SIGMA-ALDRICH
Hexaméthylènetétramine	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	140,186	1,330	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,220	--	ALDRICH
Nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,490	--	ALDRICH
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,790	--	ALDRICH
Piroxicam	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	331,346	--	FRATER-RAZES
Gentamicine	$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_7$	477,596	--	FRATER-RAZES

II. Préparation des catalyseurs

II.1. Synthèse de TiO_2

La méthode la plus répandue pour préparer ce photocatalyseur est la méthode sol-gel^[1]. Dans un premier bécher ; 30,5mL d'isopropoxyde de titane sont mélangés avec 18mL de propanol mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée (Solution A) ; puis dans un deuxième bécher ; 1,2mL de NH_4OH sont mélangés avec 28mL d'eau et 18mL de propanol (Solution B). La solution B est versée dans la solution A, et un sol blanc est formée après agitation à

Chapitre II : Partie expérimentale

60°C pendant 6h. Le mélange est laissé vieillir toute une nuit puis séché dans l'étuve pendant 18h à 80°C. Le solide récupéré est calciné dans un four (figure II.1) à 500°C pendant 1h avec un pas de 3°C/min.



Figure II.1 : Image du four de calcination

II.2.a. Synthèse de CeO_2-TiO_2

La méthode adoptée pour cette synthèse est la précipitation^[2]. Pour cela ; 0,016mol de TiO_2 préparé précédemment sont mélangés avec $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrates de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, puis 60mL de propanol sont ajoutés au mélange des solides, la solution obtenue est dispersée par ultrasons (50-60Hz) pendant 15min (Solution A). D'autre part, une quantité d'hexaméthylènetétramine (HMT) est dissoute dans 40ml d'eau (Solution B). Les solutions A et B sont mises dans un grand béccher sous agitation pendant 2h à 75°C. Le mélange en fin de réaction est filtré, lavé et séché à l'air pendant une nuit puis dans l'étuve à 80°C pendant 6h. Le solide récupéré est calciné par la suite dans les mêmes conditions précédentes.

II.2.b. Synthèse de $ZnO-TiO_2$ et $NiO-TiO_2$

Pour préparer ces deux solides, la même méthode a été adoptée en gardant les mêmes quantités de TiO_2 et des sels précurseurs qui sont les nitrates de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et les nitrates de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, mais en éliminant l'agent HMT et en le remplaçant par une quantité de NaOH en goutte à goutte jusqu'à un pH égal à 10 sous agitation. Cette dernière est prolongée pendant 2h à 75°C, le mélange réactionnel subit les mêmes étapes de filtration, séchage et calcination.

III. Méthodes de caractérisation :

III.1. Les analyses thermiques ATG, ATD, DSC

Ces analyses sont effectuées dans le but de déterminer l'effet de la température sur les matériaux synthétisés et voir les différentes réactions qui ont eu lieu. Cette technique est destructive c'est-à-dire que l'échantillon est irrécupérable, et se fait sur un matériau séché et non calciné.

L'analyse thermique gravimétrique ATG : cette analyse mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée^[3]. Cette variation de masse peut être soit une perte de masse due à la décomposition, l'évaporation, la réduction ou la désorption et la sublimation ; soit un gain de masse due à l'oxydation ou à l'adsorption.

Chapitre II : Partie expérimentale

L'analyse thermique différentielle ATD : cette analyse mesure la variation de la température entre un échantillon et une référence (la référence est un matériau inerte thermiquement en fonction du temps et de la température) lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée^[4]. Cette analyse vient généralement compléter l'analyse ATG.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC : cette analyse mesure la variation du flux thermique (quantité de chaleur émise ou reçue par un échantillon) lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée^[3]. La figure II.2 représente les pics correspondant aux différentes réactions.

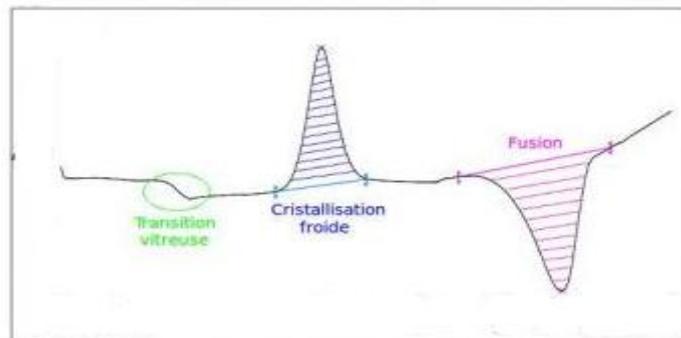


Figure II.2 : Courbe DSC présentant différents pics correspondant aux différentes réactions

L'appareil responsable de cette analyse est « LINSEIS.STA.PT 1600 », au niveau de l'université de Tlemcen (figure II.3)

Les conditions opératoires :

- L'intervalle de température : 20°C-800°C.
- La vitesse : 10K/min.
- Le gaz : sous air
- Le porte échantillon : en alumine
- La masse de l'échantillon : 8mg.



Figure II.3 : Photo de l'appareil LINSEIS.STA.PT 1600

Chapitre II : Partie expérimentale

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse est effectuée dans le but de déterminer les propriétés structurales telles que les phases cristallines existantes dans les échantillons, elle repose sur le principe d'irradier l'échantillon par un rayonnement X de longueur d'onde λ définie ($\lambda=1,54\text{Å}$), afin d'avoir les angles de diffraction des rayons X, qui caractérise le réseau cristallin^[4].

La relation qui permet de relier la distance interréticulaire d_{hkl} et le rayonnement incident (longueur d'onde λ) est la loi de Bragg^[5] :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda$$

Avec :

d_{hkl} (Å) : la distance interreticulaire d'un faisceau

θ (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg)

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident

n : ordre de diffraction de Bragg.

La préparation de l'échantillon à analyser se fait d'une manière très simple. Il suffit de broyer l'échantillon pour avoir une poudre très fine, puis la mettre dans le porte échantillon, ensuite l'introduire dans l'appareil d'analyse.

Cette analyse n'est pas destructive, et se fait généralement sur un matériau calciné. L'appareil responsable de cette analyse est « Rigaku Miniflex 600 » (figure II.4) à l'université de Tlemcen.

Les conditions opératoires :

- Domaine 2θ : compris entre 20° et 80°
- Le pas : $0,02^\circ$
- La vitesse : $4^\circ/\text{min}$



Figure II.4 : Photo de l'appareil « Rigaku Miniflex 600 »

III.3. Adsorption/désorption d'azote à 77K (BET)

Cette analyse est effectuée dans le but de déterminer les propriétés texturales des échantillons telles que la surface spécifique, le volume poreux et déduire le diamètre des pores. Elle repose sur l'adsorption/désorption de l'azote à la surface du catalyseur pour former une monocouche afin de déterminer le type de l'isotherme d'équilibre.

La surface spécifique exprimée en (m^2/g), est déterminée en appliquant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller^[6] (BET) de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption.

Chapitre II : Partie expérimentale

L'équation donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche est la suivante:

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} * \frac{P}{P_0}$$

Avec :

V : volume de gaz adsorbé

V_m : capacité de la monocouche (volume nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche)

P: pression d'adsorbat

P_0 : pression d'équilibre liquide- vapeur de l'adsorbat à la température de la mesure

C : constante de BET liée à l'énergie d'adsorption sur la monocouche

En traçant cette droite, le volume molaire V_m peut être calculé comme suit :

$$V_m = \frac{1}{\text{pente} + 0.0}$$

Et donc la surface spécifique S est donnée par la relation :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot s}{V_M \cdot m}$$

Avec :

N_A : nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

s : surface occupée par une molécule d'azote ($s = 16,2 \text{ \AA}^2$)

V_M : volume molaire de l'azote (m^3/mol)

m : masse de l'échantillon (g).

Cette analyse n'est pas destructive et l'appareil responsable est appelé « NOVA 1000e » au niveau du laboratoire LCSCO (figure II.5).

Conditions opératoires :

- Dégazage pendant une nuit à 250°C.



Figure II.5 : Photo de l'appareil « NOVA 1000e »

III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)

Cette analyse est effectuée dans le but d'identifier les fonctions chimiques par les vibrations caractéristiques (vibrations d'élongation ou de déformation) des liaisons existantes dans l'échantillon à analyser dans les conditions normales de pression et de température (CNTP), elle repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique IR.

Chapitre II : Partie expérimentale

Le spectre d'absorption obtenu est enregistré à température ambiante dans le domaine compris entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un spectromètre relié avec un ordinateur pour l'interprétation du spectre^[7].

La méthode adoptée lors de cette analyse est celle du KBr, où une petite quantité du catalyseur est broyé avec une quantité de KBr de façon à avoir des proportions (10% catalyseur/90% KBr), ce mélange est introduit dans le porte échantillon et compressé. Ce dernier est placé dans l'appareil pour l'analyse, sauf pour l'oxyde de titane TiO_2 où l'analyse a été faite par la méthode ATR.

Cette technique est destructive et l'appareil responsable de cette analyse est « Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer », au niveau du laboratoire LCSCO (figure II.6).



Figure II.6 : Photo de l'appareil « Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer »

III.5. Spectroscopie UV-Visible à réflexion diffuse (UV-Vis en RD) :

Cette analyse est effectuée dans le but de déterminer les énergies des bandes interdites des différents catalyseurs synthétisés, elle permet l'accès qualitatif pour voir la nature des liaisons présentes dans l'échantillon et l'accès quantitatif afin de déterminer la concentration des espèces qui absorbent dans le domaine compris entre 200 et 800nm.

Dans le cas d'un échantillon en poudre ou en pâte, la réflexion diffuse est appliquée^[8].

L'appareil responsable de cette analyse est « SPECORD 200 PLUS analytik jena » au laboratoire de la recherche sur les macromolécules à l'université de Tlemcen (figure II.7).



Figure II.7 : Photo de l'appareil « SPECORD 200 PLUS analytik jena »

Chapitre II : Partie expérimentale

III.6. Microscopie électronique à balayage :

Cette analyse est effectuée dans le but de se renseigner sur la topographie et la morphologie des grains de l'échantillon, elle donne une image en 3D après une période de balayage.

Cette dernière repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons, afin de produire des électrons secondaires, ces derniers vont donner une image correspondant à l'échantillon^[3].

La microscopie à balayage est une analyse non destructive, et elle est généralement effectuée sur les catalyseurs calcinés par l'appareil « HITACHI TM-1000 Tabletop Microscope » (figure II.8) à l'université de Tlemcen.



Figure II.8 : Photo de l'appareil « HITACHI TM-1000 Tabletop Microscope »

III.7. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basé sur le phénomène d'adsorption du rayonnement électronique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre de la transition électronique.

Cette analyse permet la détermination de la teneur exacte du métal ou n'importe quel élément voulu dans le matériau étudié, selon la disponibilité des lampes.

Principe :

L'échantillon à analyser est réduit en vapeurs atomique par l'atomiseur, les vapeurs ou l'aérosol formé arrive dans une chambre de nébulisation afin d'éliminer les grosses gouttelettes. Ensuite les atomes à l'état fondamental absorbent le rayonnement spécifique émis par la lampe. Enfin nous déterminons l'absorbance proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à analyser.

L'absorbance est lié à la concentration par la loi de Beer-Lambert :

$$A = K.C$$

Chapitre II : Partie expérimentale

Protocole :

Dans un premier temps, il faut chercher la quantité maximale détectée par l'appareil. Par exemple pour le nickel la concentration maximale est de 7ppm et celle du zinc est de 1ppm. A partir de ces concentrations, des solutions mères sont préparées.

Pour tracer la courbe d'étalonnage afin de déterminer la constante K, nous préparons des solutions à différentes concentrations inférieurs à celle de la solution mère par dilution.

La figure II.9 représente les courbes d'étalonnage des métaux étudiés.

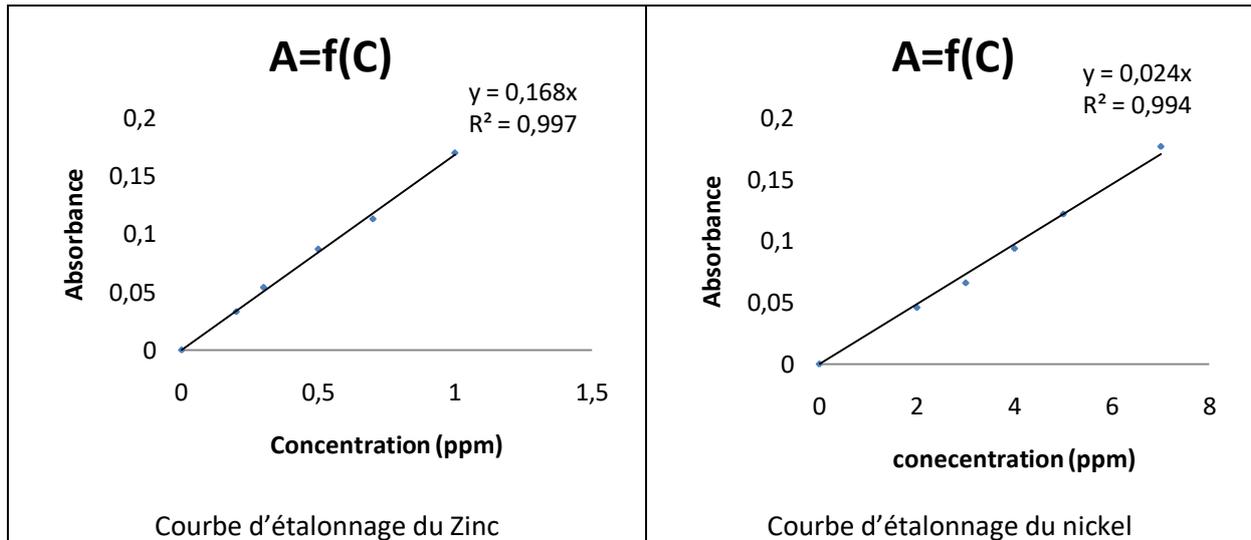


Figure II.9 : Courbes d'étalonnage du zinc et du nickel

Concernant la minéralisation du solide, dans un erlenmeyer une solution d'eau régale (7mL de HCl/3mL de HNO₃) est ajoutée à une quantité de catalyseur, le mélange est chauffé jusqu'à évaporation de tout le liquide, ensuite une solution (2mL d'eau/2mL de HCl) est introduite dans le même erlen et remise à bouillir de nouveau. La solution résultante est introduite dans une fiole de façon à avoir une solution de 100mL.

L'appareil responsable de cette analyse est appelé « Perkin Elmer instrument A Analyst 300 Atomic Absorption Spectrometer », au niveau du laboratoire LCSCO (figureII.10).



Figure II.10 : Photo de l'appareil « Perkin Elmer instrument A Analyst 300 Atomic Absorption Spectrometer »

Chapitre II : Partie expérimentale

IV. Test catalytique

Afin de voir l'efficacité des matériaux synthétisés, le test catalytique qui est la « photodégradation » a été effectué sur des produits pharmaceutiques tels que la gentamicine et le piroxicam sous irradiation UV, en utilisant un photo-réacteur mono-lampe, une lampe UV de longueur d'onde $\lambda=254\text{nm}$ et un générateur 230V, 10W et 50-60Hz (figure II.11).

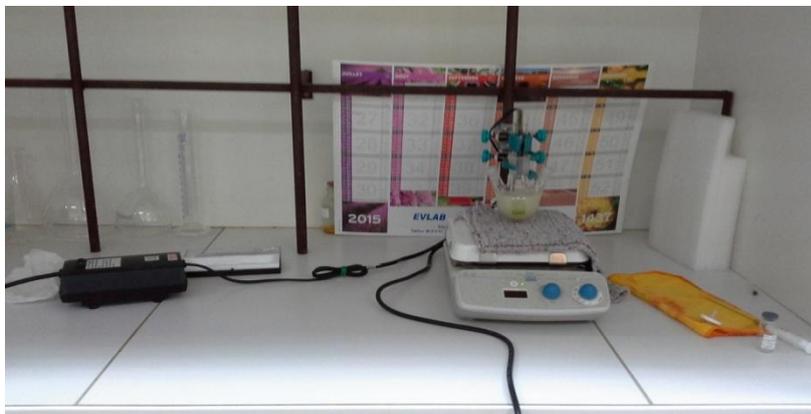


Figure II.11 : Montage de la photodégradation des produits pharmaceutiques

Les solutions de gentamicine et du piroxicam sont réalisées à partir des solutions injectables 80 mg/2 mL et 20 mg/1 mL respectivement, auxquelles une quantité d'eau est ajoutée pour atteindre une solution de 100 mL.

0,1g de catalyseur est ajouté aux solutions préparées précédemment et qui sont introduites dans des ballons tricol. Ces mélanges sont mis sous agitation dans l'obscurité pendant 30min, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Cependant, un premier prélèvement est effectué ($t=0$). Le mélange poursuit sa dégradation pendant 2h puis faire un deuxième prélèvement.

Le même protocole est refait pour différentes masses de catalyseurs (0,05g et 0,15g).

Le suivi de la dégradation se fait par la spectroscopie UV-Visible, et par la demande chimique en oxygène DCO.

IV.1. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible est une technique très intéressante qui permet ; grâce à la loi de Beer-Lambert la détermination de la concentration d'un échantillon puisqu'elle est proportionnelle à l'absorbance, en mettant en jeu des photons de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800nm.

La concentration de ces produits pharmaceutiques est déterminée en mesurant leurs absorbance avec un spectromètre appelé « Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25 » au niveau du laboratoire LASNABIO.

Chapitre II : Partie expérimentale

IV.2. La demande chimique en oxygène DCO :

La DCO est une mesure imprécise, indiquant la quantité de dioxygène consommée par les oxydants chimiques forts, afin d'évaluer la charge polluante dans l'échantillon à analyser.

Protocole :

Dans un premier temps, il faut bien rincer les piluliers dans lesquelles les solutions seront introduites pour éviter toute contamination, ensuite 2,5mL de l'échantillon à analyser sont introduites dans ces dernier, puis 1,5mL du mélange $K_2Cr_2O_7 - HgSO_4$ de couleur orange sont ajoutés, et enfin 3,5mL du mélange $H_2SO_4 - Ag_2SO_4$ sont ajoutés progressivement. Les piluliers sont bien fermés et leurs introduction se fait très avec précaution dans l'appareil « AQUALYTIC AL 125 » pour 2h à 150°C.

Une fois que les piluliers sont refroidis, la lecture des résultats se fait à partir de l'accessoire « AQUALYTIC AL 200 COD Vario » (figure II.12).

Le taux de dégradation est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = ((DCO_0 - DCO_t) / DCO_0) * 100$$



Figure II.12 : Photo de l'appareil « AQUALYTIC AL 125 » et son accessoire « AQUALYTIC AL 200 COD Vario »

Références bibliographiques :

- [1] O. M. Sadek, S. M. Reda and R. K. Al-Bilali, *Advances in Nanoparticles* **2013**, 02, 165-175.
- [2] X. Zhao, R. Long, Y. Chen and Z. Chen, *Microelectronic Engineering* **2010**, 87, 1716-1720.
- [3] S. El-korso, *Thèse de doctorat, Département de chimie, Tlemcen* **2013**.
- [4] R. Djellabi, *Thèse de doctorat, Département de chimie, Université Badji Mokhtar, Annaba* **2015**.
- [5] J. P. Eberhart, *Ed. Dunod* **1989**.
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* **1938**, 60, 309-319.
- [7] Z. Bensmaine, *Mémoire de master, Département de chimie, Tlemcen* **2017**.
- [8] M. W. Ghellil, *Mémoire de master, Département de chimie, Tlemcen* **2017**.

RESULTATS
ET
DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Caractérisation des matériaux TiO_2 , ZnO-TiO_2 , $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ et NiO-TiO_2

Les différentes méthodes de caractérisations nous permettent de déterminer les propriétés structurales et texturales des matériaux préparés.

I.1. L'analyse thermique ATG, ATD, DSC

L'analyse thermique permet de voir les différentes étapes que subit le matériau lors de sa calcination.

Les courbes d'analyse thermique des échantillons séchés TiO_2 , ZnO-TiO_2 et NiO-TiO_2 sont regroupées dans la Figure III.1.

La courbe d'analyse thermique de l'oxyde de titane montre un pic endothermique à 80°C avec une perte en masse de 31,7% correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée et des groupes hydroxyles chimisorbés^[1], et même à la déshydroxylation de l'oxyde titane formé^[2]. Un pic exothermique entre 220 et 300 C ° avec une perte en masse de 4,3% est attribué à la disparition des espèces organiques occluse dans l'échantillon^[2]. Le dernier pic exothermique à $430\text{ }^\circ\text{C}$ peut être attribué à la cristallisation de la phase anatase avec une perte en masse de 4,3%^[2]. La perte totale est estimée à 40 %.

Pour le ZnO-TiO_2 , un pic exothermique apparaît à 150°C dû à l'élimination d'eau et des alcools^[3], avec une perte en masse de 8,5%. Un deuxième pic exothermique apparaît à 225°C qui correspond à l'élimination des composants organiques de l'échantillon^[4], avec une perte en masse de 2,3%. Un autre pic exothermique avec une perte en masse de 3% entre 280 et $430\text{ }^\circ\text{C}$ peut être attribué à la transformation de ZnNO_3 en ZnO . La perte totale est estimée à 14%.

Dans le cas de NiO-TiO_2 , la perte totale est de l'ordre de 4 % qui se traduit par un pic un pic exothermique à 150°C correspondant à l'évaporation de l'eau et le solvant résiduel^[3], avec une perte en masse de 3,9%. Un deuxième large pic exothermique entre 300°C et 450°C correspondant à l'élimination de groupes hydroxyles et des produits organiques^[3], avec une perte en masse négligeable (0,3%). Notons que, entre 280°C et 320°C il ya une transformation de NiNO_3 en NiO ^[3].

Chapitre III : Résultats et discussion

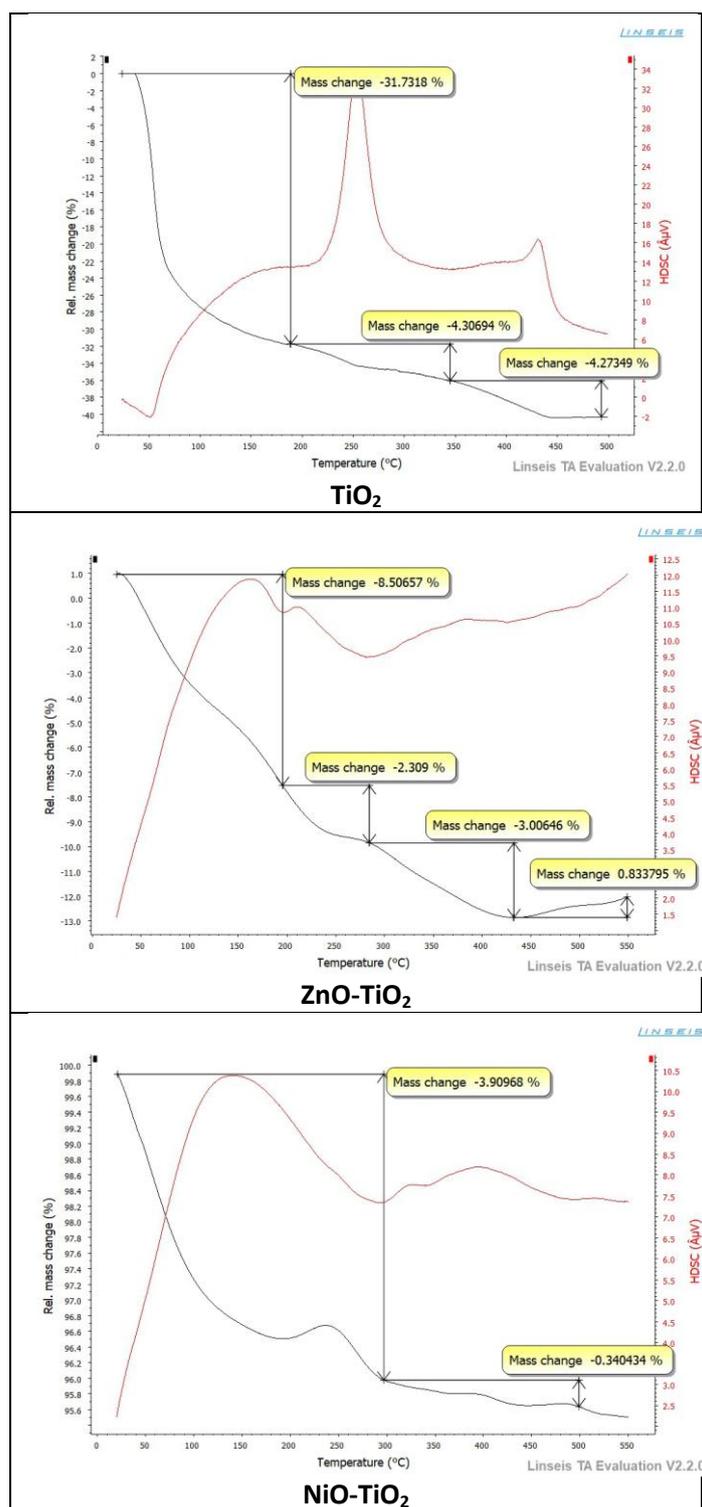


Figure III.1 : Thermogrammes des différents matériaux

I.2. La diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux préparés sont représentés dans la figure III.2.

Les résultats montrent l'obtention de la phase anatase de l'oxyde de titane dans tous les matériaux synthétisés, avec un pic très intense de $2\theta=25,8^\circ$ attribué au plan de réflexion

Chapitre III : Résultats et discussion

(101)^[5], et d'autres pics moins intenses $2\theta = 38,4^\circ$; $48,4^\circ$; $54,6^\circ$; $62,8^\circ$ ^[6], $68,9^\circ$ ^[6] et $75,5^\circ$ correspondant aux plans (004), (200), (105), (204), (116) et (107) respectivement^[6-7].

Pour le solide $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, un pic très intense apparaît à $2\theta = 28,8^\circ$ correspondant au plan (111)^[8] et d'autres pics moins intenses sont remarqués à $2\theta = 33,1^\circ$, $47,5^\circ$ et $56,4^\circ$ ^[9], $59,2^\circ$, $69,5^\circ$, $76,8^\circ$ et $79,2^\circ$ ^[5b] [fiche PDF 43-1002] correspondant respectivement aux plans (200), (220), (311)^[9], (222), (400), (331) et (420)^[5b], ceux-ci indiquent la présence de la cérine avec une structure fluorite, cubique à faces centrées^[10].

Concernant le NiO-TiO_2 , de nouveaux pics sont apparus à $2\theta = 37,4^\circ$; $43,3^\circ$ et 63° correspondants aux plans (111), (200) et (220) respectivement^[11], ces derniers sont attribués à la phase de l'oxyde de nickel.

Et pour le ZnO-TiO_2 , les pics apparus à $2\theta = 34,6^\circ$; $36,4^\circ$; $38,1^\circ$; $47,7^\circ$; $56,8^\circ$; 63° ; $66,5^\circ$ et 68° correspondant au plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) et (112) respectivement^[12] sont attribués à la phase wurtzite de l'oxyde de zinc.

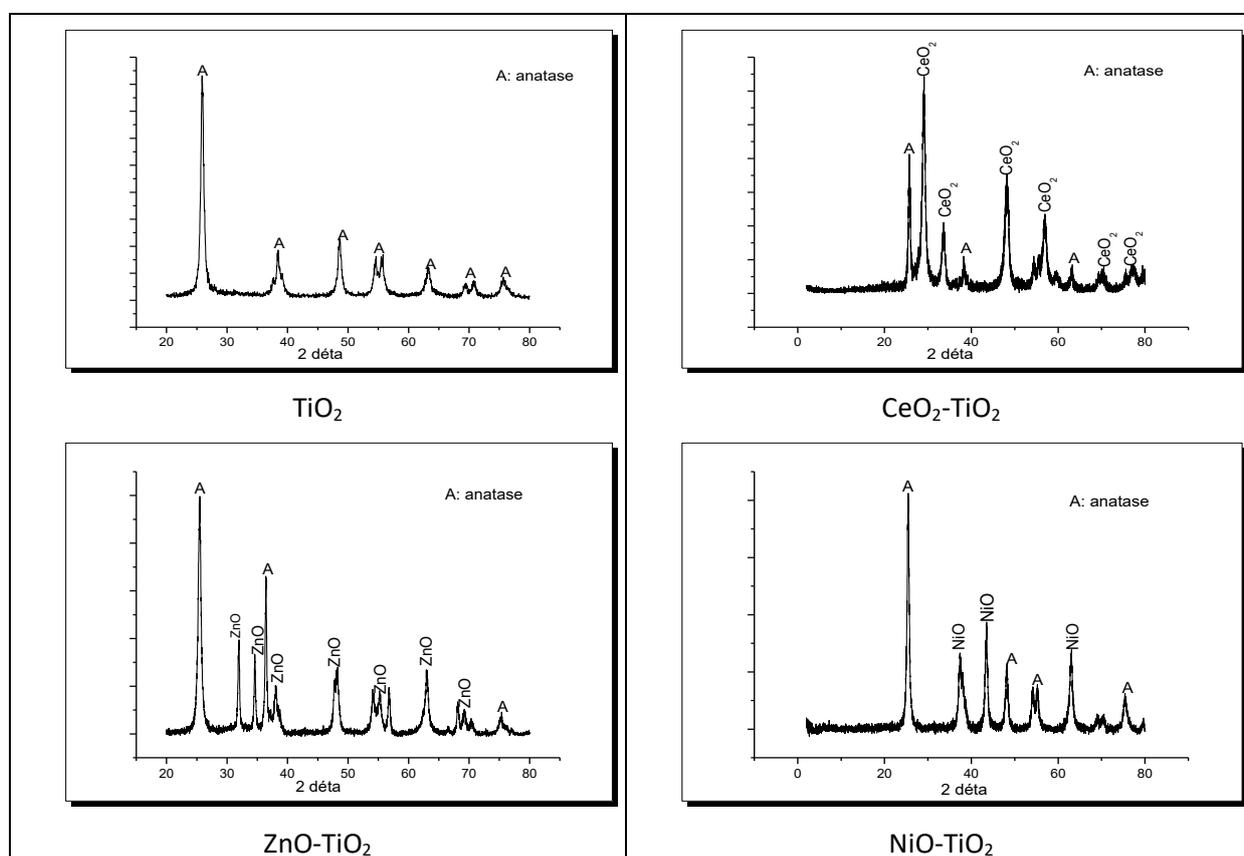


Figure III.2 : Diffractogrammes des différents matériaux

I.3. L'adsorption-désorption de l'azote

La figure III.3 représente les différentes isothermes d'adsorption et de désorption d'azote N_2 , des matériaux TiO_2 , ZnO-TiO_2 ; $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ et NiO-TiO_2 ainsi que la distribution BJH des tailles des pores.

D'après la classification de IUPAC^[13], les différents matériaux synthétisés présentent des isothermes de type IV, avec une boucle d'hystérésis H3 qui correspondent à des

Chapitre III : Résultats et discussion

matériaux mésoporeux sous forme d'agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes.

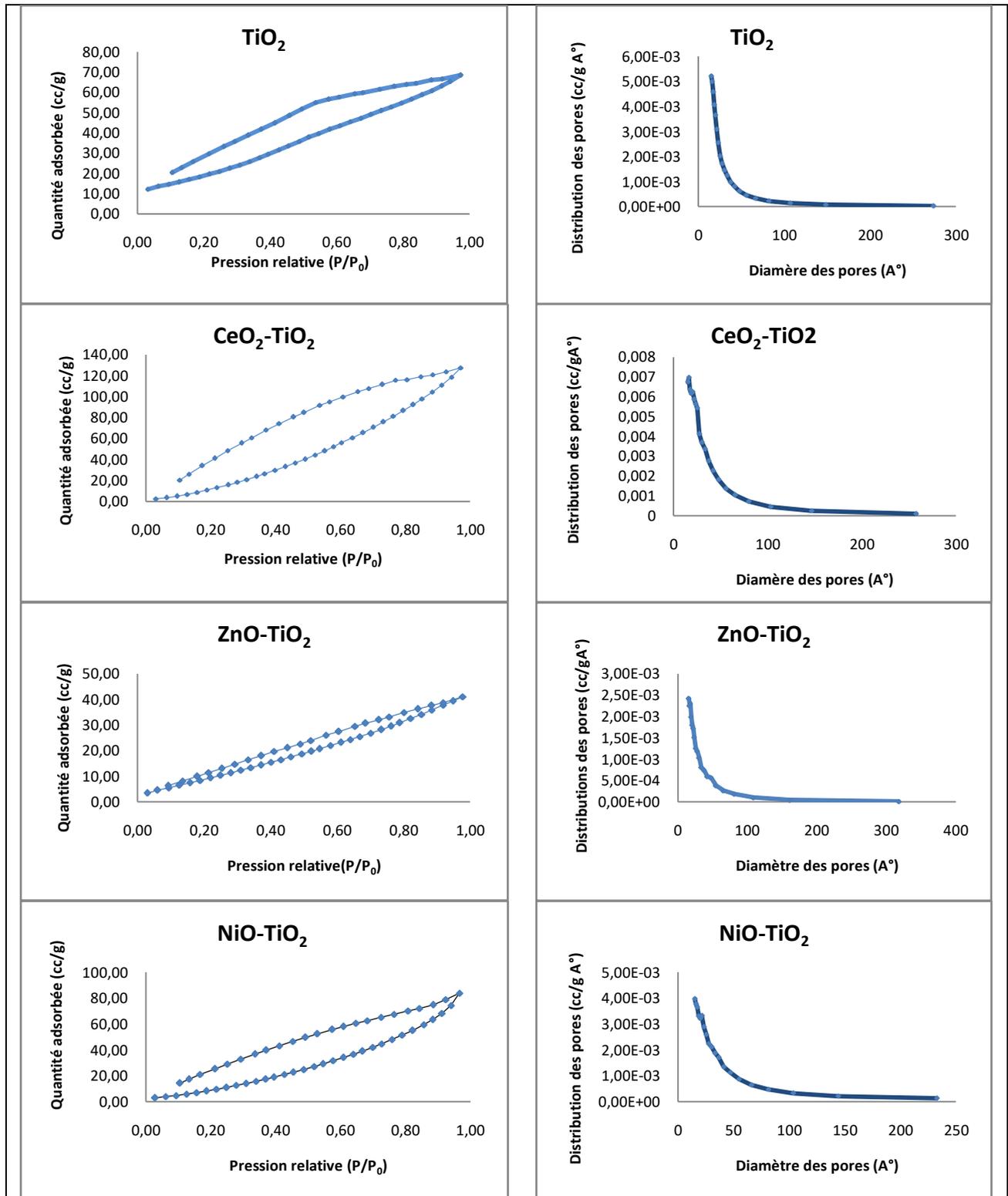


Figure III.3 : Adsorption d'azote N_2 et distribution BJH des pores

Le tableau III.1 présente les différentes surfaces BET, les volumes poreux et les diamètres des pores.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1: Les surfaces BET, les volumes poreux et les diamètres des pores.

Catalyseur	TiO ₂	CeO ₂ -TiO ₂	ZnO-TiO ₂	NiO-TiO ₂
S _{BET} (m ² /g)	78	171	46	66
Volume poreux (cc/g)	0,110	0,200	0,06	0,138
Diamètre des pores (Å°)	31	33	31	31

D'après les résultats du tableau III.1, la surface spécifique du matériau CeO₂-TiO₂ a augmenté lors de la combinaison de TiO₂ avec la cérine due à l'incorporation de CeO₂ sur le support. Par contre dans le cas de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de zinc, la surface spécifique a diminué par rapport à celle du support. Cette diminution est peut-être due au blocage des pores en précipitant les deux oxydes par NaOH.

I.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La figure III.4 représente les spectres IRTF des matériaux TiO₂, ZnO-TiO₂, CeO₂-TiO₂ et NiO-TiO₂.

Ces spectres révèlent la présence de plusieurs bandes différentes, parmi elles; une bande à 3500 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles^[14], qui n'est pas très intense car les matériaux sont calcinés. Les bandes entre 2400-2300 cm⁻¹ sont attribuées à la présence du CO₂ atmosphérique^[15]. À 1634 cm⁻¹, cette bande est due à l'élongation de la liaison C=O^[7], et entre 1500-1300 cm⁻¹, les bandes correspondent à la vibration de déformation angulaire de H-O-H^[14].

Cependant, les bandes inférieures à 700 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration des M-O ou M-O-M^[12] :

- Les bandes entre 657-474 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation de Ti-O^[7], la bande à 470 cm⁻¹ correspond à la vibration de Zn-O^[16], et la bande à 680 cm⁻¹ correspond à la vibration de Zn-O-Ti^[17] dans le cas de ZnO-TiO₂.
- Pour NiO-TiO₂, la bande à 470 cm⁻¹ coïncide aussi avec la vibration de la liaison Ni-O, et une bande à 1050 cm⁻¹ indique la présence de l'oxyde de nickel NiO^[11a].
- Concernant CeO₂-TiO₂, les bandes à 478 cm⁻¹ et 822 cm⁻¹ sont attribuées à la présence de CeO₂-TiO₂ et la bande à 525 cm⁻¹ correspond à la vibration de Ce-O-Ti^[8].

Chapitre III : Résultats et discussion

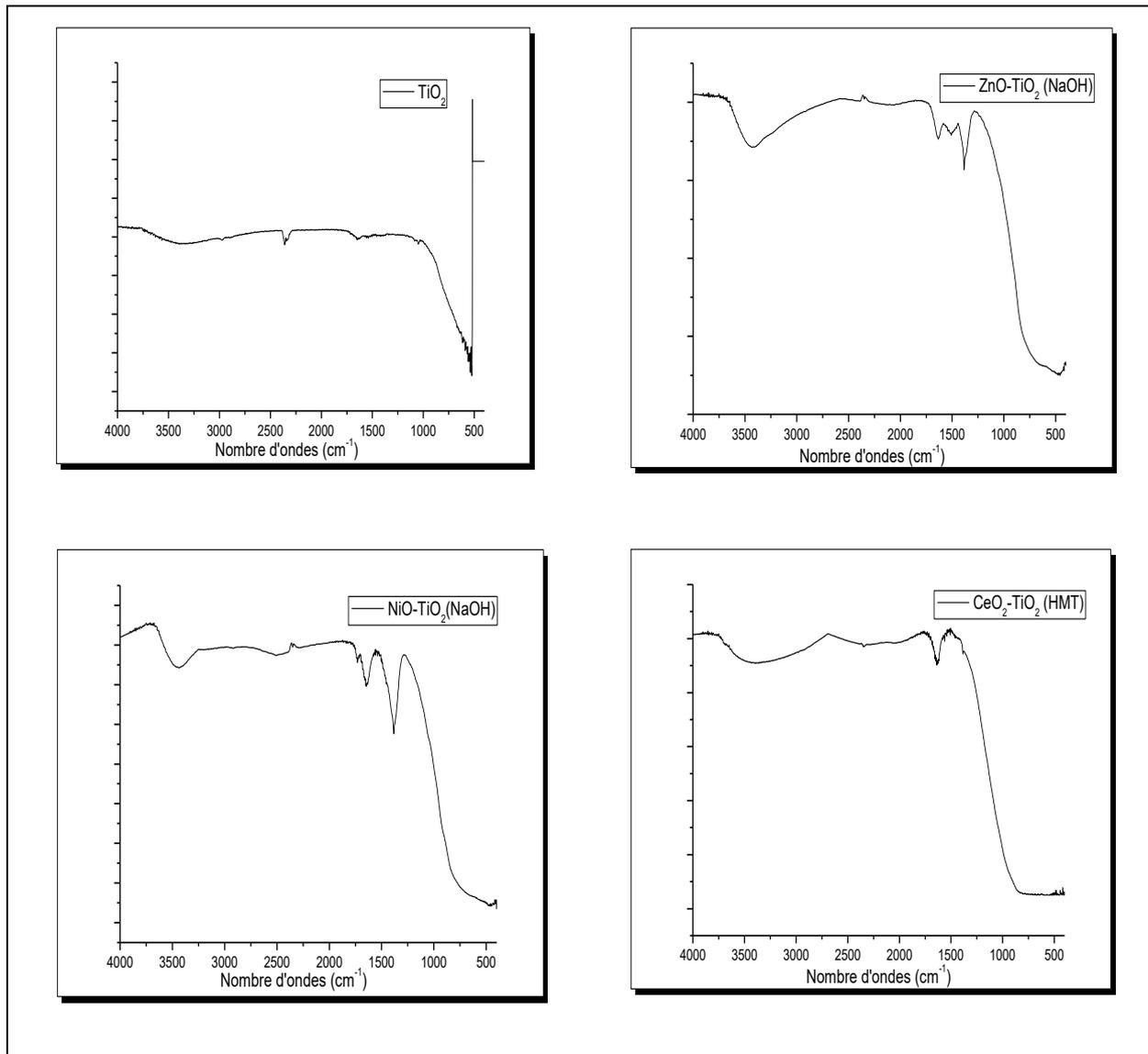


Figure III.4 : Spectres IRFT des différents matériaux

I.5. Microscopie électronique à balayage

Les images du MEB des différents matériaux sont représentées dans la figure III.5.

En ce qui concerne TiO₂, la présence des particules sphériques d'une taille moyenne d'environ 480 nm est montrée et ; qui coexistent avec d'autres petites particules à la surface. Un vide intergranulaire est identifié par l'espace noir qui existe entre une sphère et une autre.

Pour les autres matériaux, ils sont sous forme d'éponge de différentes formes et le vide intergranulaire est plus important.

Les valeurs mesurées par EDX nous renseignent uniquement sur la teneur du métal par rapport à l'ensemble du matériau. Le tableau III.2 présente les différentes teneurs du métal.

Chapitre III : Résultats et discussion

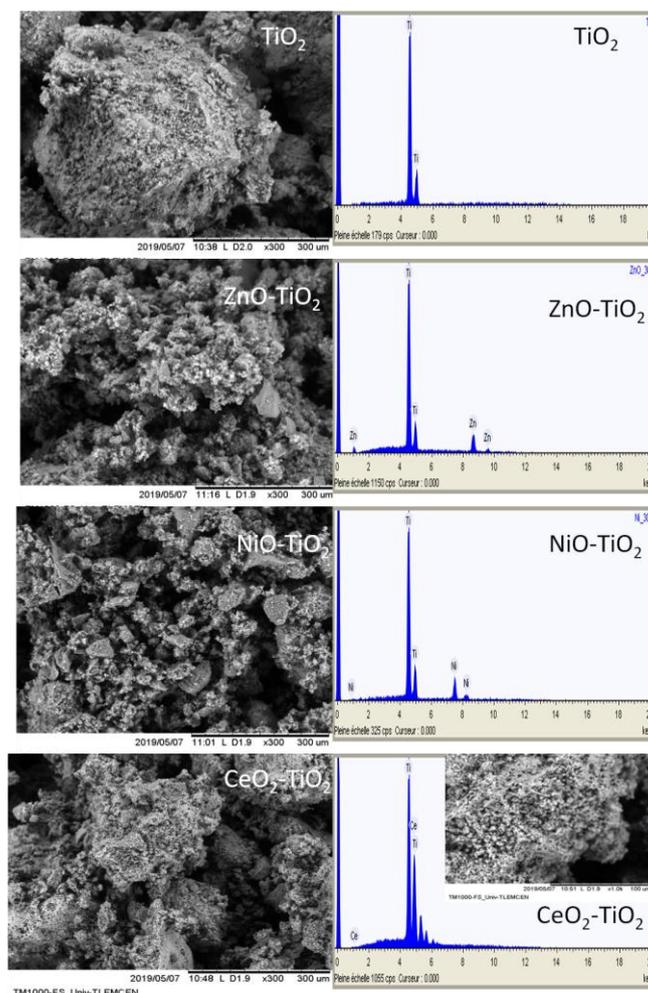


Figure III.5 : Image de MEB avec EDX pour les matériaux $M_xO_y-TiO_2$

Tableau III.2 : Les teneurs en M

Catalyseur	% molaire théorique en M	% massique théorique en M	% massique en M calculé par EDX
CeO ₂ -TiO ₂	22	33	42
NiO-TiO ₂	22	17	19
ZnO-TiO ₂	22	19	4

Les résultats obtenus ne sont pas vraiment proches, ce qui peut être expliqué par une hétérogénéité dans les matériaux ; sachant que l'EDX nous renseigne sur une petite zone bien précise.

I.6. La spectroscopie d'absorption atomique

Les matériaux TiO₂, ZnO-TiO₂ et NiO-TiO₂ ont été analysés par SAA afin d'identifier le pourcentage réel du zinc ou le nickel déposé sur le support. Le tableau III.3 présente les résultats de cette analyse. D'après les résultats, les pourcentages mesurés par SAA sont plus élevés que ceux théoriques, ce qui nous laisse penser à refaire l'analyse.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 3 : Dosage par SAA de la teneur du métal (Zn ou Ni)

Catalyseur	% molaire théorique en M	% massique théorique en M	% massique en M mesuré par SAA
NiO-TiO ₂	22	17	38
ZnO-TiO ₂	22	19	41

II. Résultats du test catalytique :

La photodégradation des produits pharmaceutiques tels que la gentamicine qui est un antibiotique ainsi que le piroxicam qui est un anti-inflammatoire a été étudiée en présence des différents catalyseurs synthésés. L'évolution de la dégradation de ces produits a été suivie par spectroscopie UV-visible et la demande chimique en oxygène DCO.

II.1. Spectroscopie UV-Visible :

Les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible pour le piroxicam n'ont pas pu être quantifiés, car les bandes des spectres UV-Visible ne sont pas bien résolus. Dans le cas de la gentamicine, nous estimons une conversion de 73 % avec 0,1g de CeO₂-TiO₂ à une longueur d'onde de 254 nm.

Les différents spectres UV-Visible sont représentés dans la figure III.6.

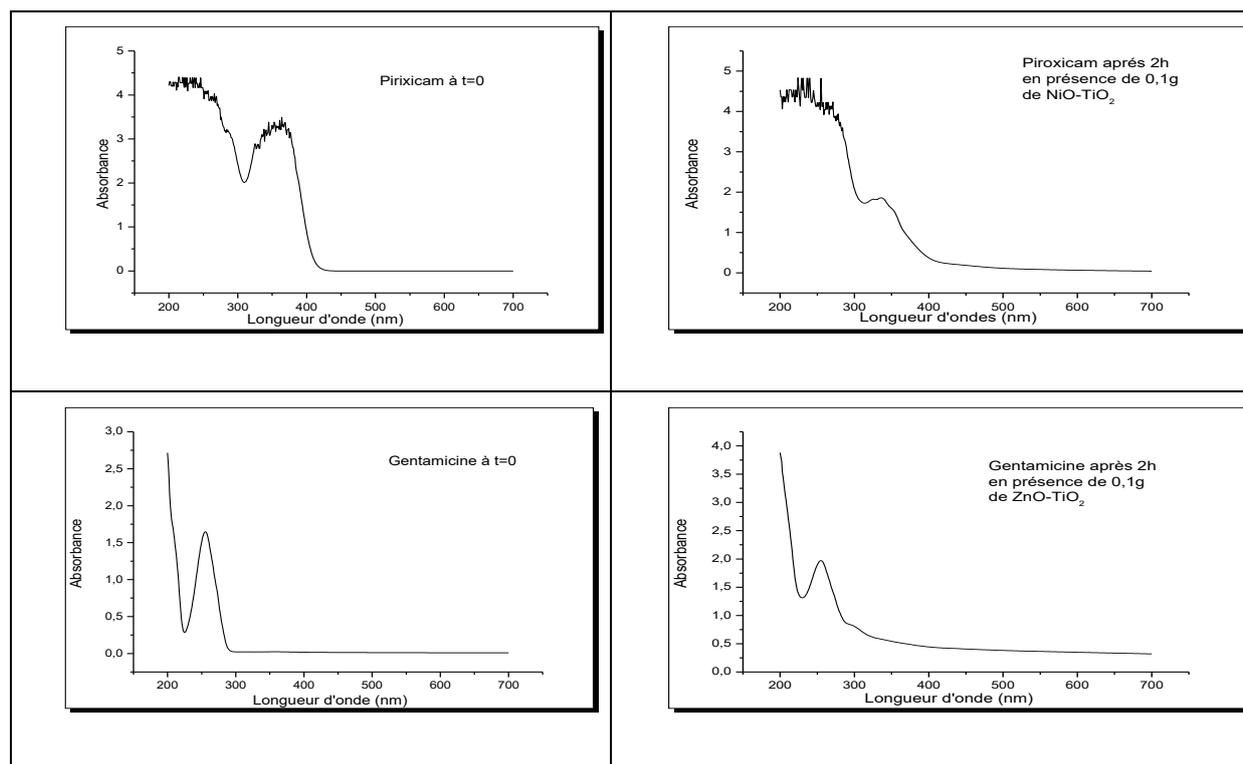


Figure III.6: Spectre UV-Visible de la gentamicine et le piroxicam

II.2. La demande chimique en oxygène (DCO):

Cette analyse nous a permis d'optimiser la dégradation de la gentamicine ainsi que le piroxicam en présence des différents catalyseurs. Le tableau III.4 présente les taux de dégradation obtenus pour une masse de catalyseur égale à 0,1g.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.4 : les taux de dégradation obtenus par DCO.

catalyseur	TiO ₂	CeO ₂ -TiO ₂	ZnO-TiO ₂	NiO-TiO ₂
Gentamicine	32%	37%	30%	27%
piroxicam	11%	20%	8%	4%

Les résultats indiquent que la gentamicine est plus dégradée que le piroxicam en présence de chaque catalyseur. En effet, dans le cas de l'oxyde de titane la conversion est de l'ordre de 32 % pour la gentamicine et 11 % pour la piroxicam. Ces conversions ont été améliorées par l'incorporation de la cérine sur le titane pour les deux produits. Par contre ; elles restent plus au moins stables dans le cas ZnO-TiO₂ et diminuent dans le cas de NiO-TiO₂.

Ceci peut être expliqué par la grande surface spécifique du catalyseur CeO₂-TiO₂ par rapport aux autres catalyseurs (Tableau III.1).

Afin d'optimiser les conditions opératoires de la dégradation de ces produits, nous avons étudié l'effet de la masse des catalyseurs. Pour cela les masses suivantes : 0,05 et 0,15 g ont été adoptées.

Les résultats sont représentés dans la figure III.7 pour la gentamicine et la figure III.8 pour la piroxicam.

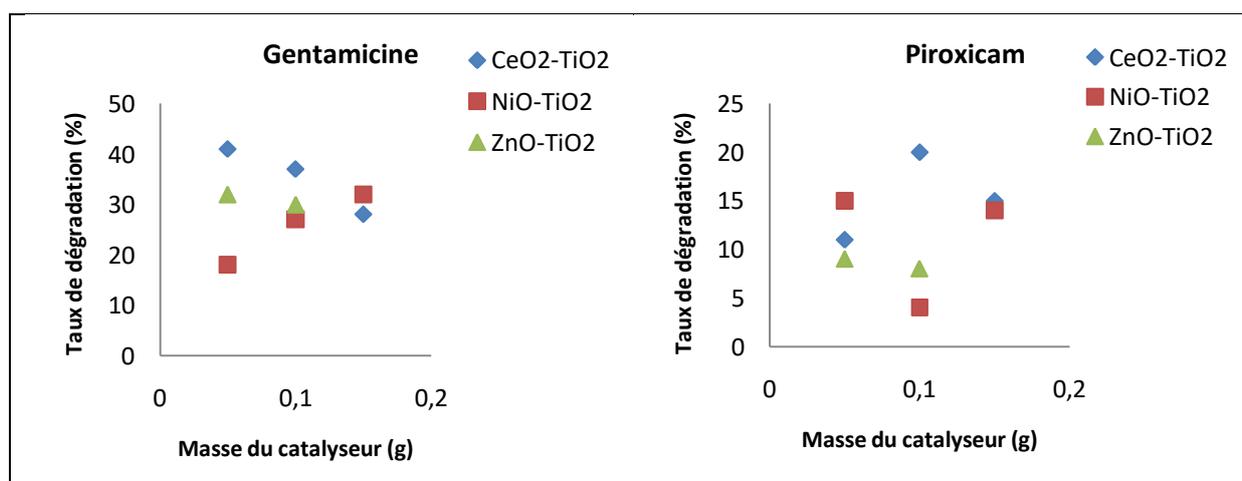


Figure III.7 : Taux de dégradation de la gentamicine

Figure III.8 : Taux de dégradation de la piroxicam

Les figures représentant la dégradation de la gentamicine et de le piroxicam montrent :

- En présence de CeO₂-TiO₂, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le cas de la gentamicine et pour la dégradation du piroxicam, elle augmente jusqu'à atteindre un seuil à partir de la masse de 0,1 g puis elle diminue.
- Reste stable dans le cas de ZnO-TiO₂ pour la dégradation des deux produits.
- Elle augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le cas de NiO-TiO₂ pour la gentamicine et reste pratiquement stable pour le piroxicam.

Nous pensons que lorsque la quantité du catalyseur dépasse la quantité critique, les particules forment des agrégats entraînant une perte de l'accessibilité des réactifs dans les

Chapitre III : Résultats et discussion

pores d'où la diminution de l'activité catalytique ^[18]. Cette étude révèle que la masse adéquate pour les catalyseurs est de 0,05 g. Au-delà de cette valeur, des phénomènes de diffusion peuvent apparaître et les sites actifs situés à la surface du catalyseur n'apportent pas plus de génération (h^+, e^-) et, par conséquent, aucune augmentation du taux de dégradation ne se produit^[19].

III. Conclusion :

L'étude de la dégradation des produits pharmaceutiques a été réalisée sur les oxydes combinés, afin de déterminer leurs performances catalytiques. Les résultats, nous laissent supposer que le catalyseur CeO_2-TiO_2 possède la meilleure activité catalytique pour la dégradation des deux produits pharmaceutiques.

Chapitre III : Résultats et discussion

Références bibliographiques

- [1] C. Pighini, *Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique* **2006**.
- [2] M. Kwiatkouski, *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, France* **2017**.
- [3] Y. Ku, C.-N. Lin and W.-M. Hou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 349, 20-27.
- [4] N. Hellen, *Thesis of Master of Engineering in Advanced Materials Engineering, Department of Advanced Materials Engineering* **2017**.
- [5] a) N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane and A. Choukchou-Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2017**, 64, 1096-1103; b) H. Eskandarloo, A. Badiei and M. A. Behnajady, *Desalination and Water Treatment* **2014**, 54, 3300-3310.
- [6] M. Faisal, F. A. Harraz, A. A. Ismail, A. M. El-Toni, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry and M. S. Al-Assiri, *Ceramics International* **2018**, 44, 7047-7056.
- [7] A. Kaur, A. Umar and S. K. Kansal, *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, 459, 257-263.
- [8] C. B. Mane, R. V. Khobare, R. P. Patil and R. P. Pawar, *Journal of Applied Engineering Research* **2018**, 13, 14372-14377.
- [9] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao and Y. Su, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**.
- [10] a) X. Gu, J. Ge, H. Zhang, A. Auroux and J. Shen, *Thermochimica Acta* **2006**, 451, 84-93; b) J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan and G. Jiang, *J. Rare Earths* **2010**, 28, 198-204.
- [11] a) M. A. Ahmed, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, 238, 63-70; b) K. Chockalingam, A. Ganapathy, G. Paramasivan, M. Govindasamy and A. Viswanathan, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, 94, 2499-2505.
- [12] D. Ramírez-Ortega, A. M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González and R. Arroyo, *Electrochimica Acta* **2014**, 140, 541-549.
- [13] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Applied Chemistry* **1984**, 57, 603-619.
- [14] M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia and J.-K. Yang, *Desalination and Water Treatment* **2016**, 57, 13632-13644.
- [15] D. Sethi and R. Sakthivel, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* **2017**, 168, 117-123.
- [16] R. K. Sonker, B. C. Yadav, V. Gupta and M. Tomar, *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 370, 126-137.
- [17] Y. Rilda, D. Damara, Syukri, Y. E. Putri, Refinel and A. Agustien, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2019**, 217, 012015.
- [18] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, 248, 226-232.
- [19] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas and J. Giménez, *Water Research* **2008**, 42, 585-594.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Cette étude a été faite dans le but de préparer des semi-conducteurs combinés par la méthode de précipitation, et les tester dans la réaction de dégradation des produits pharmaceutiques.

La préparation de l'oxyde de titane par sol-gel était très simple qui a aboutie à un oxyde de titane anatase sous forme sphérique avec une surface spécifique de 78 m²/g.

La combinaison de l'oxyde de cérium avec le titane par précipitation en utilisant hexaméthylènetétramine comme agent précipitant, a conduit à un matériau où les deux phases cerine fluorite et l'anatase apparaissent avec une augmentation de la surface spécifique de 78 à 171 m²/g.

Par contre la combinaison de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de zinc avec le titane en utilisant la même méthode de précipitation mais en remplaçant hexaméthylènetétramine par l'hydroxyde de sodium NaOH qui a favorisé la précipitation des deux oxydes, a diminué la surface spécifique.

Le meilleur taux de dégradation mesuré par DCO est obtenu en présence du catalyseur CeO₂-TiO₂ dans la dégradation des deux produits pharmaceutiques causant un effet de synergie entre la cérium et l'oxyde de titane avec une masse de 0,05g.

Notons que les polluants ne sont pas des produits purs, mais plutôt des produits commercialisés qui contiennent des excipients. Pour cela nous ne pouvons pas expliquer le phénomène de la dégradation de la gentamicine et le piroxicam.

En perspectives, nous proposons de :

- Refaire la préparation des catalyseurs par la méthode sol-gel ou en améliorant la méthode de précipitation en utilisant d'autres agents précipitant.
- Travailler sur des polluants purement chimiques et non commercialisés.
- Etudier les différents paramètres de la réaction de photodégradation tels que : le pH, l'intensité de la lampe UV-Visible, temps de réaction ; et la concentration du polluant.
- Suivre la réaction de photodégradation par la GC-MS pour voir les différents intermédiaires de dégradation et par la TOC (carbone organique total).

Résumé

Ce mémoire est réalisé dans le but de la préparation et la caractérisation des semi-conducteurs, afin de les tester dans la photodégradation des produits pharmaceutiques.

Les méthodes de synthèse adoptées sont le sol-gel pour le TiO_2 , et la précipitation pour les oxydes combinés tels que $NiO-TiO_2$, $ZnO-TiO_2$ et CeO_2-TiO_2 , ces derniers sont caractérisés par l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, l'adsorption-désorption d'azote, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, la spectroscopie UV-Visible à réflexion diffuse, la microscopie à balayage et enfin la spectroscopie d'absorption atomique.

Le test catalytique est effectué sur des produits pharmaceutiques tels que la gentamicine qui est un antibiotique et le piroxicam qui est un anti-inflammatoire sous irradiation UV (254nm, 10W) et le taux de dégradation a été quantifié par la spectroscopie UV-Visible et la demande chimique en oxygène.

Abstaract

This memory is produced for the purpose of the preparation and characterization of semiconductors, in order to test them in the photodegradation of pharmaceutical products.

The synthetic methods adopted are sol-gel for TiO_2 , and precipitation for combined oxides such as $NiO-TiO_2$, $ZnO-TiO_2$ and CeO_2-TiO_2 , the latter are characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy, diffuse reflection UV-Vis spectroscopy, scanning microscopy and finally atomic absorption spectroscopy.

The catalytic test is carried out on pharmaceutical products such as gentamicin which is an antibiotic and piroxicam which is an anti-inflammatory agent under UV irradiation (254nm, 10W) and the degradation rate has been quantified by UV-Visible spectroscopy and chemical oxygen demand.

ملخص

يتم إنتاج هذه الذاكرة لغرض إعداد وتوصيف أشباه الموصلات ، من أجل اختبارها في التحلل الضوئي للمنتجات الصيدلانية طرق تحضير هذه المواد تتم عبر مراحل مختلفة وهي سل جل وترسيب و يتم تشخيص هذه الأخيرة بمختلف طرق نذكر منها DRX ،ATG et DSC ،FTIR ،UV ،MEB،SAA

يتم إجراء الاختبار التحفيزي على المنتجات الصيدلانية مثل الجنتاميسين وهو مضاد حيوي وبيروكسيكام وهو عامل مضاد للالتهابات تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية (254 نانومتر ، 10 وات) وقد تم تقدير معدل التحلل بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و الطلب على الأكسجين الكيميائي