



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 :

**M<sup>elle</sup> KADDOUR Manel**

**M<sup>elle</sup> REKKAB Safaa Marwa**

Sur le thème

---

**Influence de la méthode de préparation des matériaux à base  
de titane sur la dégradation catalytique de l'ibuprofène dans  
les eaux usées.**

---

Soutenu publiquement le 08 .juin 2023 .à Tlemccen devant le jury composé de :

MR BENABDALLAH Mohammed  
Mme EL KORSO Sanaa  
Mme BENDAHOU Karima

M.C.A Université de Tlemccen  
Professeure Université de Tlemccen  
Professeure Université de Tlemccen

Président  
Encadrante  
Examinatrice

## Dédicaces

*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu.*

*Je dédie ce Modest travail à*

*À la mémoire de ma défunte chère tante **Malika** que je n'oublierai jamais. Que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*À mes parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je ne pourrai jamais vous remercier assez, que ce modeste travail soit un prélude de l'immense bonheur que je compte vous procurer.*

*Que Dieu le TOUT-PUISSANT vous accorde une longue vie afin que les efforts que vous avez consentis pour ma réussite vous soient récompensés.*

*À ma mère*

*À la plus belle créature que Dieu a créé sur terre, à la source de tendresse, à la lumière de mes yeux, à celle qui prie toujours pour moi. . Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*À mon père*

*À mon héros, le pilier de ma vie, mon confident, à l'exemple de sacrifice et dévouement, à celui qui m'a toujours encouragée et qui m'a fait découvrir le monde perché sur ses épaules. , Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon bonheur, mon éducation et mon bien être. Un jour tu seras davantage plus fier de moi.*

*À mon petit prince **Mohammed Anes** et mes sœurs adorées **Hadjer** et **Chanez** pour leur amour et leur soutien continu durant mon parcours. Je vous souhaite beaucoup de succès dans la vie et que chacun de vous puisse réaliser ces rêves.*

*À ma grand-mère*

*Qui ne cesse de formuler des prières à mon égard, j'implore le tout-puissant pour qu'il lui accorde une bonne santé et une longue vie.*

*À mes oncles, tantes, cousins et cousines*

*Pour leur affection, leur soutien et leurs encouragements qui ont marqué tous les stades de ma vie.*

*À mes chères Copines*

***Feriel, Douaa, Meryem, Farah** et **Amina** pour l'amour et le soutien que vous m'avez prodigué, et pour tous les moments agréables passés et à venir.*

*À mon binome **Safaa Marwa***

*Ma copine, ma sœur et ma confidente pour sa fidélité, son amour et pour son aide afin de réaliser ce modeste travail et à qui je souhaite tout le bonheur du monde.*

---

**Manel**

## Dédicaces

*Louange à Dieu tout puissant*

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude :*

*Tout d'abord, à les deux personnes les plus formidables dans ma vie, mes parents, ma raison de vivre qui m'ont soutenue tout au long de mes études, je vous adresse un chaleureux merci de m'avoir appris à surmonter mes peurs, d'avoir toujours pris soin de moi tout en faisant en sorte que rien ne me manque et qui n'ont jamais cessé de m'aimer et de prier à mon égards,*

*A mon petit frère **MUSTAPHA**, ma fierté, pour son amour, sa confiance et son soutien moral,*

*A mes familles maternelles et paternelles pour leurs encouragements constants et leur croyance en mes capacités qui ont été une source de force et de motivation,*

*A mes copines **Feriel, Meryem, Douaa, Farah et Amina** une bénédiction de dieu qui sont devenues de vraies sœurs pour moi, je vous aime tellement,*

*A ma meilleure amie et mon binôme **Manel** qui m'a supportée, écoutée, conseillée et accompagnée dans toutes les étapes de ma vie,*

*A mes amis les plus chers :*

***MOHAMMEDI Sid-Ahmed, MEGNOUNIF Mehdi, KAOUADJI Med Hichem et BENHADDA Abdessamad** et tous mes camarades de la promotion auxquels je souhaite Bonheur et réussite*

*A tous ceux qui me sont chers.*

---

***Marwa***

## Remerciements

*Nous remercions en premier lieu ALLAH, le tout puissant qui nous a accordé la santé, le courage, la volonté, la patience et la force d'avancer et de surmonter tout obstacle pour achever ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen dirigé par le Professeur **ZIANI-CHERIF Chewki**, à qui nous exprimons nos vifs remerciements de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Nous adressons nos profonds remerciements à notre encadreur, Madame **EL-KORSO Sanaa**, professeure à l'université de Tlemcen, pour son encadrement, sa confiance, ses conseils précieux, son œil critique et ses bonnes explications qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*Tout notre respect et nos remerciements vont vers les membres du jury, Dr **BENABDALLAH Mohammed** et professeure **BENDAHOU Karima**, de l'université de Tlemcen qui ont pleinement consacré leur temps et leur attention afin d'évaluer notre travail.*

*Nos vifs remerciements vont également à Madame **REKKAB Ilhem** Professeure à l'université de Tlemcen pour ses encouragements, conseils et motivations constants.*

*Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui nous ont aidé à réaliser ce travail dans les meilleures conditions au sein du laboratoire. Nous citons particulièrement : **Fatima Zohra MOKRI** et les doctorants **Zineb BENSMAINE**, **Mounir MEKIDICHE**, **Bouchra MEKIDICHE** et **Zineb CHOUKCHOU- BRAHAM**.*

*Nous remercions le laboratoire LASNBIO qui nous a permis d'effectuer les analyses UV-Visible liquide, réalisé par Mr **BENMANSOUR Boumediene**.*

*Un très grand merci à tous les membres du laboratoire LCSCO sans exception pour leurs encouragements permanents, leurs soutiens et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.*



# Sommaire

Introduction Générale	01
<b><u>Chapitre I : Etude Bibliographique</u></b>	
I. Introduction.....	03
II. Produits pharmaceutiques.....	03
III. Présentation de l'ibuprofène.....	03
1. Propriétés physiques et chimique de l'ibuprofène.....	04
2. Présence de l'ibuprofène dans les eaux usées.....	04
IV. Dépollution de l'ibuprofène par la photocatalyse hétérogène.....	04
1. Principe.....	05
2. Travaux récents pour la dégradation de l'ibuprofène.....	05
V. Le semi conducteur ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	07
1. Les méthodes de préparation.....	07
a. Le procédé sol-gel.....	07
b. Le procédé de précipitation.....	08
2. Application de ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> en photocatalyse.....	09
VI. Conclusion.....	10
<b><u>Chapitre II: Techniques Expérimentales</u></b>	
I. Introduction.....	11
II. Produits utilisés.....	11
III. Caractérisation des matériaux.....	11
1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	11
2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	12
3. Spectroscopie Raman.....	13
4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (solide) .....	15
IV. Test catalytique.....	16
1. Préparation des solutions des polluants de 12 ppm.....	16
2. pH au point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) .....	16
3. Etude d'adsorption.....	17
4. Etude de la dégradation des polluants par la photolyse.....	17
5. Etude de la photodégradation de l'ibuprofène.....	17
6. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	17
<b><u>Chapitre III: Résultats et Discussions</u></b>	
I. Introduction.....	20
II. Caractérisation des catalyseurs.....	20
1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	20
2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	22
3. Spectroscopie Raman.....	23
4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (solide) .....	24
III. Test catalytique.....	26
1. pH au point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) .....	26
2. Etude d'adsorption.....	27
3. Etude de la dégradation des polluants par la photolyse et la photocatalyse.....	28
4. Etude de la cinétique.....	29
5. Effet de la concentration.....	30
IV. Conclusion.....	32
Conclusion Générale et Perspectives	
Références Bibliographiques	
Résumés	

# Abréviations

---

IBP : ibuprofène

S : sol-gel

P : précipitation

$\text{pH}_{\text{pzc}}$  : pH au point de charge nulle

UV : ultraviolet

IR : infrarouge

AD : adsorption

$\lambda$  : longueur d'onde

$X_m$  : fraction molaire de la phase monoclinique

$X_{c,t}$  : fraction molaire des phases tétraogonales (ou cubiques)

m : monoclinique

t : tétraogonale

c : cubique

$E_g$  : énergie de gap

# Introduction Générale

---

L'épanouissement de l'industrie pharmaceutique en Algérie comme d'autres pays, implique une augmentation de la consommation des médicaments. Ces derniers ingérés par l'être humain ou les animaux, se retrouvent dans les réseaux d'eaux usées ou sur les sols puis dans les eaux superficielles par ruissellement et même dans les eaux souterraines par lixiviation. La contamination du milieu aquatique par les produits médicamenteux sous leurs formes actives ou inactives (métabolite) tels que les antibiotiques, les hormones, les anticancéreux, les anti-inflammatoires,...etc, est un grave problème et représente une menace pour la sécurité sanitaire et environnementale. Souvent, ces médicaments éliminés sont inchangés, voire à peine transformés mais surtout conjugués à d'autres molécules, peuvent causer des répercussions négatives plus importantes que la molécule mère et vont se retrouver dans les milieux aquatiques naturels, puisque les stations d'épuration des eaux usées ne sont pas capables de les éliminer totalement.

L'ibuprofène de formule chimique acide 2-(4-isobutylphényl) propionique est un produit pharmaceutique largement utilisé dans le monde [1]. Un anti-inflammatoire non stéroïdien, très largement utilisé, est présent sur de nombreuses prescriptions médicales et même sans ordonnance (sous conseil du pharmacien). Même si l'ibuprofène est biodégradable, il génère néanmoins des produits intermédiaires très dangereux. Des techniques de dépollution ont été proposées par le passé pour décontaminer les eaux polluées, parmi elles l'adsorption sur différents solides (argiles, charbon actif, etc...), l'oxydation chimique (ozone, chlore, etc...). Le traitement photocatalytique en utilisant l'irradiation UV et/ou solaire l'un des procédés d'oxydation avancée, apparait comme une méthode de pointe pour la décontamination des eaux polluées, car il s'agit d'un procédé simple et économique. Son principe est basé sur la génération in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) qui sont des oxydants très forts et capables de minéraliser n'importe quel polluant organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ou organo-minéral [2]. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le photocatalyseur le plus employé à cause de son abondance, son faible coût et sa bonne réponse photocatalytique [3]. Toutefois, il a l'inconvénient de produire un effet d'écran limitant sa photo-excitation qui conduit à la recombinaison des paires électron-trou ainsi de le séparer difficilement de l'eau traitée et d'avoir une énergie de gap élevée (3,1 eV d'anatase et 3,0 eV de rutile ) qui lui permet d'absorbé seulement 3 à 5 % des UV dans le spectre solaire, ce qui limite fortement ses applications dans le domaine spectrale visible [4, 5]. En vue d'éviter ces difficultés, il semble que l'introduction d'autres semi-conducteurs tels que :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  dans le  $\text{TiO}_2$  peut réduire la recombinaison électron-trou et baisser nettement l'énergie de gap. Parmi ces semi-conducteurs, le  $\text{ZrO}_2$  qui a suscité énormément d'attention à cause de leur diverses applications potentielles [6]. Il a été considéré comme un photocatalyseur pour différentes réactions chimiques en raison de leur rapport volume/surface élevé [7] et sa valeur de la bande interdite  $E_g$  relativement large qui est situé entre 3,25 et 5,1 eV, et ceci selon la technique de préparation [6, 8, 9].  $\text{ZrO}_2$  est connu par ses trois formes cristallines : le monoclinique, le tétragonal et le cubique. La méthode de préparation joue un très grand rôle pour définir la structure cristalline finale [10]. En effet, l'activité du photocatalyseur est influencée par sa cristallinité, ainsi que par d'autres facteurs tels que : la taille cristalline, la porosité, la surface spécifique, la méthode de synthèse, l'énergie de gap et la surface acide [11].

# Introduction Générale

---

Il a été reporté que l'addition de faibles quantités de  $ZrO_2$  à  $TiO_2$  peut augmenter la surface et son acidité par la présence des groupes  $-OH$  [12]. Les groupes hydroxyles sont piégés dans les trous ce qui empêche le processus de recombinaison électron-trou [12]. Ces propriétés ont donné aux matériaux  $ZrO_2-TiO_2$  un grand potentiel pour l'application comme catalyseurs hétérogènes et dans la technologie des capteurs en raison de leurs importantes propriétés optiques et électroniques [13, 14]. Ces applications technologiques ainsi que l'augmentation des polluants industriels ont influencé positivement le développement d'approches modernes pour augmenter les propriétés catalytiques des matériaux et réduire le coût de production.

Par conséquent, les méthodes de synthèse simples des oxydes métalliques binaires et l'utilisation des précurseurs moins coûteux sont incontestablement très demandées pour la production industrielle à grande échelle [15]. A cet effet, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour préparer les oxydes binaires  $ZrO_2-TiO_2$  comme la précipitation, le procédé Sol-Gel, le procédé hydrothermal ect..[14].

Nous proposons dans ce travail, de tester l'efficacité de la combinaison de l'oxyde  $ZrO_2$  avec l'oxyde de titane  $TiO_2$  via deux méthodes de préparation: précipitation et sol-gel puis vérifier le rendement de ces matériaux dans la photodégradation de l'ibuprofène par lampe UV et solaire et enfin étudier les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur les cinétiques.

Après une introduction générale, le mémoire est structuré en trois chapitres.

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la pollution des substances pharmaceutiques et plus précisément l'ibuprofène, leur impact environnemental suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et particulièrement les procédés d'oxydation avancée (POAs) utilisées dans le cadre de cette étude.
- Le deuxième chapitre est consacré à la partie, matériel et méthodes utilisé dans ce présent travail.
- Le troisième chapitre traite les résultats et leurs discussions.
- Et enfin ce mémoire se termine par une conclusion générale des résultats obtenus de l'étude effectuée.

# **Chapitre I : Etude Bibliographique**

### I. Introduction :

La pollution, c'est tout ce qui altère notre environnement ou notre santé, habituellement sous forme de substances. Le développement industriel provoque la pollution de l'air, de l'eau et du sol, ce qui engendre des modifications sur les écosystèmes. Les produits pharmaceutiques et leurs déchets jouent un rôle majeur dans la dégradation de l'environnement aquatique. Le taux de consommation de ces derniers ne cesse d'augmenter dans le monde, ce qui pose un véritable défi à surmonter afin d'assurer une stabilité à l'environnement.

### II. Produits pharmaceutiques :

Les produits pharmaceutiques sont des substances chimiques naturelles ou synthétiques consommées afin d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Elles sont dotées de propriétés médicinales, préventives envers des maladies qui touchent les êtres humains ou les animaux [16].

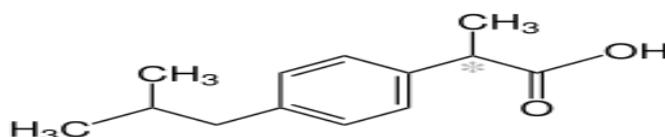
Les substances pharmaceutiques sont classées en fonction de l'espèce chimique de l'ingrédient actif biologiquement ou de la manière dont il est utilisé pour soigner une maladie particulière. On distingue alors :

- Les antibiotiques sont utilisés de manière adéquate pour combattre les bactéries infectieuses.
- Les anti-inflammatoires pour lutter contre les inflammations et les douleurs
- Les antifongiques ou fongicides ont la capacité de traiter les mycoses, c'est à dire des infections causés par des champignons microscopiques et levures.
- Les antalgiques ou analgésiques sont destinés à réduire la douleur.
- Les antiparasitaires sont utilisé dans le traitement des maladies dues aux parasites et des vers
- Les antipyrétiques sont capables de s'opposer à l'augmentation de la température corporelle dans le but d'éviter les complications neurologiques ou la déshydratation.

### III. Présentation de l'ibuprofène :

L'acide 2-(4-isobutylphényl) propanoïque connu sous le nom commercial ibuprofène (IBP) est l'un des médicaments les plus vendus dans le monde entier. C'est un anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique [17]. Il est indiqué, chez l'adulte et l'enfant, dans le traitement de courte durée de la fièvre, de douleurs telles que les maux de tête, douleurs dentaires, les états grippaux, l'arthrose, les tendinites, les courbatures et les menstruelles douloureuses. Il présente des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques [18].

La structure chimique de l'ibuprofène est représentée sur la **figure I.1** suivante:



**Figure I.1** : Représentation chimique de l'ibuprofène

### 1. Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène

Le **tableau I.1** rassemble les propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène :

**Tableau I.1** : Les propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène

Formule chimique	$C_{13}H_{18}O_2$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	206,281
Température de fusion ( $^{\circ}C$ )	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) à ( $25^{\circ}C$ )/ $H_2O$	21
$pK_a$ (eau, $20^{\circ}C$ )	4,52
Tension de vapeur (Pa)	$2,47 \times 10^{-2}$

### 2. Présence de l'ibuprofène dans les eaux usées :

Actuellement, les substances pharmaceutiques assurent la santé des êtres humains et des animaux ce qui a un effet positif sur l'espérance de vie [19]. Cependant, des résidus de ces substances sont acheminés de plusieurs manières dans l'environnement aquatique et dans les eaux usées urbaines [20] et ont été repérés dans l'eau potable, ce qui cause des inquiétudes. Le rejet de médicaments dans les eaux usées peut se faire par différentes voies :

- l'excrétion directe par l'homme et l'animal via les eaux usées
- les eaux usées industrielles et hospitalières;
- le transfert par infiltration entre les eaux de surface fortement contaminées et les eaux souterraines
- les lixiviats de décharges municipales.

Parmi ces contaminants pharmaceutiques : l'ibuprofène, qui est trouvé dans différents milieu naturels sous sa forme originale ou métabolisée à cause de sa grande mobilité dans les sources d'eau. Certaines études ont révélé la présence d'IBP dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées à des niveaux de concentration compris entre  $ng L^{-1}$  et  $\mu g L^{-1}$  [21-23]. L'introduction constante d'IBP à ces concentrations dans l'environnement, en présence d'autres contaminants, le rend cancérigène et perturbateur endocrinien qui a un impact dangereux sur la qualité de l'environnement et la vie humain [24].

### IV. Dépollution de l'ibuprofène par la photocatalyse hétérogène :

Antérieurement, des techniques de traitements conventionnels ont été utilisées pour améliorer et sauvegarder la qualité des eaux, parmi elles : l'adsorption sur différents solides (les argiles, le charbon actif, etc.), la biodégradation, la floculation/coagulation et l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore, ozone, etc.). Sauf que ces traitements sont parfois insuffisants pour éliminer certaines molécules récalcitrantes très stables ou alors, elles ne font que transférer la pollution d'un milieu à un autre, nécessitant encore un traitement supplémentaire plus coûteux. Afin de pallier ce problème, des nouvelles techniques de traitements des eaux usées ont été développées telles que les procédés d'oxydation avancée (POA). Le terme POA invoque un ensemble de procédés d'oxydation physico-chimiques, qui génèrent des radicaux fortement réactifs (spécialement les radicaux hydroxyles  $HO\bullet$ ) afin de minéraliser totalement les polluants en dioxyde de carbone  $CO_2$ ,  $H_2O$  et composés inorganiques.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée, qui s'est révélée comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau.

### 1. Principe :

Le principe est basé sur l'excitation d'un matériau semi-conducteur par une radiation lumineuse d'énergie  $h\nu$  supérieure à l'énergie de sa bande interdite : Energie de gap ( $h\nu > E_g$ ). Cette absorption d'énergie provoque le passage d'un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi un « trou » ( $h^+$ ) dans la bande de valence [25]. Les molécules d'eau adsorbées seront oxydées et donneront les radicaux  $HO^\bullet$  et l'oxygène moléculaire sera réduit pour produire le radical  $O_2^{\bullet-}$ . Ces radicaux libres pourront réagir avec les polluants à dégrader jusqu'à leur minéralisation totale en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant :

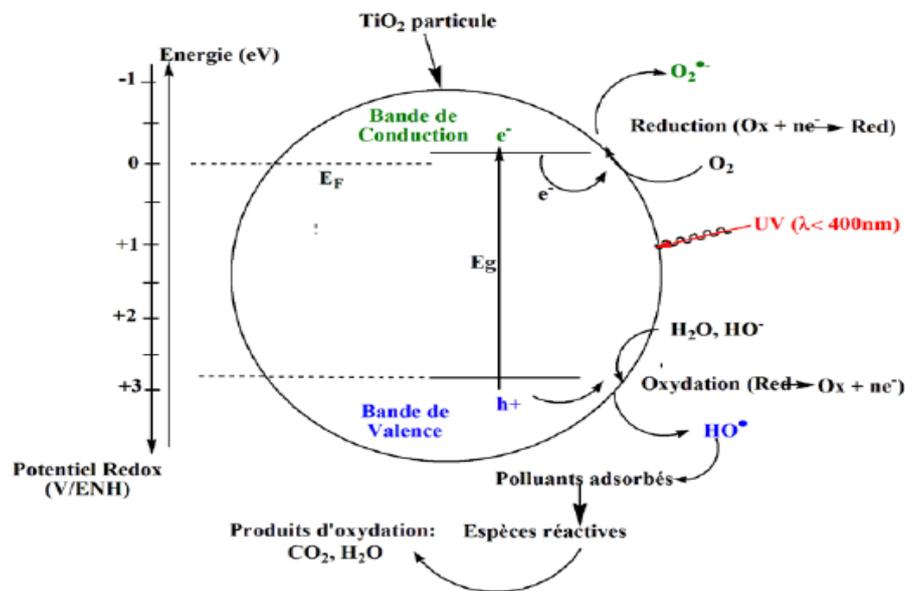
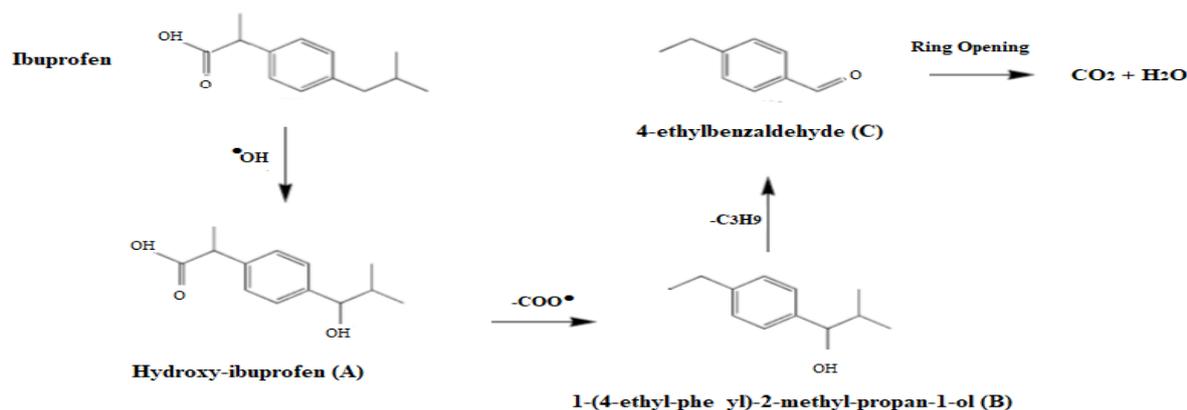


Figure I.2: Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur [25].

### 2. Travaux récents pour la dégradation de l'ibuprofène :

Plusieurs recherches ont été destinées à la dégradation de l'ibuprofène par la photocatalyse hétérogène. Le but principal de sa dégradation est d'atteindre la minéralisation en  $CO_2$  et  $H_2O$  mais il peut être dégradé en d'autres produits secondaires montrés dans la figure I.3



**Figure I.3 :** Les produits secondaires de la dégradation de l’ibuprofène [24].

Le **tableau I-2** résume quelques travaux réalisés dans ces dernières années.

A partir de la littérature, le semi-conducteur le plus étudié est TiO<sub>2</sub> sous la variété anatase. Cet oxyde a l’inconvénient d’être activé par des photons d’énergie supérieure à 3,2 eV correspondant à une longueur d’onde de 388 nm , ce qui limite la gamme spectrale [26].

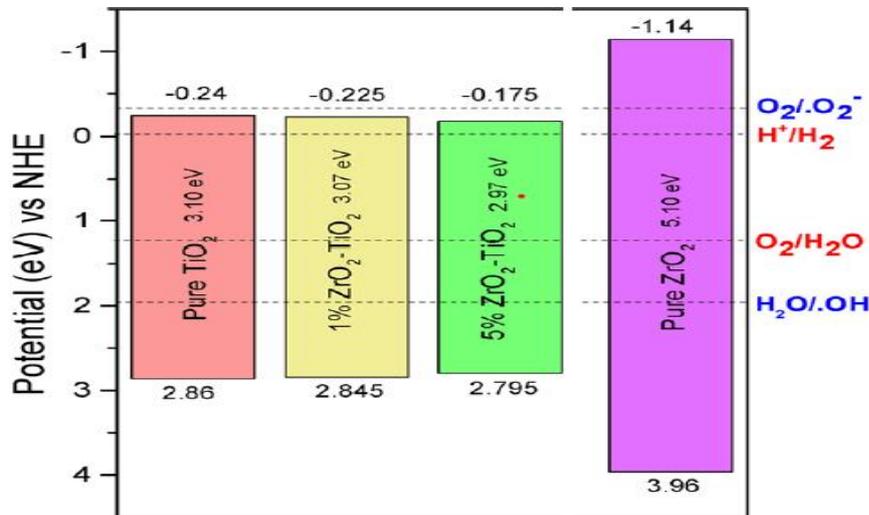
La modification du semi conducteur TiO<sub>2</sub> apparait comme une stratégie prometteuse pour améliorer son activité photocatalytique dans le domaine spectral Visible.

**Tableau I.2 :** Photodégradation de l’ibuprofène en présence de différents catalyseurs.

Auteurs	Catalyseurs	Méthode de préparation	Conditions		Pourcentage de dégradation/minéralisation	Référence
M. Tanveer et al. (2019)	TiO <sub>2</sub> ZnO	Commercial	Lampe UV t = 15 min λ = 254 nm P = 40 w		TiO <sub>2</sub> : Dég: 99 % Min: 32 % ZnO : Dég: 86 % Min: 47 %	[24]
H. Chaker et al. 2020/2022	Ce-Ag/TiO <sub>2</sub> Au/TiO <sub>2</sub>	DPU	Ce-Ag/TiO <sub>2</sub>	Au/TiO <sub>2</sub>	Dég : 98 % Min :98,5 %	[22] [27]
			Lampe visible t = 240 min λ = 420 nm P = 40 w	Lampe UV t = 30 min λ =366 nm P = 15 w		
R. Krakowiak et al. (2020)	1% Zn-PC/TiO <sub>2</sub> 1% Cu-PC/TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	Imprégnation Imprégnation Anatase	Lampe UV t = 6 h λ= 365 nm		Dég : 60 % Dég : 90 % Dég : 90 %	[23]
M. Ulfa et al. (2021)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrothermale	UV- lampe de mercure t = 2 h λ = 265 nm P = 125 W		Dég: 80 %	[28]
R. Krakowiak et al. (2022)	TiO <sub>2</sub> Anatase	/	Lampe UV t = 6 h λ = 365 nm		Dég: 86 %	[29]
N. Gallucci et al. (2022)	CeO <sub>2</sub> (NPS) TiO <sub>2</sub> (P25)	Procédés solvothormal	Lampe UV t = 5 h λ = 365 nm P = 4 W		Dég: 90 %	[30]

### V. Le semi-conducteur $ZrO_2-TiO_2$ :

Parmi les modifications effectuées sur le photocatalyseur  $TiO_2$ , l'introduction d'une petite quantité de  $ZrO_2$  sur  $TiO_2$ . Il s'est avéré que cette modification améliore sa stabilité chimique et croître son pouvoir photocatalytique [12, 15].



**Figure I.4 :** Comparaison entre les énergies de gap des photocatalyseurs [31]

A titre d'exemple, Yaccob et al. ont préparé 1% et 5% de  $ZrO_2-TiO_2$ , par la méthode sol-gel. La **figure I.4** illustre les résultats des énergies de gap pour les différents matériaux. En effet, les énergies de gap de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  sont 3,1 eV et 5,1 eV respectivement, alors que les matériaux 1 % et 5 % de  $ZrO_2-TiO_2$  possèdent des énergies de gap plus basses (de 2,97 eV et 3,07 eV respectivement). Cette diminution facilite la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et par conséquent hausser la création des radicaux libres [31].

#### 1. Les méthodes de préparation :

L'incorporation de  $ZrO_2$  avec  $TiO_2$  s'est réalisée par plusieurs méthodes de préparation tels que :

- La méthode hydrothermale [32].
- La voie solide [12].
- Le procédé sol-gel.
- Le procédé de précipitation.

##### a. Le procédé sol-gel :

###### ❖ Principe :

Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres), sous des conditions douces, à des températures ambiantes. Son principe (**figure I.5**) est basé sur l'ajout d'eau (réaction d'hydrolyse) dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule  $M(OR)_n$  où M est soit un métalloïde (par exemple Si) ou un métal (par exemple Ti ou Zr) et R un alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ). Une fois le sol formé, il évolue par le biais de réactions chimiques de condensation et de polymérisation en gel. Ce gel est par la suite converti en solide après séchage et traitements thermiques de calcination et de réduction.

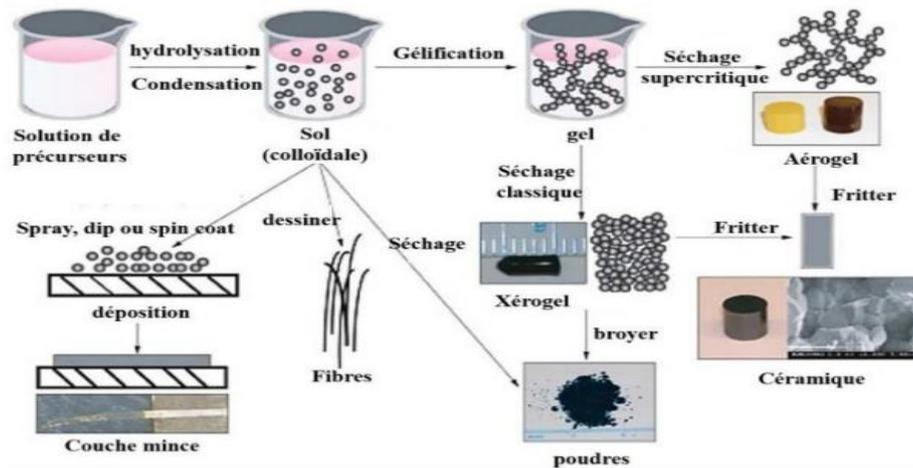


Figure I.5 : Synthèse d’un matériau par voie sol-gel.

❖ Avantages et inconvénients :

Ce procédé présente plusieurs avantages et inconvénients cités dans le **tableau I.3** ci-dessous [33] :

**Tableau I.3 :** les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.

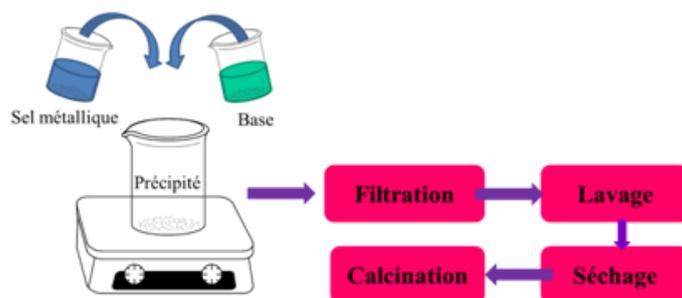
Les avantages	Les inconvénients
- Basse température de préparation.	- Coût élevée des alcoxydes.
- Surface spécifique élevée.	- Temps de processus long et délicat.
- Produits finaux homogènes.	
- La haute pureté.	

b. Le procédé de précipitation :

❖ Principe :

Le procédé de précipitation est un procédé très développée et largement utilisée en industrie pour la synthèse de particules solides de nature et de taille contrôlée. Cette technique est surtout utilisée pour produire des oxydes métalliques en utilisant des sels minéraux en présence de solutions alcalines telles que les hydroxyles ou les carbonates (**figure I.6**).





**Figure I.6 :** Synthèse d’un matériau par précipitation

❖ Avantages et inconvénients :

Le **tableau I.4** ci-dessous présente quelques avantages et inconvénients du procédé de précipitation [34] :

**Tableau I.4 :** les avantages et les inconvénients du procédé de précipitation.

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Basse température de préparation.</li> <li>- Surface spécifique élevée.</li> <li>- L’homogénéité des produits finaux.</li> <li>- La haute pureté.</li> <li>- Temps de processus rapide.</li> <li>- Coût bas des sels métalliques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le contrôle de pH au cours de la synthèse est obligatoire.</li> </ul>

2. Application de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> en photocatalyse :

Le **tableau I-5** résume les travaux réalisés dans la photodégradation des polluants en utilisant le ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur.

**Tableau I.5 :** Photodégradation de polluants en présence de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Auteurs	Méthodes de Préparation	Produits à dégrader	Conditions	Pourcentage de dégradation	Références
A. Kambur et al. (2012)	Voie Solide Calciner à 600 °C , 6 h	Phénol	Lampe Bleu UV t = 90 min λ = 312 nm P = 64W	90%	[12]
C. F. Carbuloini et al. (2020)	Sol-gel Calciner à 450 °C ,4 h	Metformine	Lampe UV de mercure t = 60 min λ = 233 nm P = 126 W	50%	[35]
VR.Santayo et al. (2021)	Sol-gel Calciner à 400 °C ,5 h	Méthyle orange	lampe UV de mercure t = 150 min	75,5%	[36]
N.Yaacob et al. (2021)	Sol-gel Calciner à 500°C,4h	Les huiles dans les eaux usées (RIDGID)	Lampe UV t = 300 min λ = 365 nm P = 8 W	95%	[31]

S.Rammoorthy et al. (2021)	Sol-gel Calciner à 600°C, 2h	Le colorant jaune d'alizarine	Lumière solaire 120000 Lux <I<128000 Lux	68%	[37]
T. S. Seyedi et al. (2021)	Sol-gel Calciner à 400°C,4h	Le colorant rouge Congo	Lampe Bleu UV t = 15 min $\lambda = 502$ nm P = 8 W	97%	[38]

#### VI. Conclusion :

L'ibuprofène est l'un des produits pharmaceutiques les plus utilisés. Son introduction constante dans l'environnement, en présence d'autres contaminants, le rend cancérigène et perturbateur endocrinien qui a un impact dangereux sur la qualité de l'environnement et la vie humaine. La photocatalyse hétérogène semble une technique prometteuse pour sa dégradation. A la lumière de notre recherche bibliographique, le  $ZrO_2-TiO_2$  a présenté une bonne activité catalytique dans la dégradation des composés organiques et peu de travaux l'ont utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation de l'ibuprofène. Notre réflexion s'est portée sur cet axe, c'est-à-dire étudier la photodégradation de l'ibuprofène en présence de  $ZrO_2-TiO_2$  synthétisé par deux méthodes simples, à savoir sol-gel et précipitation.

## **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

### I. Introduction :

Dans cette partie, l'étude sera consacrée à l'utilisation des matériaux synthétisés précédemment par la doctorante Mlle BENSMAINE Zineb qui appartient au laboratoire de catalyse LCSCO de l'université de Tlemcen, dans la photodégradation de l'ibuprofène par rayonnement UV et solaire. Ces matériaux sont  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  préparés par Sol-Gel et calcinés à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ainsi que  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  préparés par voie Sol-Gel et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  préparés par précipitation. Le rapport molaire de  $\text{Zr/Ti}=25/75$ . Les deux matériaux sont calcinés à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les matériaux synthétisés seront caractérisés avec ces différentes techniques :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Spectroscopie Raman
- Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse

L'objectif principal de notre étude s'articule sur l'effet de la méthode de préparation des photocatalyseurs sur le taux de dégradation du polluant ibuprofène par l'un des procédés d'oxydation avancées qui est la photocatalyse afin de comprendre la réactivité au niveau de la surface des catalyseurs.

### II. Produits utilisés:

Le **tableau II.1** rassemble les propriétés des différents produits utilisés dans notre travail :

**Tableau II.1** : Propriétés des produits utilisés.

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Fournisseur
(S)-(+)-Ibuprofène	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	206,28	99 %	Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	36,45	37 %	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,99	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	NaOH	58,44	/	Polylab

### III. Caractérisation des matériaux :

#### 1. Diffraction des rayons X :

##### a. Principe:

La technique de diffraction des RX permet d'identifier les structures cristallines des solides. Cette méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation de l'espace.

Le diffractogramme représente l'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

La relation entre l'angle de diffraction et la distance interatomique du réseau cristallin est donnée par la loi de Bragg [39]:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (1)$$

Avec : **d**: La distance inter-réticulaire ;  **$\theta$** : L'angle d'incidence des rayons X ; **n**: Un entier et  **$\lambda$** : La longueur d'onde des rayons X.

Enfin, la taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer [39]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Où : **D**: la taille moyenne des cristallites (Å) ; **k**: la constante de Scherrer (0,9) ;  **$\lambda$** : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique (Å) ;  **$\theta$** : l'angle de Bragg (Rad) et  **$\beta$** : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (Rad).

#### b. Appareillage :

La poudre préalablement broyée finement est déposée sur un porte échantillon qui va être mis au milieu de la chambre du diffractomètre. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'accroître les possibilités de diffraction. Les phases cristallines de l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data).



**Figure II.1** : Appareil de diffraction des rayons X

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Rigaku MiniFlex600** de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen, équipé d'une anode en cuivre de longueur d'onde de 1,5418 Å. Les conditions adoptées sont :  $2\theta = 2^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$  avec une vitesse de  $3^\circ/\text{min}$  et un pas de  $0,02^\circ$ .

#### 2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les liaisons chimiques présentes dans une molécule. Cette technique analyse les vibrations données par ces liaisons sous forme de spectres d'absorption qui sont dans le domaine  $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$  [40].

##### a. Principe :

Son principe repose sur l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques de la molécule. Si la fréquence du rayonnement infrarouge concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement. Cela crée une fluctuation dans l'amplitude de vibration de la molécule ce qui entraîne un

changement dans son moment dipolaire. Les molécules qui subissent un changement dans leur moment dipolaire peuvent absorber les rayonnements infrarouges.

#### b. Appareillage :

L'échantillon à analyser est dilué dans du KBr pour minimiser les pertes en énergie puis compressé dans un moule pour former une pastille. Cette dernière sera placée dans le compartiment de mesure du spectroscope sur le trajet du faisceau incident. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée en utilisant un spectromètre de type **Agilent Technologies Cary 600 séries** du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. Le spectromètre est couplé à un ordinateur qui permet l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leurs traitements.



**Figure II.2 :** Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

### 3. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une méthode optique non destructive qui met en évidence les vibrations inter et intramoléculaires à partir d'un processus de diffusion de la lumière à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (lasers UV, vert 530 nm, rouge 630 nm et IR 800-2000 nm). Le processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité des liaisons chimiques en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. C'est donc une technique complémentaire à la Spectroscopie Infrarouge [41].

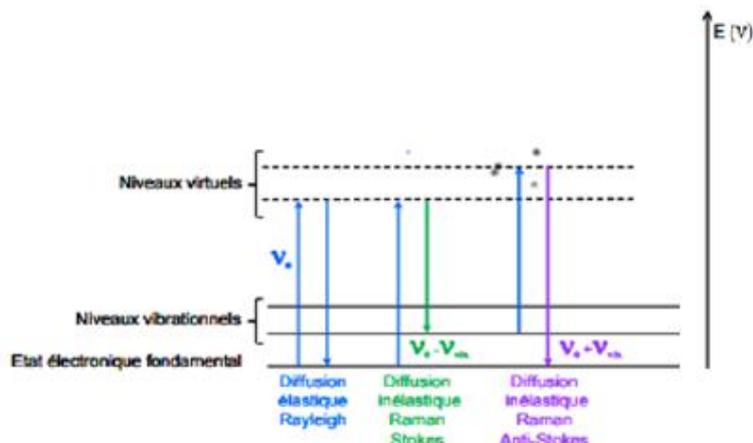
#### a. Principe :

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur la focalisation d'un faisceau de lumière monochromatique de type laser sur l'échantillon à analyser. Une grande partie des photons incidents sont transmis, réfléchis ou absorbés et une petite fraction est diffusée. Lorsque la lumière diffusée possède la même fréquence que la radiation incidente, la diffusion est nommée élastique ou diffusion Rayleigh.

A l'inverse, lorsque la diffusion produit des photons qui possèdent des fréquences supérieures ou inférieures à la source d'excitation, on l'appelle la diffusion inélastique ou Raman.

Deux grands types d'effets Raman sont observables, la diffusion Stokes lorsque les électrons absorbent une partie de l'énergie lumineuse ( $\nu < \nu_i$ ) et anti-Stokes lorsqu'ils émettent de l'énergie ( $\nu > \nu_i$ ) [41].

La **Figure II.3** ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie  $h\nu$ .



**Figure II.3** : Les différents transitions énergétiques lors de la diffusion Raman et Rayleigh [41].

Suivant la loi de Boltzmann, avoir des molécules excités dans un état vibrationnel est peu probable que de les rencontrer dans un état stable, les bandes Stokes sont ainsi plus intenses que les anti-Stokes, et sont enregistrées préférentiellement. Alors le spectre RAMAN est exprimé par le décalage RAMAN (shift) (en  $\text{cm}^{-1}$ ) entre la fréquence de l'excitatrice (Rayleigh) et la fréquence de la bande diffusion Raman.

Selon la littérature, la spectroscopie Raman contient des symboles qui donnent des informations sur l'interaction de la lumière avec la matière cités dans le **tableau II.2** ci-dessous [42] :

**Tableau II.2** : Symboles de Mulikan

Symbole	Propriété de symétrie	Par rapport à l'élément
A/B	Symétrique/Asymétrique	Axe principale $C_n$
1 / 2 (en indice)	Symétrique/Asymétrique	Plan vertical
u / g (en indice)	Symétrique/Asymétrique	Centre i
' / ''	Symétrique/Asymétrique	Plan horizontal
E	Doublement dégénéré	2 modes sont confondus en une seule raie
T	Tripletement dégénéré	3 modes sont confondus en une seule raie

**b. Appareillage :**

Un spectromètre Raman comprend: une source laser, un porte-échantillon, une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre) et un détecteur de lumière très sensible.

Les analyses spectroscopie Raman ont été effectuées sur le **spectromètre HORIBA Scientific de référence Labram HR Evolution RAMAN SPECTROMETER** du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. L'analyse a été effectuée dans la gamme  $[1500 - 200 \text{ cm}^{-1}]$  avec une longueur d'onde du Laser de 633 nm, un temps d'acquisition et d'accumulation de 5 s. Les spectres sont traités à partir du logiciel LabSpec 6.



**Figure II.4 :** Appareil de spectroscopie Raman

#### 4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (solide) :

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qui met en jeu un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm), ce qui correspond à l'ultraviolet (200-400 nm) et au visible (400-800 nm).

##### a. Principe :

La spectroscopie en réflexion diffuse (UV-Vis en RD) est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Lorsqu'un rayonnement lumineux se heurte à une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise s'annule et uniquement la partie réfléchie dans plusieurs directions sera observée. Des informations sur l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans ces solides étudiés peuvent être obtenues.

##### b. Appareillage :

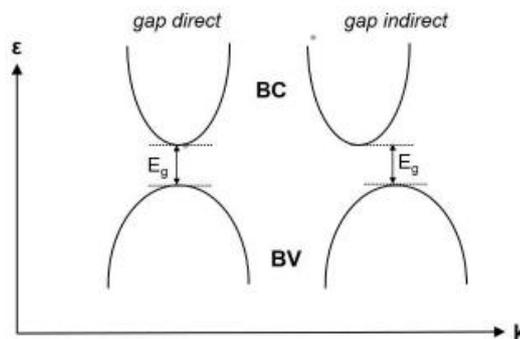
Les analyses sont effectuées sur un appareil SPECORD 210 PLUS-223F1439 de l'université de Mascara

##### c. Détermination de l'énergie de gap :

L'énergie de gap est l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction dans un semi-conducteur. Il existe deux types d'énergie de gap (**figure II. 5**) :

L'énergie de gap direct : si le minimum de la bande de valence est à la même abscisse que le maximum de la bande de conduction.

L'énergie de gap indirect : si le maximum de la bande de conduction n'est pas à la même abscisse que le minimum de la bande de valence [43].



**Figure II.5 :** Illustration des cas à gap direct et à gap indirect [43].

La spectroscopie en réflexion diffuse permet de mesurer le pourcentage de réflectance (% R) qui est la quantité de photons réfléchis de manière diffuse à la surface d'un solide. Pour calculer cette valeur, le chercheur Kubelka-Munk [44] a relié la réflectance R à l'absorbance A par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.

L'énergie de gap direct d'un semi-conducteur peut être obtenue en traçant  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  ; ( $E(\text{eV}) = h\nu = 1240/\lambda$  ( $\lambda$  en nm)); L'extrapolation de la ligne droite à  $\alpha = 0$  permet de déterminer l'énergie de la bande interdite [45]. A titre d'exemple, la détermination de l'énergie de gap direct de  $\text{TiO}_2$  anatase est montrée dans la figure II.6.

De même pour un semi-conducteur à gap indirect, l'énergie de gap est estimée en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  et en extrapolant la droite à  $\alpha = 0$ .

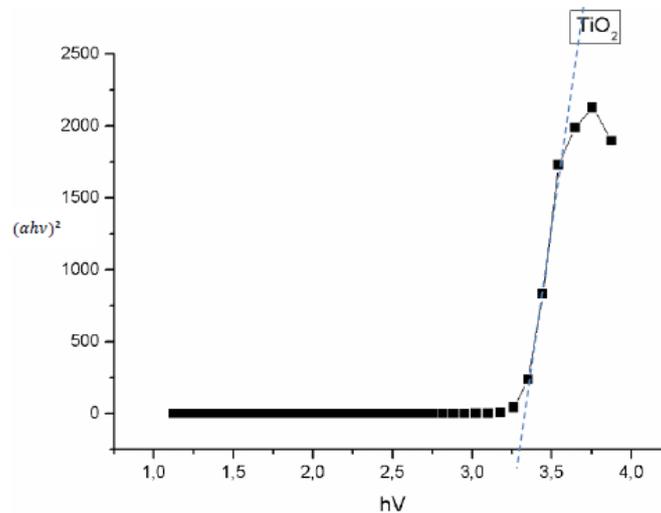


Figure II.6 : Détermination de l'énergie de gap.

#### IV. Test catalytique :

La photodégradation de l'ibuprofène a été utilisée comme réaction modèle pour l'étude de la performance catalytique des différents catalyseurs préparés.

##### 1. Préparation des solutions des polluants de 12 ppm :

Une solution de S-l'ibuprofène de 12 ppm a été préparée par la dissolution de 12 mg de ce polluant pharmaceutique dans un litre d'eau. Cette solution est mise dans un bain ultrason pendant 60 min jusqu'à la dissolution complète du l'ibuprofène.

##### 2. pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) :

Par définition le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le pH pour lequel la charge de la surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), elle est négative (alcalinité) [46].

La détermination des valeurs des  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  consiste à placer 50 mL d'une solution de NaCl (0,1 M) dans des flacons fermés puis ajuster le pH initial de chaque un de 2 à 11 en utilisant des solutions de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Par la suite, 50 mg de matériau est ajouté

dans chaque flacon et les suspensions sont maintenues sous agitation constante à température ambiante pendant 24 h avant de mesurer le pH final.

Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $\Delta pH = pH_{final} - pH_{initial}$  en fonction du  $pH_{initial}$  intercepte la ligne  $\Delta pH = pH_{initial}$ .

### 3. Etude d'adsorption :

Il est convenable de déterminer la capacité d'adsorption de nos matériaux pour que le phénomène de photocatalyse n'interfère pas avec celui de l'adsorption.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'adsorbat qui est l'ibuprofène dans notre cas se fixent sur la surface du catalyseur.

L'étude d'adsorption a été effectuée à température ambiante dans un bécher de 250 mL sous agitation pendant 24 h dans l'obscurité. Une solution de 200 mL de concentration 12 ppm d'ibuprofène a été mise en contact avec 0,2 g de chaque catalyseurs.

Des prélèvements de 2 mL sont réalisés aux temps  $t=30$  min, 60 min, 120 min, 240 min et 24 h à l'aide d'une seringue. Ces prélèvements vont être centrifugés pendant 4 min (à 6000 rpm) suivi de mesure de pH.

Ces derniers sont analysés par spectroscopie UV-visible du laboratoire des substances naturelles et bio-activités LASNABIO de l'université de Tlemcen.

### 4. Étude de la dégradation des polluants par la photolyse :

Afin d'étudier l'effet des radiations solaires ou de la lampe UV sur le produit pharmaceutique (ibuprofène), la procédure photolyse a été effectuée par l'introduction d'un volume de ce polluant de concentration 12 ppm, dans un ballon bicol sous agitation dans l'obscurité en présence de la lampe UV ( $\lambda=254$  nm,  $P=10$  W) pendant 240 min avec des prises de 2 mL aux temps 30, 60, 120, 180 et 240 min. Les prélèvements sont analysés à l'aide d'un spectromètre UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda_{max}=264$  nm [47].

### 5. Etude de la photodégradation de l'ibuprofène :

Dans un ballon tricol, 200 mL de solution de concentration 12 ppm d'ibuprofène sont mélangés avec 0,2 g de chaque catalyseur. La solution est agitée pendant 24 h dans l'obscurité à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption un prélèvement de 2 mL est effectué c'est le temps  $t_0$ . Après les 120 min d'adsorption l'ensemble est irradié par les radiations solaires ou par une lampe UV de longueur d'onde  $\lambda = 254$  nm et de puissance électrique de 10 W. la photodégradation est suivie pendant 4 h et des prélèvements sont pris aux temps suivants : 10, 20, 30, 60, 120, 180 et 240 min. Les prélèvements (2 mL) sont filtrés à l'aide d'une centrifugeuse et analysés à l'aide d'un spectromètre UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda_{max} = 264$  nm.

### 6. Analyse par spectroscopie UV-visible :

La spectrométrie UV-visible est une technique d'analyse fondée sur la propriété des molécules à absorber de la lumière UV-visible dans le domaine [200-800 nm]. Elle permet de déterminer la concentration des substances présentes dans le milieu.

a. Principe :

Lorsque la solution à analyser est mise dans la cuve de l'appareil, elle est traversée par un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Une partie de cette lumière est absorbée par le milieu et l'autre partie restante, noté  $I$ , est transmise. La fraction de la lumière incidente absorbée ( $I_0/I$ ) par une substance de concentration  $[C]$  contenue dans la cuve de longueur  $l=1$  cm, est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C \quad (4)$$

Avec : **A**: L'absorbance, sans unité ;  **$\epsilon$** : Le coefficient d'extinction molaire (L/ mol.cm) ; **l**: L'épaisseur de la cuve (cm) ; et **C**: La concentration de la solution (mol/L).

b. Appareillage :

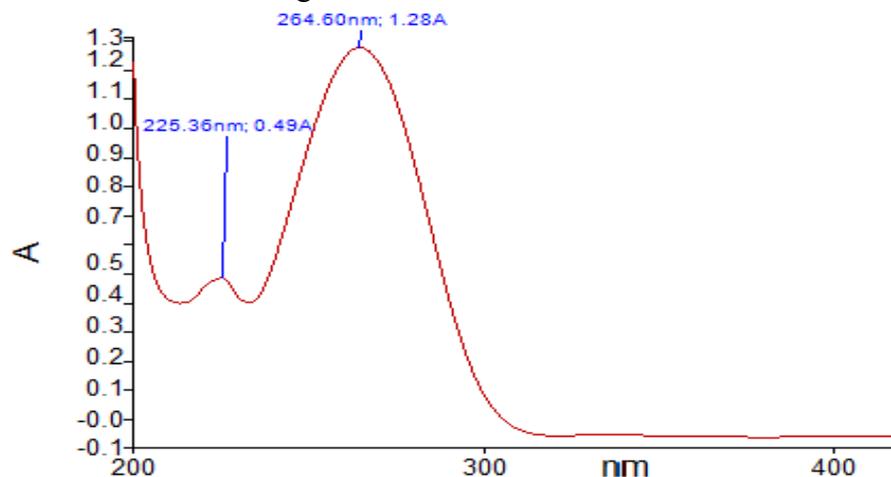
Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil de type PerkinElmer UV visible spectrometer lambda 25 piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS du laboratoire des substances naturelles et bio-activités LASNABIO de l'université de Tlemcen.



**Figure II.7** : PerkinElmer UV visible spectrometer lambda 25

c. Analyse :

L'ibuprofène est identifié à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 264$  nm.

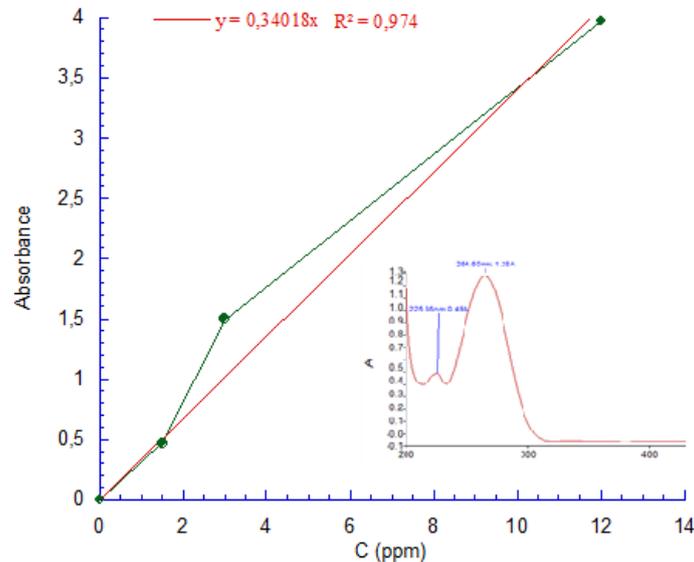


**Figure II.8** : Spectre UV-visible de l'ibuprofène

❖ Courbe d'étalonnage :

Afin de trouver les concentrations à l'instant t, un étalonnage a été effectué selon le mode opératoire suivant

Mode opératoire : à partir d'une solution mère de 12 ppm, des solutions filles ont été préparées pour le tracé de la courbe d'étalonnage.



**Figure II.9 :** Courbe d'étalonnage et spectre UV-visible de l'ibuprofène.

❖ Calcul des taux d'adsorption et de dégradation:

Le pourcentage d'adsorption de l'ibuprofène ainsi que le taux de dégradation sont calculés suivant la relation ci-dessous :

$$AD (\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100$$

- ✓  $C_0$  : concentration initiale de la solution d'ibuprofène.
- ✓  $C_t$  : concentration de la solution d'ibuprofène au temps t.

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

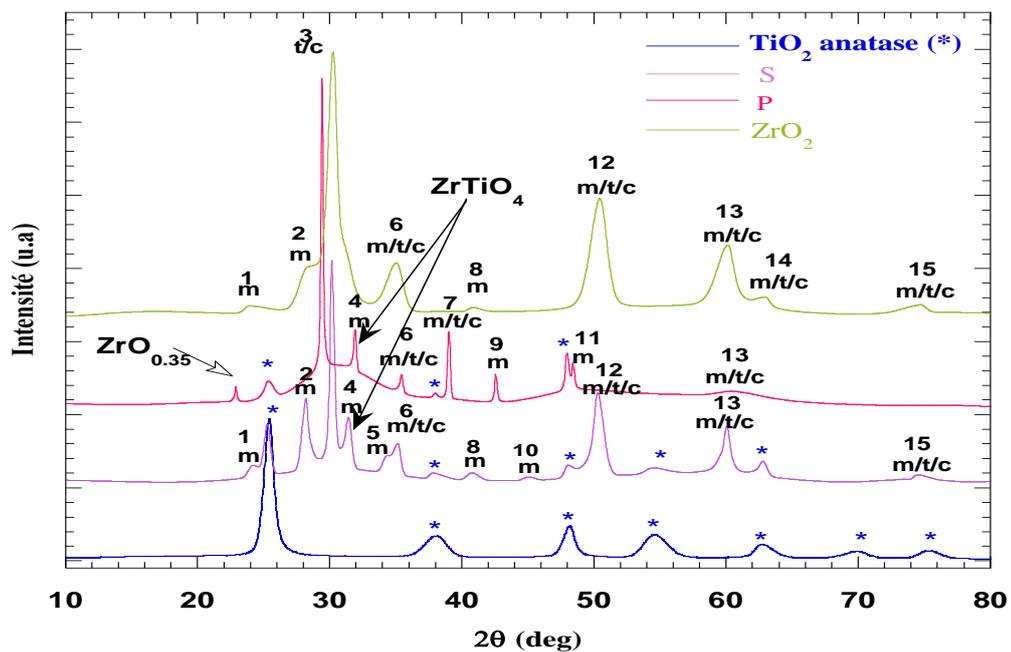
### I. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons et exploiterons les résultats des analyses physico-chimiques des matériaux synthétisés et de leurs tests catalytiques pour la dégradation de l'ibuprofène par la photocatalyse hétérogène.

### II. Caractérisation des catalyseurs :

#### 1. Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P) sont représentés sur la **figure III.1**.



**Figure III.1** : Diffractogramme des rayons X des matériaux préparés.

(1-m(011), 2-m(-111), 3-t(101)/c(111), 4-m/ $\text{ZrTiO}_4$ (111), 5-m(020), 6-m(002)/t(110)/c(200), 7-m(020)/t(002)/(200), 8-m(-112), 9-m(211), 10-m(211), 11-m(220), 12-m(022)/t(112)/c(220), 13-m(311)/t(211)/c(311), 14-m(113)/t(202)/c(222), 15-m(313)/t(220)/c(400)).

Le diffractogramme de  $\text{TiO}_2$  présente les pics caractéristiques de la variété anatase à  $2\theta = 25,28^\circ$ ;  $38,57^\circ$ ;  $48,05^\circ$ ;  $54,06^\circ$ ;  $62,69^\circ$  et  $75,03^\circ$  correspondants respectivement aux plans (101), (004), (200), (105), (204), et (215) [JCPDS 21-1272] [48, 49]. Selon la relation de Scherrer la taille moyenne de  $\text{TiO}_2$  vaut 10 nm.

Le diffractogramme de  $\text{ZrO}_2$  montre des pics qui correspondent à plusieurs phases cristallines: monoclinique à  $2\theta = 24^\circ$  (011);  $28^\circ$  (-111);  $30,98^\circ$  (111);  $35^\circ$  (002);  $41^\circ$  (-112);  $50^\circ$  (022);  $60^\circ$  (311) et  $74,5^\circ$  (313) [JCPDS 37-1484][11, 12, 49], et la phase tétragonale (ou cubique) à  $2\theta = 30,36^\circ$  (101) (ou(111));  $34,9^\circ$  (110) (ou (200));  $50^\circ$  (112) (ou (220)) et  $60^\circ$  (211) (ou (311));  $62,70^\circ$  et  $74,5^\circ$  (220) (ou (400)) [10, 50-53].

Selon la littérature, il est difficile de distinguer par DRX les phases tétragonale/cubique de  $ZrO_2$  vu qu'ils possèdent des paramètres de réseau et des élargissements des pics similaires [52, 54-56]

Les Fractions molaires des phases monocliniques et tétragonales ont été estimées à l'aide des équations proposées par Toraya [54]: (**Tableau III.1**)

$$X_m = \frac{I_m(111)+I_m(-111)}{(I_m(111)+I_m(-111))+I_t(101)\text{(ou }I_c(111))} \quad (1)$$

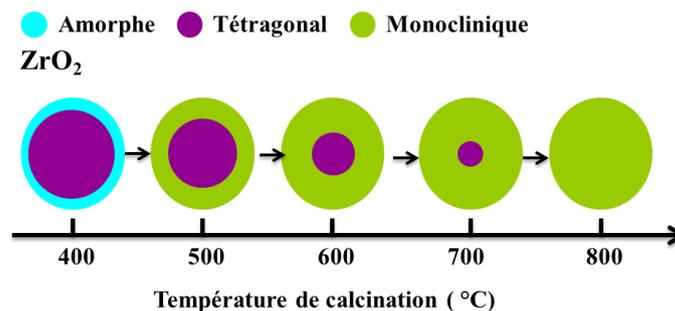
$$X_c, t = \frac{I_t(101)}{(I_m(111)+I_m(-111))+I_t(101)} \quad (2)$$

Où  $I_m(111)$  et  $I_m(-111)$  sont les intensités des pics de  $ZrO_2$  monoclinique à  $2\theta = 28.037^\circ$ ,  $31.362^\circ$  respectivement, et  $I_t(101)$  (ou  $I_c(111)$ ) sont les intensités des pics de  $ZrO_2$  tétragonale (ou cubique) à  $2\theta = 30.485^\circ$  [52].

**Tableau III.1** : Fraction molaire et taille moyenne des particules de  $ZrO_2$  estimées par DRX.

Phases cristallines	Fraction molaire (%)	Taille des particules (nm)
Tétragonale ou cubique	59	12
Monoclinique	41	12

C. Li et al. [56] ont obtenu pour le  $ZrO_2$  préparé par précipitation et calciné à  $500^\circ C$  les deux phases monoclinique et tétragonale avec une fraction majoritaire de ce dernier. Les mêmes résultats ont été obtenus par Manriquez et al. [57] pour le  $ZrO_2$  préparé par sol-gel et calciné à  $400^\circ C$ . **La figure III.2** ci-dessous montre les différentes phases de  $ZrO_2$  en fonction de la température de calcination.



**Figure III.2** : Schéma descriptif des transformations des phases de  $ZrO_2$  en fonction de la température de calcination.

Par ailleurs, les diffractogrammes de  $ZrO_2-TiO_2$  (S et P) ont montré des raies relatives à l'oxyde de titane sous la variété anatase ainsi que ceux de  $ZrO_2$  monoclinique et tétragonale/cubique [10, 12, 50-53, 58] avec la présence majoritaire de la phase monoclinique [12]. Un nouveau petit pic est détecté à  $2\theta = 22^\circ$  (101) dans le matériau  $ZrO_2-TiO_2$  (P). Ce dernier peut être indexé à  $ZrO_{0,35}$  [JCPDS; 17-0385, hexagonal, groupe d'espace P6322] déficitaire en oxygène [50].

Cependant, la diminution de l'intensité du titane anatase a été remarquée. Des travaux antérieurs [57, 59, 60] ont remarqué que l'ajout du  $ZrO_2$  modifie la structure cristalline du  $TiO_2$  qui devient partiellement ou totalement amorphe. La disparition de la cristallinité est attribué à la grande interaction entre les deux oxydes  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ .

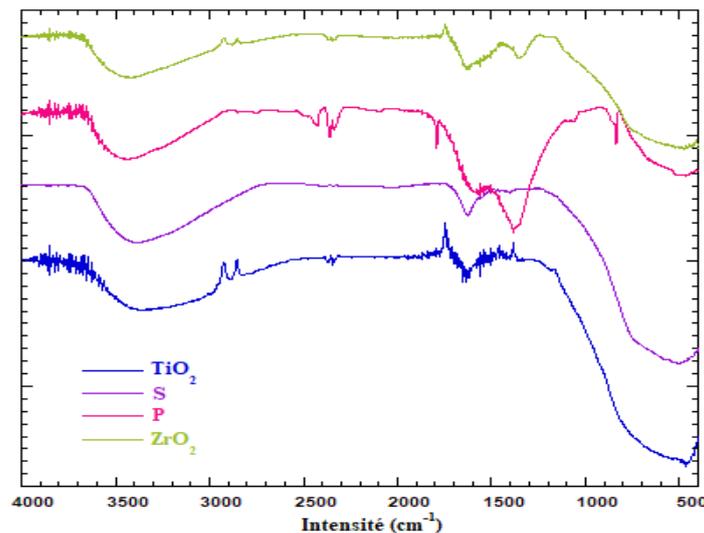
Par ailleurs, un déplacement a été constaté du pic principal de  $2\theta = 30,24^\circ$  vers  $2\theta = 29,28^\circ$ . Ceci pourrait s'expliquer par la formation d'une solution solide d'insertion du titane dans la maille de  $ZrO_2$ , de plus un nouveau pic apparaît à  $2\theta = 32^\circ$  qui correspond au pic (100) de la phase  $ZrTiO_4$  [61].

**Tableau III.2 :** Fraction molaire des particules des oxydes mixtes estimées par DRX

Phases cristallines	Fraction molaire (%)	
	Tétragonale ou Cubique	Monoclinique
$ZrO_2$ - $TiO_2$ (S)	46	54
$ZrO_2$ - $TiO_2$ (p)	14	86

## 2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Les superpositions des spectres IR de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (S) et  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (P) enregistrés dans le domaine  $[400-4000\text{ cm}^{-1}]$  sont reportées dans la **figure III.3**.



**Figure III.3 :** Spectre IR des matériaux préparés.

Généralement, le domaine des hautes fréquences  $[3200-3600\text{ cm}^{-1}]$  correspond aux vibrations OH, alors qu'il est possible de détecter les vibrations des liaisons Ti-O et Zr-O [62, 63] aux faibles fréquences.

L'analyse de ces spectres a révélé les bandes suivantes :

Une large bande située dans l'intervalle  $[3000-3600\text{ cm}^{-1}]$  correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau [64] et aux vibrations d'élongation asymétrique de Ti-OH et Zr-OH [65].

Deux bandes localisées à  $2344$  et  $2362\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations asymétriques du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère [66].

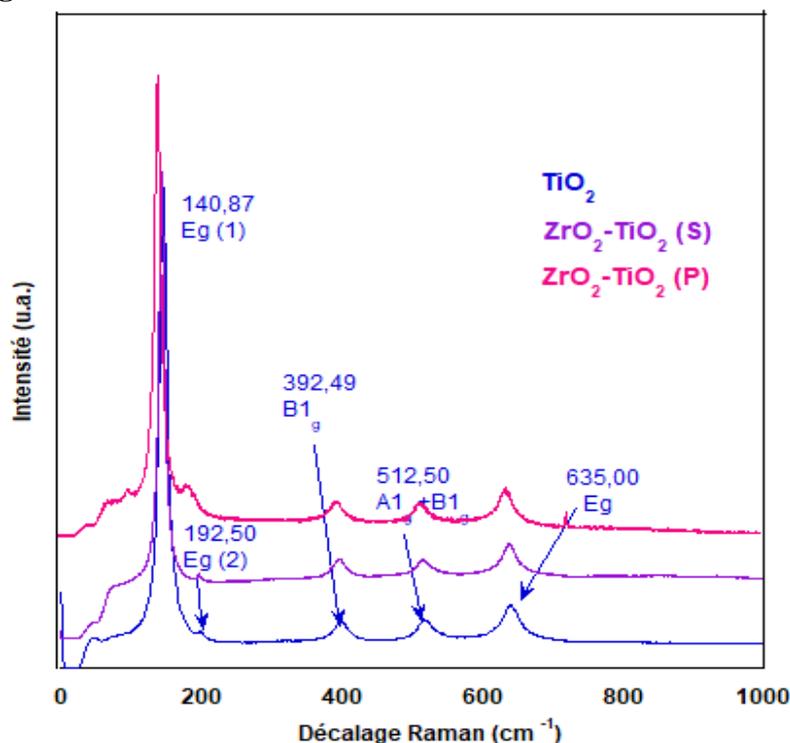
Dans l'intervalle  $[1400-1600 \text{ cm}^{-1}]$ , les vibrations de déformation des molécules d'eau sont repérées [12].

Les bandes entre  $[500-850 \text{ cm}^{-1}]$  sont caractéristiques du mode de vibration de M-O [67]. En effet, la bande centrée à  $512 \text{ cm}^{-1}$  revient aux élongations des liaisons Zr-O et Ti-O ou Ti-O-Ti [67].

Nous remarquons que la présence des groupes hydroxyles OH sur la surface est très importante dans le  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P) par rapport aux autres matériaux. Ceci est dû à l'utilisation de la base dans le matériau préparé par précipitation.

### 3. Spectroscopie Raman :

Les spectres Raman des matériaux  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P) sont illustrés sur la **figure III.4** ci-dessous :



**Figure III.4** : Spectre Raman des matériaux préparés.

$\text{TiO}_2$  anatase montre une série de 5 fréquences, localisées à 140 ( $E_{1g}$ ) la plus intense, 192 ( $E_{2g}$ ), 392 ( $B_{1g}$ ), 512 ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) et 635 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  [68, 69].

Les vibrations d'élongation symétriques des atomes d'oxygène dans les liaisons O-Ti-O [68] sont dues aux modes  $E_g$ . Les modes de vibrations  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  sont attribués aux vibrations de liaison symétrique et asymétrique de O-Ti-O [68].

Les résultats Raman de  $\text{ZrO}_2$  ont révélé que ce dernier est transparent (sous air, pour les différents  $\lambda=336, 663$  et  $783 \text{ nm}$ ) dans le domaine d'analyse  $[0-1000 \text{ cm}^{-1}]$  alors que la littérature indique que  $\text{ZrO}_2$  monoclinique présente 15 bandes à 158, 177, 190, 221, 306, 333, 347, 381, 475, 500, 537, 553, 558, 615 et  $638 \text{ cm}^{-1}$ . De plus  $\text{ZrO}_2$  tétragonale, possède six bandes actives à 146, 267, 315, 456, 607 et  $645 \text{ cm}^{-1}$  (sous argon ;  $\lambda=514 \text{ nm}$ ) [70-72]. Alors que  $\text{ZrO}_2$  cubique contient des bandes à 145, 246, 301, 436 et  $625 \text{ cm}^{-1}$  [50, 73, 74].

L'absence des bandes de  $ZrO_2$  dans notre cas peut-être due aux conditions d'analyse qui nécessitent un milieu neutre (argon) et une longueur d'onde de 514 nm.

Les spectres Raman des oxydes mixtes  $ZrO_2$ - $TiO_2$  (S) et (P) montrent l'absence des bandes de  $ZrO_2$ . Ceci peut être expliqué comme suit : les bandes de  $ZrO_2$  n'apparaissent pas ou celles de  $TiO_2$  peuvent couvrir les bandes de  $ZrO_2$ . En effet, A. Kambur et al. ont obtenu des résultats similaires ou ils ont noté qu'au-delà de 20 %  $TiO_2$ - $ZrO_2$  les bandes de la zirconite n'apparaissent pas [12]. A cause de l'absence de ces bandes, nous n'avons pas pu distinguer entre les phases tétraogonales et cubiques illustrés par les résultats DRX.

#### 4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (solide):

Les énergies de gap direct et indirect des matériaux synthétisés ont été estimées à partir des spectres UV-Visible en réflexion diffuse.

Il a été reporté que la région montrant une forte augmentation de linéarité de l'absorption de la lumière avec l'augmentation de l'énergie est caractéristique des matériaux semi-conducteur. A partir de cette droite, l'énergie de gap  $E_g$  est déterminée (Chapitre 2).

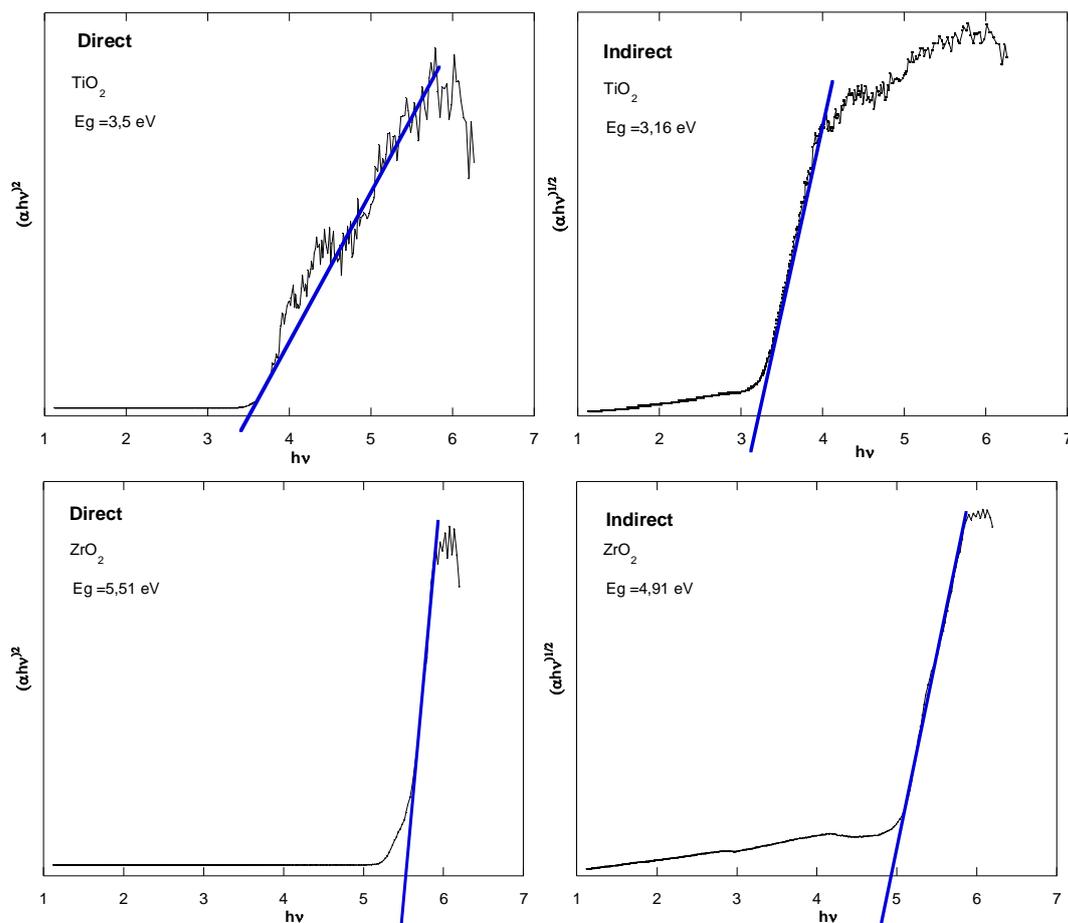
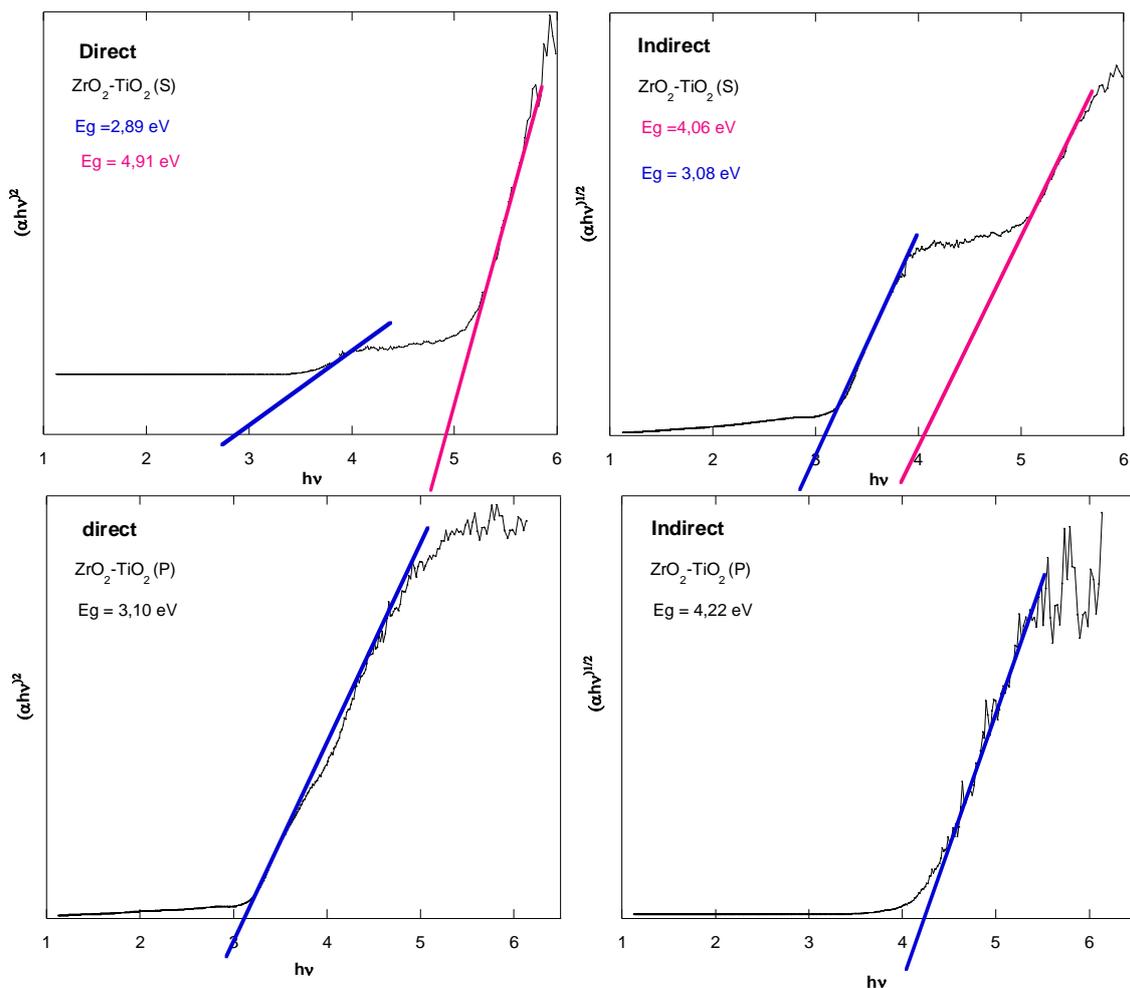


Figure III.5 : Déterminations des énergies de gap de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ .

Selon la **figure III.5**, les valeurs des énergies de gap pour les oxydes simples  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  sont obtenues. Pour le  $\text{TiO}_2$ ,  $E_g$  est égale à 3,16 eV correspondant à la transition indirecte et pour  $\text{ZrO}_2$ ,  $E_g=5,51$  eV correspondant à la transition directe. Ces résultats sont en accord avec ceux qui sont donnés par la littérature [10, 75-77].

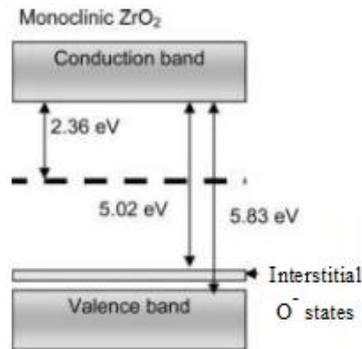
En ce qui concerne les oxydes binaires  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  préparés par précipitation et sol-gel, les énergies de gap ont été estimées à partir des spectres illustrés dans la **figure III.6**. Les résultats montrent que  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) possède une énergie de gap de 3,08 eV pour les transitions indirectes et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P) possède une énergie de gap de 3,10 eV pour les transitions directes. Ce comportement électronique différent est peut être due à la présence d'un déficit en oxygène dans la maille de l'oxyde mixte  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P). Les résultats DRX de ce dernier, ont montré la présence du  $\text{ZrO}_{0,35}$ .

D'autre part, les valeurs des énergies de gap des oxydes mixtes sont plus faibles par rapport à celles des oxydes simples  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . Cette diminution des énergies de gap peut être attribuée à la structure fortement désordonnée qui a créé des défauts structuraux, alors certains niveaux d'énergies sont introduits dans la bande interdite du semi-conducteur. Ceci conduit à des transitions plus faibles d'où la diminution de l'énergie de la bande interdite[8, 78].



**Figure III.6** : Déterminations des énergies de gap de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et (P).

Cependant, le matériau  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) présente deux régions de transitions soit directe et soit indirecte. Ce phénomène a été observé dans les couches minces de  $\text{ZrO}_2$  [75] et les couches minces de  $\text{FeS}_2$  [79], ainsi que dans les nano composites des oxydes binaires  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [67]. Les auteurs ont expliqué que ces matériaux possèdent une transition de la bande queue (band tail transition) (**Figure III.7**). C'est à dire qu'il y'a un désordre structural localisé dans le solide qui ne respecte pas la composition chimique, en raison d'un excès d'oxygène localisé qui crée la bande queue (band dail).

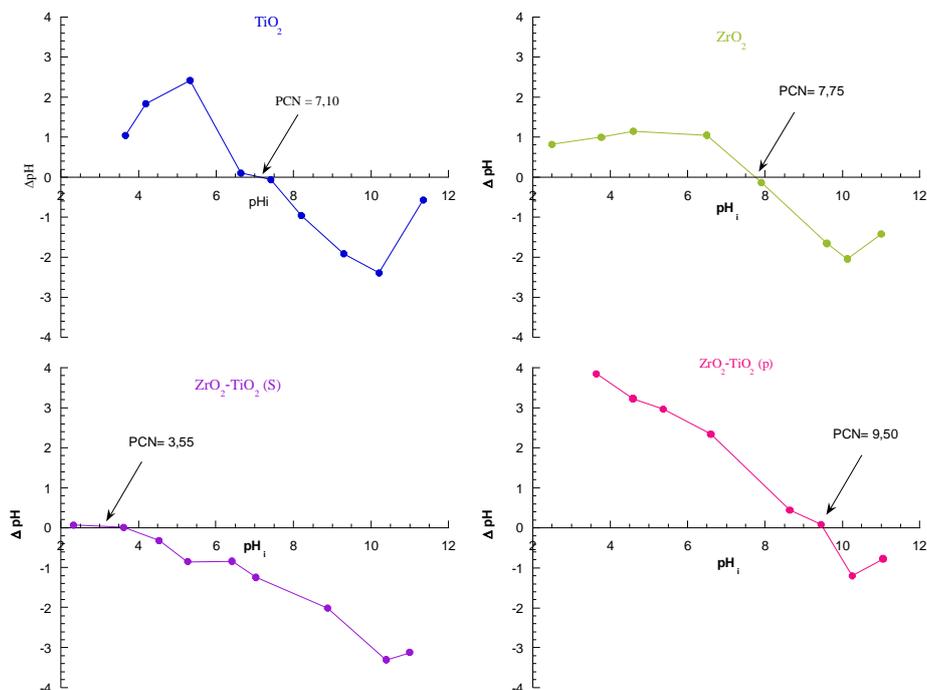


**Figure III.7** : Schéma descriptif de la bande queue (tail) dans le  $\text{ZrO}_2$  monoclinique [75].

### III. Test catalytique :

#### 1. pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ):

Le phénomène d'adsorption est fortement affecté par la valeur du pH de la solution. Afin d'élucider le rôle de la charge portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation de l'IBP, nous avons déterminé le point de charge nulle (**figure III.8**).



**Figure III.8** : Détermination des points de charge nulle des matériaux préparés.

Le  $pH_{PZC}$  joue un rôle très important dans les processus d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont engagées dans les mécanismes.

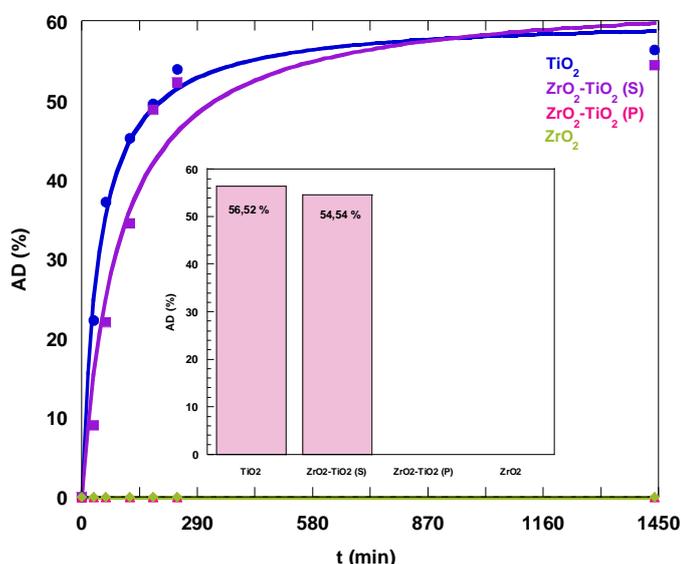
En effet, la surface du solide est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$ , et vice-versa, à  $pH > pH_{PZC}$ , la surface du matériau est chargée négativement [80]. Les oxydes simples  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  ont des  $pH_{PZC}$  égaux à 7,10 et 7,75 respectivement. Les oxydes mixtes préparés par sol-gel et précipitation ont donné des  $pH_{PZC}$  égaux à 3,55 et 9,5 respectivement.

**Tableau III.3 :** Résultats de capacité d'adsorption des matériaux préparés.

Matériau	pH de la solution			Charge de la Surface
	Avant contact	Solution	Après contact	
$TiO_2$	6,41 (+)	Acide	7,44 > $pH_{PZC}$	-----
$ZrO_2-TiO_2$ (S)	6,53 (+)	Acide	4,47 > $pH_{PZC}$	-----
$ZrO_2-TiO_2$ (P)	6,67 (+)	Acide	6,30 < $pH_{PZC}$	+++++
$ZrO_2$	6,67 (+)	Acide	7,17 < $pH_{PZC}$	+++++

**2. Etude d'adsorption :**

Avant de procéder à la dégradation nous avons jugé important d'étudier la capacité d'adsorption de nos matériaux vis-à-vis de l'IBP en absence des rayonnements. La cinétique du taux d'adsorption en fonction du temps de contact est illustrée sur la **figure III.9** :



**Figure III.9 :** Résultats de l'adsorption de l'IBP sur les différents catalyseurs.

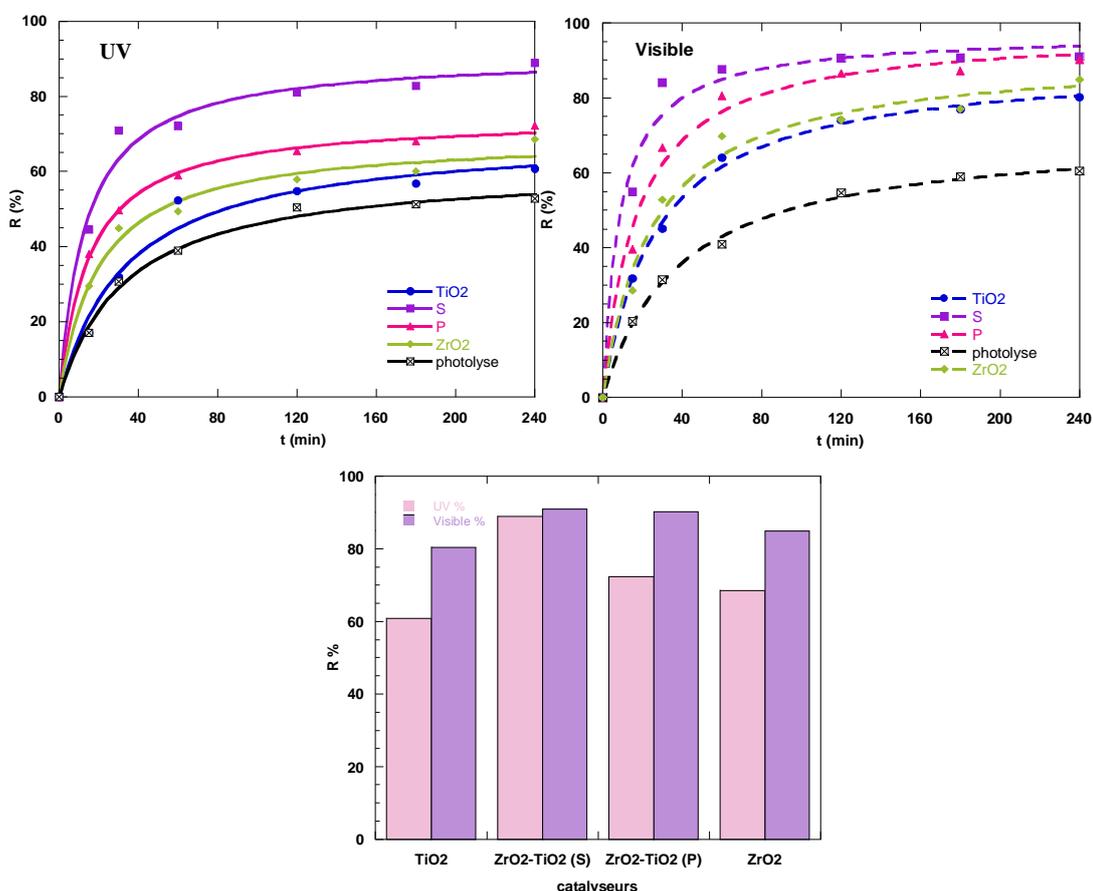
[IBP]= 12 ppm, T=ambiante, m=100 mg, V=100 mL, t= 1440 min

Les résultats montrent que l'IBP s'adsorbe uniquement sur  $TiO_2$  et  $ZrO_2-TiO_2$  (S), on remarque que l'équilibre est atteint au bout de 240 min. Le processus d'adsorption est rapide au début (60 min) puis devient de plus en plus lent jusqu'à l'équilibre à environ 240 min, où la capacité d'adsorption de  $TiO_2$  est de l'ordre de 56,52 % [81] et reste presque constante lorsque le  $ZrO_2$  est incorporé par sol-gel (54,54 %). Ce comportement confirme les résultats

rencontrés lors de l'étude du  $pH_{PZC}$ . Initialement les solutions d'IBP ont un pH aux alentours de 6,5 (**tableau III.3**). Lorsque  $TiO_2$  ou  $ZrO_2-TiO_2$  (S) sont ajoutés, ce pH change. Il devient 7,44 en présence de  $TiO_2$  et 4,74 en présence de  $ZrO_2-TiO_2$  (S). Nous remarquons que ces pH sont supérieurs aux  $pH_{PZC}$  des deux matériaux respectivement. Ceci indique que les surfaces des deux solides portent des charges négatives et en contre partie les solutions ont un caractère acide d'où l'attraction de l'IBP vers la surface provoquant une adsorption [24, 81]. En revanche, les deux autres matériaux ont des charges positives à la surface donc il y a répulsion et par conséquent aucune adsorption n'est observée.

### 3. Étude de la dégradation du polluant par la photolyse et la photocatalyse :

L'évolution du taux de dégradation en fonction du temps de contact « t » lors de la cinétique de la photodégradation de l'IBP par UV et visible en présence des matériaux préparés est illustrée sur la **figure III.10**.



**Figure III.10** : Evolution du rendement de la photodégradation de l'IBP par UV et visible en présence des matériaux préparés.

[IBP]=12 ppm, T=ambiante, m=100 mg, V= 100 mL, t= 240 min

Au début, les résultats de la dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV ou solaire sans photocatalyseur, montrent une dégradation de l'ordre de 52 % (UV) et 60,4 % (visible). Ce taux de dégradation peut être expliqué par la haute température du milieu. En présence de l'un des photocatalyseurs et sous le rayonnement UV ou Visible, la photodégradation est

rapide dès les 20 premières minutes et atteint l'équilibre après environ 60 min. Sous l'irradiation UV et en présence des oxydes simples  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , la dégradation de notre polluant est de l'ordre de 60 %. Tandis qu'en présence de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P), elle atteint 89 et 72 % respectivement.

Par ailleurs, ce taux de dégradation augmente sous irradiation solaire où il aboutit à 90 % en présence des oxydes mixtes. Ces données révèlent qu'il y'a eu un effet de synergie très élevé entre les deux oxydes en créant des défauts structuraux (résultats DRX), qui ont amélioré l'activité catalytique vis-à-vis des oxydes simples sous la lumière Visible ou UV malgré la faible puissance de la lampe (10 W) [10]. Yu et al. [82] ont synthétisé  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Ces matériaux présentent une grande activité photocatalytique par rapport  $\text{TiO}_2$  anatase pur. Ils expliquent cette augmentation de l'activité par les changements dans les paramètres de réseau provoqués par la substitution du zirconium.

En revanche les résultats indiquent que les photocatalyseurs  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  présentent de meilleurs taux de dégradation de l'ibuprofène sous irradiation visible. Les valeurs des bandes interdites des  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (3,10 eV et 3,08 eV) sont plus faibles en comparant avec celle de  $\text{ZrO}_2$  (5,51 eV) pure ainsi que  $\text{TiO}_2$  (3,16 eV) pure. Ces valeurs de  $E_g$  obtenues à partir des résultats des spectres Uv-Visible en RD, montrent que ces catalyseurs peuvent présenter un potentiel élevé en tant que photocatalyseur utilisé sous le rayonnement visible [10].

L'histogramme de comparaison affirme que les matériaux  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (P) sont les plus efficaces dans la photodégradation.

#### 4. Etude de la cinétique :

Pour mieux comprendre le phénomène de dégradation de l'IBP nous avons déterminé l'ordre de la réaction qui nous renseignera sur la rapidité avec laquelle le polluant sera éliminé de l'eau. Selon la littérature, la cinétique de la photodégradation de nombreux polluants organiques obéit à une réaction de pseudo-premier ordre dont l'équation de la vitesse est la suivante [24]:

$$v = -\frac{dC}{dt} = K_{app} \times C \quad (3)$$

V : Vitesse de dégradation en ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

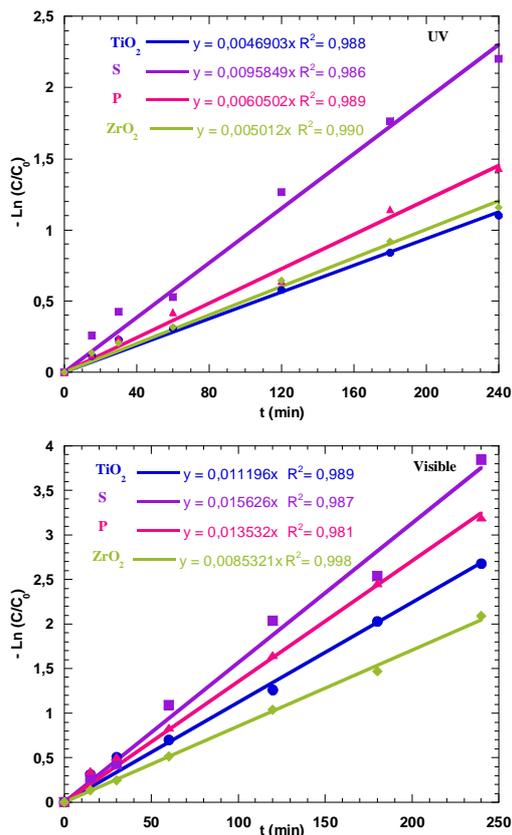
$K_{app}$  : Constante apparente de la dégradation en ( $\text{min}^{-1}$ ),

C : Concentration en solution de l'IBP en ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

t : temps de réaction de dégradation en (min).

La linéarisation de cette équation conduit à la relation suivante :

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{app} \times t \quad (4)$$



**Figure III.11 :** Etude cinétique de la photodégradation en présence des différents matériaux

**Tableau III.4 :** Constantes de vitesse apparente de la dégradation de l'IBP en présence des différents matériaux sous irradiation UV et visible.

Matériau	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
TiO <sub>2</sub>	0,004690	0,988
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (S)	0,009584	0,986
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (P)	0,006050	0,989
ZrO <sub>2</sub>	0,005012	0,990

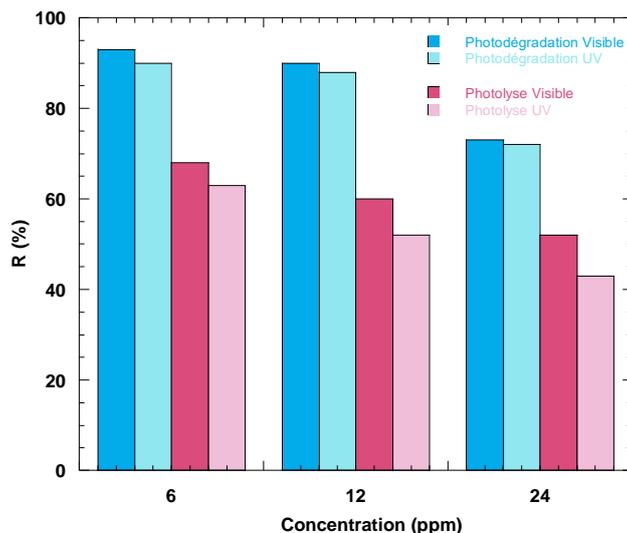
Matériau	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
TiO <sub>2</sub>	0,0111196	0,989
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (S)	0,015626	0,987
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (P)	0,013532	0,981
ZrO <sub>2</sub>	0,0085321	0,998

[IBP]= 12 ppm, T=ambiante, masse de catalyseur=0,1 g, t= 240 min

L'allure des courbes  $-\ln(C/C_0) = f(t)$  (**figure III.11**) est une droite ce qui confirme que la photodégradation est une pseudo-cinétique d'ordre 1. Les valeurs de  $K_{app}$  mentionnés dans (**tableau III.4**) montrent que l'oxyde mixte ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(S) dégrade l'IBP plus rapidement que celui préparé par précipitation ou la vitesse passe de  $95,84 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  à  $60,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  lors de l'irradiation UV. Alors que lors de l'irradiation solaire les vitesses calculées pour ces deux oxydes mixtes sont presque égales ( $\sim 14 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ).

### 5. Effet de la concentration :

L'effet de la concentration initiale de la solution de l'IBP a été étudié en la variant de 6 à 24 ppm et en maintenant les paramètres du protocole expérimentale constants (pH libre, température ambiante, masse de l'oxyde mixte ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (S)= 100 mg et volume de la solution=100 mL). Les résultats obtenus sont consignés dans la **figure III.12**.



**Figure III.12:** Influence de la concentration initiale sur la photodégradation UV et visible de l'IBP.

T=ambiante, m=100 mg, V=100 mL, t= 240 min.

Les rendements de la photodégradation et de la photolyse diminuent progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale dans les deux cas d'irradiation (UV et visible). Ceci peut être attribué à la diminution des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  à la surface du catalyseur lorsque la concentration initiale du médicament augmente. Au fur et à mesure que les molécules d'IBP s'adsorbent à la surface du catalyseur, il y aura moins de sites actifs disponibles ce qui va engendrer une inhibition de la photodégradation. D'autre part une grande concentration en IBP provoque un effet écran qui empêche la transmission lumineuse de pénétrer à travers la solution et d'atteindre la totalité du catalyseur, par conséquent une importante quantité de photons incidents sera plutôt absorbées par les molécules d'IBP que par les particules de catalyseur réduisant son activité. Donc les photons n'atteignent pas la surface du photocatalyseur pour générer les radicaux hydroxyles. De plus la réaction de la photodégradation sera désactivée en raison de la surface saturée du photocatalyseur provoqué par la concentration élevée du médicament [83, 84].

Selon les résultats cinétiques regroupés dans le **tableau III.5** les vitesses de la photodégradation en UV et Visible diminuent avec l'augmentation de la concentration en IBP. Selon F.H. Li et al. [85], le faisceau lumineux utilisé est constant et la quantité de photons émise reste identique tandis qu'une augmentation de la concentration réduit le nombre de photons par molécule unitaire ce qui diminue les taux de photodégradation.

**Tableau III.5 :** Comparaison des vitesses de dégradation en fonction des concentrations initiale en IBP.

Concentration (ppm)	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
	UV	Visible
6	0,0099	0,021
12	0,0095	0,015
24	0,0056	0,0069

#### IV. Conclusion :

Les analyses de caractérisations des matériaux  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (25/75) préparés par sol-gel ainsi que  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (25/75) préparé par précipitation ont révélé l'obtention de l'anatase pour  $\text{TiO}_2$ , les phases monoclinique, tétragonale et cubique pour  $\text{ZrO}_2$ . Les oxydes binaires possèdent en plus de l'anatase, les différentes phases de  $\text{ZrO}_2$ . L'interaction du  $\text{ZrO}_2$  avec  $\text{TiO}_2$  a créé des défauts structuraux tels que la formation de  $\text{ZrO}_{0,35}$  et la solution solide  $\text{ZrTiO}_4$ . Ceux-ci ont permis à la diminution des énergies des bandes interdites  $E_g$  pour les semi-conducteurs  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vis-à-vis des oxydes simples. La photo-dégradation de l'ibuprofène ; produit pharmaceutique a été réalisée en premier lieu sans catalyseur (Photolyse) sous une irradiation UV (lampe) et sous un rayonnement visible (Soleil) ou des rendements de (52 % en UV) et (60.4% en visible) ont été obtenus. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la température du milieu. En présence des photo-catalyseurs, la capacité de dégradation en Visible est nettement meilleure par rapport à l'UV. L'équilibre est atteint après 60 min de dégradation. Les semi-conducteurs  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  présentent les meilleures activités photo-catalytiques surtout en présence de la lumière Visible où le taux de dégradation atteint 90 % pour une concentration du polluant de 12 ppm. Cette dégradation diminue en augmentant la concentration du polluant. Les résultats obtenus sont comparable à ceux de la littérature (**Tableau I-3**), d'autant plus que nos semi-conducteurs sont préparés par des méthodes simples et moins coûteuses. Ces Données, nous laisse penser que les deux méthodes de préparation n'ont pas influé sur la dégradation de l'ibuprofène. La modification du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  par  $\text{ZrO}_2$  apparait comme une stratégie prometteuse pour améliorer son activité photocatalytique dans le domaine spectral Visible.

# **Conclusion générale et Perspectives**

# Conclusion Générale et Perspectives

---

Ce manuscrit réunit un travail qui s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche sur la dépollution des eaux usées chargées en polluants directs par un procédé d'oxydation avancée qui est la photocatalyse hétérogène qui combine un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) avec une source de lumière ultraviolette. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse; vu que les polluants organiques sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit porte sur l'effet de la préparation des matériaux  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (P) dans la dégradation photocatalytique du l'ibuprofène IBP comme polluant pharmaceutique modèle. Les procédés de synthèse utilisés sont Sol-Gel et précipitation. Avant de procéder aux essais d'élimination de ce polluant, une caractérisation structurale des semi-conducteurs a été effectuée par DRX qui a identifié la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  et la coexistence de trois phases monoclinique, tétragonale et cubique du  $\text{ZrO}_2$  dans les oxydes  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (P). Les analyses IRTF ont indiqué la présence des bandes qui reviennent aux liaisons Zr-O et Ti-O-Ti, de plus l'analyse Raman a signalé la transparence des bandes de  $\text{ZrO}_2$  dans les oxydes mixtes et finalement, l'estimation des énergies de la bande interdites  $E_g$  des semi-conducteurs par l'analyse par UV-visible à réflexion diffuse ont montré une diminution de  $E_g$  des oxydes binaires par rapport aux oxydes simples. Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de chaque semi-conducteurs a été déterminé, ensuite une étude sur la capacité d'adsorption de nos matériaux vis-à-vis l'IBP a été exécuté. Les résultats ont révèlent que ce polluant s'adsorbe uniquement sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (S) ce qui s'explique par  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

La dégradation photocatalytique de notre médicament a été réalisée sous une irradiation UV (lampe  $\lambda=254$  nm,  $P= 10$  W). Le taux de dégradation de l'ibuprofène a atteint 90 % en présence des photo-catalyseurs  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  préparés par les deux méthodes de synthèse et sous un rayonnement visible (Soleil). Cela est expliquer par la faible énergie de gap et aussi aux conditions météorologiques que nous ne pouvons pas savoir les conditions exactes en travaillant sous un rayonnement solaire. L'étude cinétique a prouvé que la dégradation photocatalytique est une pseudo-cinétique d'ordre 1 et qu'elle est plus rapide en utilisant l'oxyde mixte  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (S) sous irradiation UV, alors qu'elle a des vitesses presque égales sous le rayonnement solaire. L'étude de l'effet de concentration initiale du polluant sur l'activité catalytique a affirmé que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration. En résumé, ces méthodes de synthèse simples des oxydes métalliques binaires et l'utilisation des précurseurs moins coûteux sont prometteuses pour les applications catalytiques surtout dans la dépollution des eaux usées sous des conditions. Mais pour mieux comprendre et interpréter les différents comportements obtenus des perspectives sont suggérées tels :

- ✓ Utilisation d'autres méthodes de caractérisation comme : BET, XPS, MET.
- ✓ Utilisation de la spectroscopie RAMAN sous des conditions adéquates pour pouvoir identifier les bandes du  $\text{ZrO}_2$  ainsi sa structure cristalline.
- ✓ L'utilisation d'un simulateur solaire pour maintenir les conditions de la réaction.
- ✓ Réalisation d'un plan d'expériences pour voir l'influence de différentes paramètres sur le taux de dégradation
- ✓ Préparation des matériaux par la méthode de précipitation vu qu'elle est facile et moins couteuse.

# Références Bibliographiques

---

- [1] M. Skoumal, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, C. Arias and E. Brillas, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2077.
- [2] A. Martins, T. Vasconcelos, C. da Silveira Frank, D. Henriques and K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, (2008) 455.
- [3] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein and A.H. Abdullah, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 138.
- [4] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S. Dunlop, J.W. Hamilton, J.A. Byrne and K. O'shea, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331.
- [5] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan and Z. Zou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007) 138.
- [6] F. Davar and M.R. Loghman-Estarki, *Ceramics International*, 40 (2014) 8427.
- [7] L. Renuka, K. Anantharaju, Y. Vidya, H. Nagaswarupa, S. Prashantha, S. Sharma, H. Nagabhushana and G. Darshan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 210 (2017) 97.
- [8] J.A. Navio, M.C Hidalgo, G. Colon, S.G. Botta and M.I. Litter, *Langmuir*, 17 (2001) 202.
- [9] S.G. Botta, J.A. Navío, M.a.C. Hidalgo, G.M. Restrepo and M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 129 (1999) 89.
- [10] E.B García, A. Elmouwahidi, F.C Marín and F.J.M.H. and A.F.P Cadenas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 540.
- [11] C. Wu, X. Zhao, Y. Ren, Y. Yue, W. Hua, Y. Cao, Y. Tang and Z. Gao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (2005) 233.
- [12] A. Kambur, G.S. Pozan and I. Boz, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 149.
- [13] I. Cosentino, E. Muccillo and R. Muccillo, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96 (2003) 677.
- [14] Q. Yuan, Y. Liu, L.L Li, Z.X Li, C.J Fang, W.T Duan, X.G Li and C.H Yan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 169.
- [15] G.N. Shao, S. Imran, S.J. Jeon, M. Engole, N. Abbas, M.S. Haider, S.J. Kang and H.T. Kim, *Powder technology*, 258 (2014) 99.
- [16] E. Zuccato, S. Castiglioni and R. Fanelli, *Journal of hazardous materials*, 122 (2005) 205.
- [17] H. Ding and J. Hu, *Chemical Engineering Journal*, 397 (2020) 125462.
- [18] M. Peng, H. Li, X. Kang, E. Du and D. Li, *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 75 (2017) 2935.
- [19] J.W. Shaw, W.C. Horrace and R.J. Vogel, *Southern Economic Journal*, 71 (2005) 768.
- [20] S.T. Glassmeyer, D.W. Koplín, E.T. Furlong and M. Focazio, *Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems*, (2008) 3.
- [21] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M. Silva and M. Ksibi, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 976.
- [22] H. Chaker, S. Fourmentin and L. Chérif-Aouali, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11787.
- [23] R. Krakowiak, J. Musiał, R. Frankowski, M. Spychala, J. Mielcarek, B. Dobosz, R. Krzymiński, M. Sikorski, W. Bendzinska-Berus, E. Tykarska, R. Błazejewski, A. Zgoła-Grześkowiak, B.J. Stanisław, D.T. Młynarczyk and T. Gosliński, *Catalysts*, 10 (2020) 1328.
- [24] M. Tanveer, G.T. Guyer and G. Abbas, *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 91 (2019) 822.
- [25] S.K. Kansal, R. Lamba, S. Mehta and A. Umar, *Materials Letters*, 106 (2013) 385.
- [26] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'shea, J.A. Byrne and D.D. Dionysiou, *The journal of physical chemistry letters*, 5 (2014) 2543.
- [27] A.E. Attar, H. Chaker, M. Djennas and S. Fourmentin, *Inorganic Chemistry Communications*, (2022) 110210.
- [28] M. Ulfa, D. Prasetyoko, H. Bahruji and R.E. Nugraha, *Materials*, 14 (2021) 6779.
- [29] R. Krakowiak, R. Frankowski, K. Mylkie, M. Kotkowiak, D.T. Młynarczyk, A. Dudkowiak, B.J. Stanisław, A. Zgoła-Grześkowiak, M. Ziegler-Borowska and T. Gosliński, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 108432.
- [30] N. Gallucci, M. Hmoudah, E. Martinez, A. El Qanni, M. Di Serio, L. Paduano, G. Vitiello and V. Russo, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107866.
- [31] N. Yaacob, G.P. Sean, N.A.M. Nazri, A.F. Ismail, M.N.Z. Abidin and M.N. Subramaniam, *Journal of Water Process Engineering*, 39 (2021) 101644.

# Références Bibliographiques

---

- [32] F. Wang, K. Pan, S. Wei, Y. Ren, H. Zhu, H.H. Wu and Q. Zhang, *Ceramics International*, 47 (2021) 7632.
- [33] H. Dislich, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73 (1985) 599.
- [34] M. Niederauer and C. Glatz, *Bioseparation*, (2006) 159.
- [35] C.F. Carbuloni, J.E. Savoia, J.S. Santos, C.A. Pereira, R.G. Marques, V.A. Ribeiro and A.M. Ferrari, *Journal of environmental management*, 262 (2020) 110347.
- [36] V. Ruíz-Santoyo, V.F. Marañón-Ruiz, R. Romero-Toledo, O.A. González Vargas and A. Pérez-Larios, *Catalysts*, 11 (2021) 1035.
- [37] S. Ramamoorthy, S. Das, R. Balan and I. Lekshmi, *Materials Today: Proceedings*, 47 (2021) 4641.
- [38] T. Seyedi-Chokanlou, S. Aghabeygi, N. Molahasani and F. Abrinaei, *Iranian Journal of Catalysis*, 11 (2021) 49.
- [39] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, Sciences Chimiques, 2011.
- [40] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC press, 2011.
- [41] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons, 2019.
- [42] D. Tuschel, *Spectroscopy*, 29 (2014) 14.
- [43] A. Herissan, *Thèse de doctorat*, Université Paris-Saclay, France, (2015).
- [44] A.A. Christy, O.M. Kvalheim and R.A. Velapoldi, *Vibrational Spectroscopy*, 9 (1995) 19.
- [45] A. Hegazy and E. Prouzet, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 245.
- [46] G. Di Liberto, F. Maleki and G. Pacchioni, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126 (2022) 10216.
- [47] L.E. Jacobs, R.L. Fimmen, Y.-P. Chin, H.E. Mash and L.K. Weavers, *Water research*, 45 (2011) 4449.
- [48] H. Abdullah, M.R. Khan, M. Pudukudy, Z. Yaakob and N.A. Ismail, *Journal of Rare Earths*, 33 (2015) 1155.
- [49] D. Habel, J.B. Stelzer, E. Feike, C. Schröder, A. Hösch, C. Hess, A. Knop Gericke, J. Caro and H. Schubert, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3287.
- [50] S.N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar and K. Narasimharao, *Nanoscale research letters*, 10 (2015) 73.
- [51] C.V. Reddy, B. Babu, I.N. Reddy and J. Shim, *Ceramics International*, 44 (2018) 6940.
- [52] A. Behbahani, S. Rowshanzamir and A. Esmaeilifar, *Procedia Engineering*, 42 (2012) 908.
- [53] S. Jayakumar, P. Ananthapadmanabhan, T. Thiyagarajan, K. Perumal, S. Mishra, G. Suresh, L. Su and A. Tok, *Materials Chemistry and Physics*, 140 (2013) 176.
- [54] M. Tahmasebpour, A. Babaluo and M.R. Aghjeh, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 773.
- [55] F.J. Berry, S.J. Skinner, I.M. Bell, R.J. Clark and C.B. Ponton, *Journal of Solid State Chemistry*, 145 (1999) 394.
- [56] C. Li and M. Li, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33 (2002) 301.
- [57] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez and J. Navarrete, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 229.
- [58] P. Rauta, P. Manivasakan, V. Rajendran, B. Sahu, B. Panda and P. Mohapatra, *Phase Transitions*, 85 (2012) 13.
- [59] V. Vishwanathan, H.S. Roh, J.W. Kim and K.W. Jun, *Catalysis letters*, 96 (2004) 23.
- [60] S. Maity, M. Rana, S. Bej, J. Ancheyta Juárez, G. Murali Dhar and T. Prasada Rao, *Catalysis letters*, 72 (2001) 115.
- [61] A. George, S. Solomon, J. Thomas and A. John, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3141.
- [62] T. Wang and D.C. Sun, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1754.
- [63] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang and Q. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 185.
- [64] H. Bel Hadjtaief, S. Ben Ameer, P. da Costa, M. Ben Zina and M. E. Galvez, *applied clay science*, 152 (2018) 148.

## Références Bibliographiques

---

- [65] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167.
- [66] C.G. Maciel, T. de Freitas Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem and J.M. Assaf, *Fuel*, 97 (2012) 245.
- [67] P. Kumari, R. Saha, G. Saikia, A. Bhujel, M.G. Choudhury, P. Jagdale and S. Paul, *Toxics*, 11 (2023).
- [68] T. Gao, H. Fjellvåg and P. Norby, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 1423.
- [69] M.V. Martin, P.I. Villabrille and J.A. Rosso, *Environmental science and pollution research international*, 22 (2015) 14291.
- [70] P. E. Quintard, P. Barberis, A. P. Mirgorodsky and T. Merle-Mejean, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 1745.
- [71] G. G. Siu and M.J. Stokes, *Physical Review B*, 59 (1999) 3173.
- [72] A. Naumenko, Iu. Gnatiuk, N. Smirnova b and A. Eremenko, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4541.
- [73] C. Wulfman, M. Sadoun and M.L. De La Chapelle, *Innovation and Research in BioMedical engineering*, 31 (2010) 257.
- [74] D. Gazzoli, G. Mattei and M. Valigi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38 (2007) 824.
- [75] S.-m. Chang and R.-a. Doong, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4804.
- [76] S. Maity, M. Rana, S. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar and T. Prasada Rao, *Catalysis letters*, 72 (2001) 115.
- [77] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo and P. Salvador, *Catalysis Today*, 129 (2007) 247.
- [78] A. Emeline, G. Kuzmin, D. Purevdorj, V. Ryabchuk and N. Serpone, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 2989.
- [79] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, I. Aksenov, S. Kimura, A. Obara and S.i. Uekusa, *Journal of applied physics*, 80 (1996) 5955.
- [80] M. Pashai Gatabi, H. Milani Moghaddam and M. Ghorbani, *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 117.
- [81] M. Jiménez-Salcedo, M. Monge and M.T. Tena, *Chemosphere*, 215 (2018) 605.
- [82] J.C. Yu, J. Lin and R.W. Kwok, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5094.
- [83] I. Georgaki, E. Vasilaki and N. Katsarakis, *American Journal of Analytical Chemistry*, 5 (2014) 518.
- [84] A. Mohamed, A. Salama, W.S. Nasser and A. Uheida, *Environmental Sciences Europe*, 30 (2018) 1.
- [85] F.H. Li, K. Yao, W.Y. Lv, G.G. Liu, P. Chen, H.P. Huang and Y.P. Kang, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94 (2015) 479.

# Résumés

## **Résumé :**

La pollution aquatique par les produits pharmaceutiques est un grave problème et représente une menace pour la sécurité sanitaire et environnementale. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier, il génère des produits intermédiaires très dangereux. La photocatalyse est une technique prometteuse pour la dégradation des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, en utilisant les semi-conducteurs comme catalyseurs. Ces applications technologiques ainsi que l'augmentation des polluants industriels ont influencé positivement sur le développement d'approches modernes pour améliorer les propriétés des matériaux catalytiques et réduire le coût de production. Notre stratégie est de tester l'effet de la méthode de préparation des photocatalyseurs dans la dégradation de l'ibuprofène sous irradiation UV et Visible, en utilisant les oxydes TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> préparés par Sol-Gel et ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> préparés par précipitation ou Sol-Gel avec un rapport molaire 25/75. Les analyses de caractérisation des matériaux ont révélé que l'interaction du ZrO<sub>2</sub> avec TiO<sub>2</sub> dans l'oxyde binaire, a créé des défauts structuraux tels que la formation de ZrO<sub>0,35</sub> et la solution solide ZrTiO<sub>4</sub>. Ces défauts ont permis à la diminution des énergies des bandes interdites Eg pour les semi-conducteurs ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> vis-à-vis des oxydes simples. Pour cela ces matériaux présentent les meilleures activités photo-catalytiques surtout en présence de la lumière Visible où le taux de dégradation atteint 90 % pour une concentration du polluant de 12 ppm. Cette dégradation diminue en augmentant la concentration du polluant. A cet effet, les deux méthodes de préparation n'ont pas influé sur la dégradation de l'ibuprofène. Mots clés: Pollution de l'eau, ibuprofène , photocatalyse, photocatalyseurs, sol-gel, précipitation, dégradation.

## **Abstract:**

Aquatic pollution from pharmaceuticals is a serious problem that presents a threat to health and environmental safety. Ibuprofen (2-(4-isobutylphenyl) propionic acid) is one of the most widely consumed pharmaceuticals in the world, it generates very dangerous intermediates. Photocatalysis is a promising technique used for the degradation of pollutants into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, using semiconductors as catalysts. These technological applications together with the increase in industrial pollutants have positively influenced the development of modern approaches to improve the properties of catalytic materials and reduce the cost of production. Our strategy is to test the effect of the photocatalyst preparation method on the degradation of ibuprofen under UV and Visible irradiation, using the oxides TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> prepared by Sol-Gel and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared by precipitation or Sol- Gel with a 25/75 molar ratio. The material characterization analyzes revealed that the interaction of ZrO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> in the binary oxide, created structural defects such as the formation of ZrO<sub>0,35</sub> and the solid solution ZrTiO<sub>4</sub>. These defects have allowed the reduction of the energies of the band gaps Eg for the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> semiconductors with respect to simple oxides. For this, these materials have the best photo-catalytic activities, especially in the presence of visible light where the degradation rate reaches 90% for a pollutant concentration of 12 ppm. This degradation decreases by increasing the concentration of the pollutant. For this purpose, the two methods of preparation did not influence the degradation of ibuprofen.

Key words: Aquatic pollution, Ibuprofen, Photocatalysis, photocatalyst, sol-gel, precipitation, degradation.

## **ملخص:**

يعد التلوث المائي الناجم عن المستحضرات الصيدلانية مشكلة خطيرة وبشكل تهديدًا للصحة والسلامة البيئية. ايبوبروفين (2- (4-إيزوبوتيل فينيل) حمض بروبيونيك) هو أحد المنتجات الصيدلانية الأكثر استهلاكًا على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم ، فهو يولد منتجات وسيطة خطيرة للغاية. التحفيز الضوئي هو تقنية واعدة لتحلل الملوثات إلى H<sub>2</sub>O و CO<sub>2</sub> باستخدام أشباه الموصلات كمحفزات. وقد أثرت هذه التطبيقات التكنولوجية جنبًا إلى جنب مع زيادة الملوثات الصناعية بشكل إيجابي في تطوير الأساليب الحديثة لتحسين خصائص المواد التحفيزية و خفض تكلفة الإنتاج.

تتمثل استراتيجيتنا في اختبار تأثير طريقة تحضير المحفز الضوئي في تحلل الإيبوبروفين تحت الأشعة فوق البنفسجية والإشعاع المرئي ، و باستخدام أكاسيد ZrO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> المحضرة بواسطة Sol-Gel و ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> المحضرة بواسطة Sol-Gel أو الترسيب مع النسبة المولية 75/25.

كشفت تحليلات توصيف المواد أن تفاعل الأكاسيد البسيطة خلق عيوب هيكلية مثل تكوين ZrO<sub>0,35</sub> و المحلول الصلب ZrTiO<sub>4</sub>.

سمحت هذه العيوب لطاقات فجوات النطاق بالانخفاض لأشبه الموصلات مقابل الأكاسيد البسيطة. لهذا السبب ، تتمتع هذه المواد بأفضل أنشطة التحفيز الضوئي خاصة في وجود الضوء المرئي حيث يصل معدل التحلل إلى تسعين بالمائة لتركيز ملوث يبلغ 12 جزء في المليون. ينخفض هذا المعدل بزيادة تركيز الملوث. لهذا الغرض، لم تؤثر كلتا طريقتي التحضير على تحلل الإيبوبروفين.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه، المحفزات، التحفيز الضوئي، ايبوبروفين، الترسيب، التحلل.