



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par:

Mr

BOUALI Adel Racim

Et Mr

FRID Benamar Sidi Mohammed

Sur le thème

***Etude de la dégradation des composés organiques
par l'application de la photocatalyse hétérogène***

Soutenu le 23 Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BOUDJEMA Souheyla	MCA	Université d'Ouargla	Présidente
Mme El KORSO Sanaa	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme AMEUR Nawal	MCA	Ecole supérieur en génie électrique et énergétique d'Oran	Examinatrice

Dédicace

Grâce et Louange à DIEU tout puissant.

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail, d'abord

A ma très chère mère qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, le symbole de l'amour, ma raison de réussite et ma raison de vivre, l'exemple parfait de la femme battante et idéale qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi durant toutes mes années d'étude.

A mon cher père qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir, qui a sacrifié les meilleurs moments de sa vie pour que la mienne soit heureuse et réussie.

A ma chère et unique sœur Yasmine pour son amour, sa confiance et son soutien moral, ainsi que son petit DJoud, le neveu adoré.

A mon frère aîné Nadhir pour ses conseils et ses encouragements permanents qui m'ont beaucoup aidé et au benjamin Abdelbasset, futur bachelier InchaAllah.

A toi Grand-mère qui m'a comblé de prières et sans ta bénédiction rien ne serait réussi.

A mes amis Mokhtar, Rachid, Walid, Yasmine et Chahinez pour leur patience, leur soutien et leur encouragement et surtout parce qu'ils ont cru en moi et ont répondu présent à chaque fois que j'avais besoin d'eux.

A tous mes camarades de la promotion auxquels je souhaite bonheur et réussite.

Enfin, mon affection et ma reconnaissance à toute personne que j'ai connue et que je n'ai pas pu citer.

Frid Sidi Mohammed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon cher grand père BOUALI Ahmed Hmida.

Ce n'est pas pour rien, si DIEU a mis le paradis sous les pieds des mères :

A ma très chère mère qui a souffert sans me laisser souffrir, à la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, je n'arriverais jamais à t'exprimer mon amour sincère.

A mon très cher père,

Qui a toujours été pour moi le meilleur exemple d'un père respectueux, honnête, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grace à toi j'ai appris le sens de la vie et de la responsabilité. Ce travail soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

A ma tante Nadéra,

Que dieu t'accorde une longue vie et une bonne santé.

A mes très chères frères, Mokhtar, Riad, Nesrine, ma source d'espoir et de motivation.

A mes neveux Imene, Ines, Nihel, Dina, Arslane, Wail et Mehdi, le plus beau cadeau qu'un frère puisse vous faire.

A toute ma famille avec tous mes sentiments de respect, d'amour et de reconnaissance.

A mes meilleurs amis Yacine, Abdelwahab, Riad, ceux qui sont toujours là pour m'aider à affronter les moments difficiles.

A mes enseignants qui m'ont accompagné durant tout mon cursus de 17 ans, je vous remercie d'avoir enrichi mes connaissances et de m'avoir guidé durant toutes ces années.

A tout le reste de mes amis que je n'ai pas cités, et qui m'ont toujours encouragé, je vous souhaite pleins de succès.

BOUALI Adel Racim

Remerciement

Nous remercions tout d'abord DIEU, le tout puissant de nous avoir donné santé, volonté, patience et grand courage d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen.

Nous remercions le Pr. Noureddine CHOUKCHOU- BRAHAM directeur du laboratoire de recherche LCSCO, pour son chaleureux accueil au sein de son laboratoire.

Nos remerciements les plus chaleureux, sincères et respectueux s'adressent à notre encadrante M^{me} EI-KORSO Sanaâ, professeure à l'UABT pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant toute la période de la préparation de ce mémoire qui n'aurait pas pu voir le jour et ne serait pas aussi riche sans son aide, ses orientations fructueuses, ses conseils et surtout sa confiance. Nous lui témoignons notre profonde gratitude pour le travail accompli et nous espérons avoir été à la hauteur de ces intentions.

Nous tenons à remercier aussi M^{me} BOUDJEMA Souheyla maitre de conférences « A » qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury ainsi que M^{me} AMEUR Nawal maitre de conférences « A » d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions également le directeur GHANEM Mourad de laboratoire LASNABIO qui nous a permis d'effectuer l'UV-Visible liquide, réalisé par l'ingénieur Mr Boumedien.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mr NEGADI Sofiane et M^{me} MOKRI Fatima techniciens supérieurs à la recherche et ingénieurs de laboratoire, pour leur aide et leur soutien qui nous a permis de bénéficier de leurs précieuses connaissances.

Nous tenons vivement à remercier les doctorants Nadia BRIXI et Mounir MEKIDICHE pour leur aide et leurs précieux conseils.

Nos remerciements s'adressent aussi à tous nos professeurs qui ont montré leur générosité et leur plus grande patience par leurs compétences dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles. Merci pour leur suivi jusqu'au bout qui nous a soutenu à poursuivre nos études.

Enfin, nous tenons à remercier toute personne qui nous a apporté son soutien moral et intellectuel.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I. Introduction	3
II. Produits pharmaceutiques	3
Généralités sur les anti- inflammatoires	3
Définition	3
L'ibuprofène	4
Le Paracétamol	4
Généralités sur les antibiotiques .	5
Définition	5
L'amoxicilline	5
Toxicité des produits pharmaceutiques	6
III. Les procédés d'oxydation avancée	6
Définition	6
Principe	7
La photocatalyse hétérogène	7
Principe de la photocatalyse hétérogène	8
Les semi-conducteurs	9
IV. Dioxyde de titane	9
Application de TiO ₂ dans la photocatalyse	10
Modification de TiO ₂	10
Application des matériaux à base de TiO ₂ dans la photocatalyse	12
V. Conclusion	13
CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE	
I. Introduction	14
II. Produits utilisés	14
III. Préparation des oxydes mixtes	15
Préparation du TiO ₂	15
a) Définition du sol-gel	15
b) Mode opératoire	16
Préparation du ZrO ₂ /TiO ₂ et Al ₂ O ₃ /TiO ₂	16
a) Précipitation	16

b) Mode opératoire	16
IV. Caractérisation des catalyseurs	17
Diffraction des rayons X (DRX)	17
a) Principe	17
b) Appareillage	17
Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)	18
a) Principe	18
b) Appareillage	18
Mesure de surface spécifique et volumes poreux (BET)	19
a) Principe	19
b) Appareillage	20
V. Test catalytique	20
Préparation des solutions des polluants de 12 ppm	20
Étude d'adsorption	21
Étude de la dégradation des polluants par la photolyse	21
Étude de la dégradation des polluants par la photocatalyse	21
VI. Analyse par spectroscopie Ultra-violet	21

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

I. Introduction	24
II. Caractérisation des catalyseurs	24
Diffraction des Rayon X	24
Mesure par Adsorption / Désorption de l'azote	25
Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26
II.4 Résultats du test catalytique	27
III. Conclusion	30
Conclusion générale et perspectives	31

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Classification des différents procédés d'oxydations avancées	6
Figure I.2 : Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène	7
Figure I.3 : Structure de TiO ₂ : anatase, rutile et brookite	9
Figure I.4 : Les processus de transformation de Al ₂ O ₃	11

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Figure II.1 : Étape d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel	15
Figure II.2 : Appareil de diffraction des rayons X	18
Figure II.3 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 séries	19
Figure II.4 : Appareil d'absorption/désorption d'azote Nova 1000e	20
Figure II.5 : Spectres résultants de l'analyse UV-Visible pour chaque solution des produits pharmaceutiques	23
Figure II.6 : Perkin Elmer UV visible spectromètre lambda 25	23

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1 : Diffractogrammes des matériaux	24
Figure III.2 : L'isotherme d'adsorption /désorption d'azote de : TiO ₂ , ZrO ₂ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /TiO ₂	25
Figure III.3 : Spectres FTIR des différents matériaux	27
Figure III.4 : Résultats de l'adsorption des différents produits sur les différents catalyseurs	28
Figure III.5 : Solution des produits pharmaceutiques avec les catalyseurs	30

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène	4
Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du paracétamol	4
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de l'AMX	5
Tableau I.4 : Les classes des semi-conducteurs	8
Tableau I.5 : Les résultats de dégradation des produits pharmaceutiques en utilisant le TiO ₂	10
Tableau I.6 : Énergie de gap de ZrO ₂ synthétisés par différentes méthodes	11
Tableau I.7 : Les résultats de dégradation des produits pharmaceutiques en utilisant le TiO ₂ modifié	22

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau II.1 : Les différents produits utilisés et leurs caractéristiques	14
Tableau II.2 : Longueurs d'ondes des médicaments lors du test catalytique	22

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote.	26
Tableau III.2 : Résultats de la photolyse et la photocatalyse des médicaments	29

| Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'impact de la révolution industrielle sur l'environnement se caractérise par la pollution de l'air, de l'eau et du sol. Ces variétés de pollution engendrent des modifications sur les écosystèmes dont les conséquences sont : la déforestation et la fragilisation des ressources naturelles entraînant une diminution en eaux consommables ce qui se répercute sur la demande alimentaire. Les produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques et les anti-inflammatoires, ont été identifiés comme des contaminants potentiels dans les environnements aquatiques exceptionnellement à cause de leur utilisation excessive au fil des années. Le taux de consommation de ces derniers ne cesse d'augmenter dans de différents pays [1-3], ce qui pose un véritable défi à surmonter afin d'assurer une stabilité à l'environnement [4].

Il apparaît alors urgent de traiter rentablement ces eaux contaminées et les rendre propre à la consommation pour préserver l'environnement et la ressource en eau. En effet ce traitement idéal est celui qui sert à écarter, voire minéraliser les produits organiques par voie biologique [5].

La plupart des composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées sont des micropolluants polaires tels que l'ibuprofène, amoxicilline et paracétamol qui ne sont pas facilement éliminés par les stations d'épuration des eaux usées [6]. De nouvelles techniques durables et peu coûteuses sont développées au cours de ces dernières années pour lutter contre la pollution. Au sein de cette étude, les Procédés d'Oxydation Avancés sont considérés comme étant les meilleures solutions par la facilité de la minéralisation totale des substances toxiques en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse [7]. Cependant, l'efficacité des catalyseurs dépend des paramètres photocatalytiques comme : la taille des particules, la cristallinité, la nature du polluant, la surface spécifique, la morphologie des particules, la température de calcination et la quantité du catalyseur [8].

Le Dioxyde de titane est le plus habituellement utilisé comme photocatalyseur possédant de nombreux avantages qui se résument à son non toxicité, à sa photo-stabilité dans l'air et l'eau et son faible coût. Or cette technique est limitée par son application sous la lumière solaire ($\lambda < 380 \text{ nm}$ zone UV) et de la recombinaison des paires électron-trou, en plus de sa faible surface spécifique et sa faible stabilité thermique [9]. L'introduction d'autres oxydes de métaux tels que SiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 dans le TiO_2 peut réduire la recombinaison électron-trou et améliorer donc ses propriétés photochimiques [10].

Le principal but de notre recherche est d'élaborer de nouveaux matériaux à base de TiO_2 ayant la capacité d'adsorber dans le domaine du visible, d'où le dioxyde de titane est préparé par la méthode la plus adéquate nommée le sol-gel, ce dernier sera combiné avec l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ainsi que l'alumine (Al_2O_3) par la voie de précipitation. L'efficacité de ces matériaux sera testée dans la photodégradation des produits pharmaceutiques [11].

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce manuscrit, nous présentons dans le premier chapitre l'étude bibliographique qui regroupe l'ensemble des définitions des médicaments et leur impact environnemental, le principe de la photocatalyse et quelques applications de la photodégradation.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui consiste à décrire le mode opératoire de la préparation des catalyseurs ainsi que leurs méthodes de caractérisation et le protocole suivi pour le test catalytique.

Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus de la caractérisation des matériaux préparés et de l'application catalytique seront discutés.

Enfin, notre travail sera clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction :

Depuis quelques années, les entreprises pharmaceutiques exposent une large variété de produits ainsi que des sous-produits complexes de déchets toxiques qui ne sont pas facilement dégradables et qui sont rejetés dans l'environnement. Par conséquent, ces substances pharmaceutiques provoquent une contamination des milieux aquatiques par ces molécules stables. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et parfois de leurs propriétés intrinsèques [12].

II. Produits pharmaceutiques :

Les produits pharmaceutiques sont des médicaments formés de molécules organiques très stables et répondent à des normes internationales. Ils sont classés selon leur fonctions; tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les antimétabolites, les antidépresseurs, les antihistaminiques, les fortifiants...[13].

Généralités sur les anti- inflammatoires :

Définition :

Les anti-inflammatoires font partie des médicaments les plus utilisés pour lutter contre les maux de tête, les douleurs musculaires, la fièvre et pour fluidifier le sang, etc...Ce sont des médicaments symptomatiques à action rapide qui ont des propriétés antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires [14].

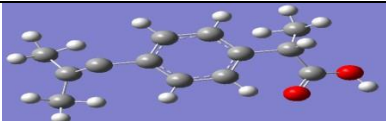
L'ibuprofène :

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un composé aromatique appartenant au groupe des dérivés de l'acide propénoïque. Il a été développé par les chercheurs dans les années 1960. Il existe sous plusieurs formes commercial à faible dose pour son effet antalgique et antipyrétique , par exemple Brufen, Advil, Motrin...[15].

Ce produit pharmaceutique est une poudre cristalline blanche. C'est un solide cireux faible avec une légère odeur et un goût caractéristique fort [16]. Le tableau I.1 montre les différentes propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

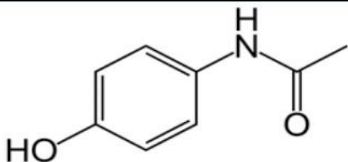
Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène [17].

DCI	Ibuprofène
Structure	
Nom chimique	(Acide 2-(4-isobutylphényl)propionique)
Formule brute	$C_{13}H_{18}O_2$
Masse molaire	206,281 g/mol
PKa (eau, 20 °C)	4.52
Température de fusion (°C)	75 à 77, 5
Aspect	Se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche avec une taille de particule d'environ 100 µm.
Solubilité	Il se solubilise facilement dans les milieux basiques, les solutions alcooliques et les solvants hydrocarbures non polaires.

Le Paracétamol :

Le paracétamol est devenu un des analgésiques et des antipyrétiques les plus utilisés chez l'homme. C'est un agent anti-inflammatoire et en particulier dérivé d'un acide phénylacétique ($C_8H_8O_2$) [18]. En 1878 Harmon Northrop Morse a nommé ce médicament acétaminophène (paracétamol), ses propriétés sont connus par le médecin allemand, J. Von Mering en 1893 [19]. Les propriétés physicochimiques du paracétamol sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du paracétamol [18].

DCI	Paracétamol
Structure	
Nom chimique	N-(4-Hydroxyphényl) acétamide
Formule Brute	$C_8H_9NO_2$
Masse molaire	151,2 g/mol
PKa	9,5 à 25°C
Température de fusion (°C)	168 à 172
Aspect	Poudre cristalline, blanche ou sensiblement blanche, inodore, de saveur amère.
Solubilité	Assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther et le chloroforme.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Généralités sur les antibiotiques :

Définition :

Le mot antibiotique (du grec anti : « contre », et bios : « la vie ») est utilisé pour définir une substance d'origine naturelle ou synthétique, utilisée contre les infections d'origine bactérienne. Les antibiotiques sont l'une des découvertes les plus importantes qui ont apporté une révolution dans le domaine de la médecine pour la thérapie humaine et animale[20]. C'est une substance chimique, qui a la capacité d'inhiber la croissance et même de détruire les bactéries et autres micro-organismes[21].

Les antibiotiques possèdent une large gamme de médicament dont on peut citer :

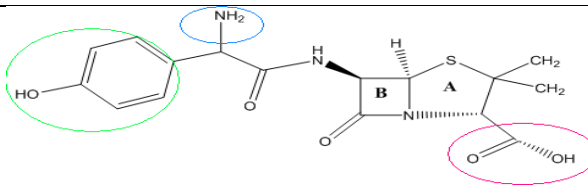
L'amoxicilline :

L'amoxicilline (AMX) est un antibiotique de type pénicilline ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$), administrée conjointement avec l'acide clavulanique ($C_8H_9NO_5$) sous forme de comprimés qui a été lancée sous le nom d'Augmentin au Royaume-Uni en 1981 [22].

Il est désigné habituellement dans le traitement de certaines infections à germes et dans le traitement des ulcères de l'estomac ou du duodénum [23].

Les propriétés physico-chimiques de l'amoxicilline sont résumées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 :Propriétés physico-chimiques de l'AMX[24].

Nom	AMOXICILLINE
Structure chimique	 <p>A : Cycle thiazolidine ; B:Cycle β— lactame; : Groupement amine ; : Groupement acide carboxylique ; : Groupement hydroxyphényle.</p>
Nom chimique	(2S,5R,6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl)acetyl]amino]-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylic acid
Formule brute	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire	365,404g/mol
Pka	3,2(acide) 11,7(amine primaire)
Température de fusion (°C)	194 °C
Aspect	Poudre blanche
Solubilité dans l'eau	3430 mg/L

Toxicité des produits pharmaceutiques :

La présence des produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux a été détectée dans les années 1980. L'existence des anti-inflammatoires et des antibiotiques dans l'environnement est due aux rejets industriels. Ils sont systématiquement détectés dans l'eau potable à des concentrations élevées ($>1 \mu\text{g/L}$)[25].

III. Les procédés d'oxydation avancée :

Vue la toxicité des Produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux, il a été nécessaire de traiter ces produits par plusieurs techniques. Parmi eux, les procédés d'oxydation avancés qui sont des techniques prometteuses pour la dégradation totale des polluants.

Définition :

La première fois que les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont été proposés pour le traitement des eaux, était en 1980 (Figure I.1). Principalement, les POAs sont appliquées pour la dégradation ou la destruction des molécules organiques polluantes en composés moins toxiques et par la suite, ils seront traités biologiquement, ou pour les minéraliser totalement en produisant du CO_2 et H_2O . Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimiques qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase.

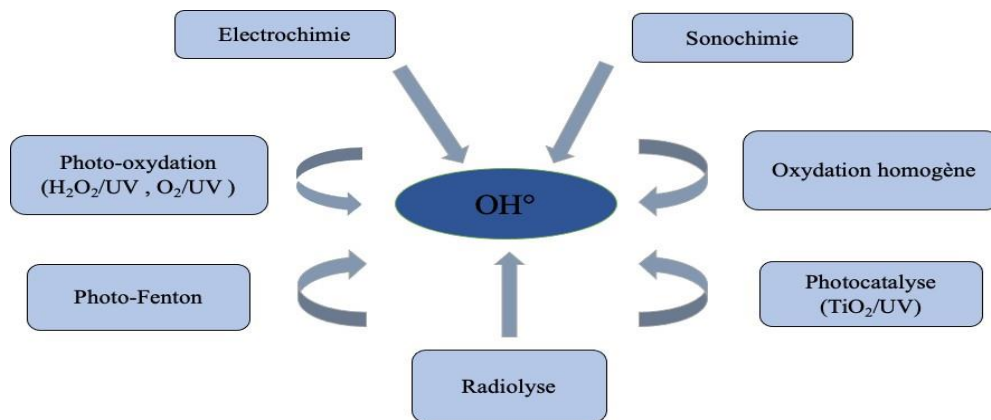


Figure I.1 : Classification des différents procédés d'oxydations avancées[26].

Principe :

Tous les (POAs) sont basés sur le même principe de générer des radicaux hydroxyles très réactifs et non sélectifs qui réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Le radical HO° permet d'oxyder, de minéraliser des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures, Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération [27].

Parmi les techniques des POAs les plus développées qui servent à la dégradation des polluants, nous citons :

La photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière, Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane [27].

La réaction photocatalytique peut s'écrire comme suit :



Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène repose sur un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur solide par un rayonnement lumineux, qui entraîne la génération d'espèces radicalaires en présence d'eau et de dioxygène. Le semi-conducteur (ou photo-catalyseur) est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires. Ce dernier se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos et en particulier d'une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC). L'écart entre ces deux bandes est appelé bande interdite ou bande gap. Lors de l'excitation de ce semi-conducteur par un faisceau lumineux, un électron de la bande de valence passe à la bande de conduction, or la création des paires (électrons, trous) qui sont responsables de la formation des radicaux libres dans le milieu aquatique[28].

La figure suivante représente le mécanisme d'oxydation et de réduction d'un semi-conducteur en présence de la lumière UV (Figure I.2).

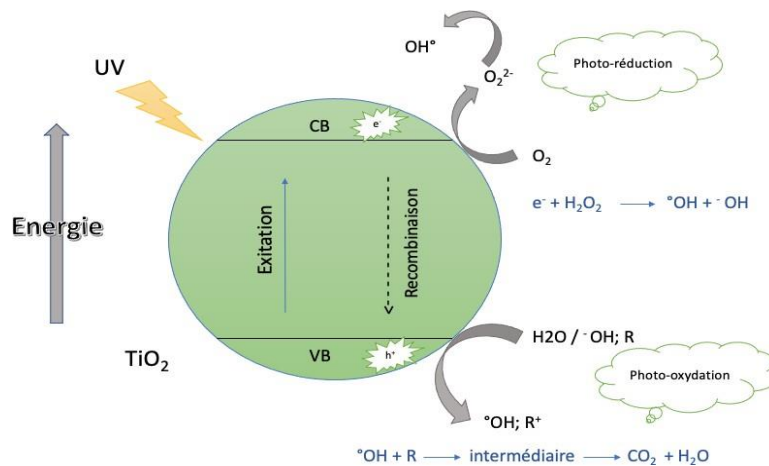
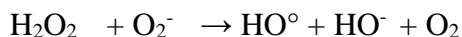
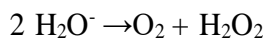
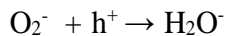
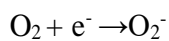
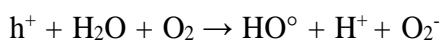


Figure I.2 : Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène[29].

Réactions mise en jeux lors de la photocatalyse [30] :



CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'efficacité du procédé de la photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres :

- ✓ La masse du photocatalyseur.
- ✓ La longueur d'onde de la source lumineuse.
- ✓ La quantité initiale du polluant.
- ✓ L'intensité de rayonnement lumineux.
- ✓ Les mesures expérimentales (Température, Pression, pH...)[28].

Les semi-conducteurs :

Les solides sont classés principalement en trois classes présentés dans le tableau suivant [31] :

Tableau I.4 : Les classes des semi-conducteurs

Type	Définition	Conductivité	Exemple
Les conducteurs	Ce sont des matériaux qui possèdent une bande de conduction partiellement remplie, dans laquelle les électrons peuvent acquérir l'énergie cinétique assurant le transport de charge.	$\sigma < 10^3$ S/cm	Argent (Ag) $\sigma = 10^6$ S/cm
Les isolants	Ce sont des matériaux qui dominent une bande de conduction complètement vide ; dans ce cas, les électrons de la bande de valence entièrement remplie ne peuvent pas participer à la conduction électrique puisque l'état énergétique vacant n'est pas accessible.	$\sigma < 10^{-8}$ S/cm	Diamant $\sigma = 10^{-14}$ S/cm
Les semi-conducteurs	Ce sont qu'un cas particulier des isolants pour lesquels une conduction électrique peut être obtenue sous certaines conditions, l'une d'entre elles est que la bande de gap qui est l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction soit faible.	$10^{-8} < \sigma < 10^3$ S/cm	Silicium (Si) $\sigma = 10^{-5}$ a 10^3 S/cm

IV. Dioxyde de titane :

Le mérite du dioxyde de titane réside dans le fait qu'il est utilisé dans de nombreuses applications, pouvant être classées en quatre catégories liées à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques ainsi que ses propriétés d'hydrophobicité. Il a été démontré que TiO_2 est très efficace quant à la dégradation d'une multitude de polluants, il est également utilisé dans les phénomènes "super-hydrophiles", les cellules solaires à colorant, les guides d'ondes et les systèmes électro-chromes[32].

Toutes les applications actuelles de la photocatalyse emploient TiO_2 comme semi-conducteur pour plusieurs raisons. Le dioxyde de titane, sous ses formes commerciales courantes n'est pas toxique et, du fait de sa photo-stabilité dans l'air et dans l'eau, il ne libère pas d'éléments toxiques. Comme le titane est un élément relativement abondant, le coût de TiO_2 n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications. Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes allotropiques principales: Rutile, Anatase et Brookite (Figure I.3) [33]. Dans les applications photocatalytiques, la brookite n'étant jamais employée du fait de sa rareté. La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le TiO_2 de structure rutile est notablement moins actif, bien qu'il présente une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible [34, 35]. Cette différence entre les deux formes sur l'efficacité photocatalytique peut être due à plusieurs paramètres tels que : la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV [36, 37]. La composition commerciale la plus efficace actuellement est le TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile)[38].

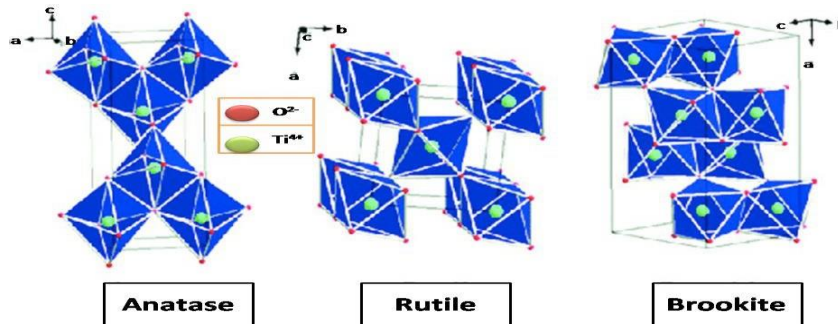


Figure I.3: Structure de TiO_2 : anatase, rutile et brookite[39].

Application de TiO₂ dans la photocatalyse :

Plusieurs travaux de dégradation de produits pharmaceutiques ont été effectués en utilisant le TiO₂, quelques travaux sont cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.5 : Les résultats de dégradation des produits pharmaceutiques en utilisant le TiO₂.

Auteur	Produit	Conditions	Concentrations du catalyseur (g/L)	Taux de dégradation (%)	Temps (min)	Référence
E.S. Elmolla, M. Chaudhuri	Amoxicilline (AMX)	TiO ₂ , UV-A 6 W ; 365 nm pH= 5	0.5	42	300	[40]
			1	71		
			1.5	56		
			2	55		
Achilleos et E. Hapeshi	Ibuprofène (IBP)	TiO ₂ , UV-A (9 W, 300-400 nm) pH=6	0,05	80	121	[41]
			0,010	70		
Xu Zhang, FengWu	Paracétamol (APAP)	TiO ₂ , UV-A (250W, 100nm) pH=9	0,756	95	100	[42]
Zhang et al	Paracétamol (APAP)	2 g/L de TiO ₂ degussa P25, pH=3	0,05	72	300	[42]
N. Jallouli et all	Ibuprofène (IBP)	UV (375,Wm ⁻² , 382 nm) pH=5,0-5,3	0,000006	100	240	[43]

Modification de TiO₂ :

Le TiO₂ exhibe une limitation d'utilisation comme la recombinaison rapide de la paire « trou-électron » ainsi que la valeur de son énergie gap, le rend incapable d'absorber dans le visible par rapport à la lumière ultraviolette. Ce qui réduit son utilisation dans la dépollution par l'énergie solaire des eaux usées [44, 45]. Dans ce sens, des recherches ont été focalisés sur la modification de TiO₂. Il a été montré que l'interaction métal-support a un effet remarquable sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Parmi ces recherches, l'élaboration avec d'autre semi-conducteurs : ZrO₂, ZnO, CeO₂...[46]et des adsorbants : Al₂O₃, les argiles, les zéolites.ect...[47].

a-ZrO₂: L'oxyde de zirconium est un matériau solide cristallin blanc, il possède trois structures: monoclinique, tetragonale et cubique. A la température ambiante la forme cristalline la plus stable est monoclinique. Entre 1000-1200 °C, cette dernière subit une transition à la phase tetragonale. La structure cubique n'apparaît qu'à partir de 2370 °C,[48, 49].

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison de ses propriétés acide et basique, son application est diverse dans plusieurs processus catalytiques tels que: la réaction d'hydrogénation des oléfines [50], déshydrogénation des alcools et d'autres processus. Récemment, il est considéré comme un photocatalyseur dans les réactions hétérogènes photochimiques à cause de ces propriétés semi-conducteur [49, 51].

En effet, l'énergie de la bande interdite (E_g) du ZrO_2 est de 5 eV, bien que des valeurs plus basse ont été reportées selon les méthodes de synthèse employées (tableau I-6) [49, 52] .

Tableau I.6 : Énergie de gap de ZrO_2 synthétisés par différentes méthodes[49] .

Échantillon	Méthode de préparation	E_g (eV)	Référence
ZrO_2	Échantillon commercial	5.00	[53]
ZrO_2 poudre	Décomposition thermique du $ZrOCl_2$	3.25	[54]
ZrO_2	Échantillon commercial	4.99	[55]
ZrO_2	Oxydation anodique de Zr^0	4,80	[56]

Cependant, la combinaison du ZrO_2 avec le TiO_2 a attiré beaucoup d'attention [57] surtout dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Les études ont montré que les catalyseurs ZrO_2 - TiO_2 améliorent l'activité photocatalytique par rapport au TiO_2 seule. Ceci est dû à l'effet synergétique, la grande surface spécifique et la structure poreuse qu'apportent le ZrO_2 , [8, 58]. Murakami et al. [59] ont montré que la grande surface spécifique des matériaux contribue à la diminution de la recombinaison électron-trou.

γ - Al_2O_3 : L'oxyde d'aluminium est une poudre blanche très stable insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Il présente plusieurs structures cristallines qui dépendent de la température de calcination (figure I.4). Ce matériau possède plusieurs caractéristiques : stable à haute température, un isolant électrique, résistant à la corrosion. Ce qui lui permet d'être utilisé comme un bon adsorbant [60].

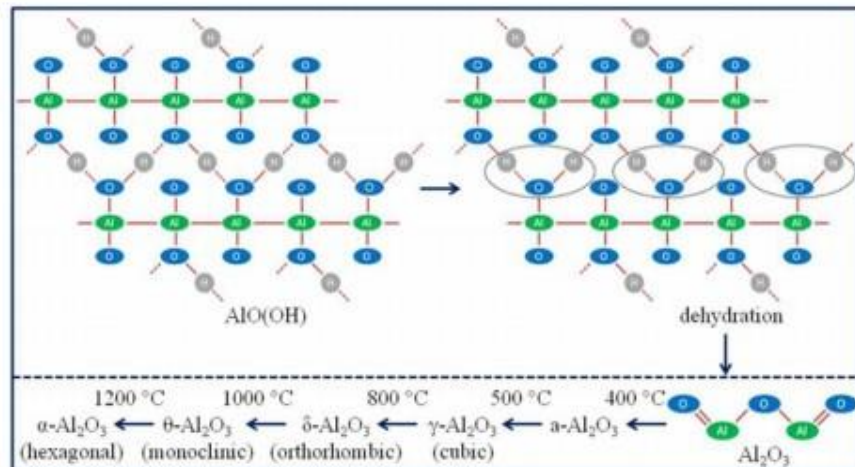


Figure I.4: Les processus de transformation de Al_2O_3 [61]

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'alumine possède de divers domaines d'applications allant de la catalyse à l'optique, ainsi que l'électronique. L'alumine et l'oxyde de titane ont été utilisés pour de nombreuses applications et chacun parmi eux a ses propres inconvénients. L'alumine est connu par sa diminution de l'activité pour de différentes applications et l'oxyde de titane a tendance à avoir une surface plus faible et une stabilité thermique réduite. Pour ces raisons, une étude qui consiste à mélanger ces deux oxydes a été effectuée en espérant améliorer les défauts des oxydes individuels [62].

Application des matériaux à base de TiO₂ dans la photocatalyse :

Dans le contexte d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ dans le visible, plusieurs travaux ont été réalisés dans la dégradation des polluants comme les produits pharmaceutiques (Tableau I.7).

Tableau I.7 : Les résultats de dégradation des produits pharmaceutiques en utilisant le TiO₂ modifié.

Polluant	Procédés	Conditions (ppm)	Méthode d'analyse	Matériaux	Taux de dégradation (%)	Référence
Ibuprofène	Photocatalyse	25	Irradiation solaire	Bi/TiO ₂	89	V. Bhatia and A. Dhir, Journal of Environmental Chemical Engineering 2016 , 4, 1267-1273
				Ni/TiO ₂	78	
Ibuprofène	Photocatalyse	50	Sous la lumière du soleil	2% La- TiO ₂ mésoporeux	96.90	A. Jraba, Z. Anna, E. Elaloui, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2019) 1072-1083.
Ibuprofène	Photocatalyse	10	Lumière visible	Ce-Ag/ TiO ₂ (Co-DPU)	98	H. Chaker, S. Fourmentin, L. Chérif-Aouali, ChemistrySelect 5 (2020) 11787-11796
Diclofenac	Photocatalyse	20	Irradiation UV	SnO ₂ /TiO ₂	90	E. Mugunthan, M. B. Saidutta and P. E. Jagadeeshbabu, Environ Technol 2017 , 1-13.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents produits pharmaceutiques en offrant des informations sur leur structure chimique, leur classification parmi les catégories des médicaments et leur menace sur l'environnement.

De plus, nous avons montré les différentes classes des procédés d'oxydation avancée en exploitant la photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation du photocatalyseur TiO_2 . Ce dernier a montré quelques limites lors de la dégradation des polluants organiques. La combinaison de ce dernier avec d'autres matériaux a donné des résultats promus dans la dégradation des produits pharmaceutiques.

Peu de travaux ont été réalisés par les matériaux $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dans la dépollution des produits pharmaceutiques. Pour cela, notre but est consacré à l'étude de l'effet de la combinaison du semi-conducteur ZrO_2 et l'adsorbant Al_2O_3 sur l'activité catalytique du TiO_2 dans la dégradation des produits pharmaceutiques tels que l'ibuprofène, l'amoxicilline et le paracétamol. Ces matériaux seront élaborés par des méthodes simples qui seront décrites dans le chapitre II.

Chapitre II : Partie Expérimentale

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Introduction:

Le but de ce chapitre est de préparer de différents matériaux TiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ avec un pourcentage molaire 25 / 75 de MO_x/TiO_2 , en expliquant les procédures de leur préparation par les méthodes sol-gel ainsi que la précipitation. Ces derniers sont caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques tels que :

- Diffraction des rayons X (DRX).
- Infrarouge à transformée de Fourier (FITR).
- Mesure de surface spécifique et volume poreux (BET).

Et puis présenter le test catalytique de ces catalyseurs pour raison d'une meilleure compréhension de la réactivité au niveau des surfaces.

II. Produits utilisés:

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

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

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Fournisseur
Ibuprofène	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	206.28	99	Aldrich
Paracétamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	151.63	97,5	BIOPHARM
Amoxicilline	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$	365.4	99	HUP.P.PHARMA SARL
Ammoniaque	NH_4OH	35,040	99.99	PROLABO VWR
Isopropoxyde de titane	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,219	97	SIGMA-ALDRICH
Oxynitrate hydrate de Zirconium(IV)	$\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	231.23	99,9	SIGMA-ALDRICH
Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60.0952	99	SIGMA-ALDRICH
Nitrato d'Aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375	98.5	PANREAC
Hexamethylenetetramine (HMT)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	140,186	99	SIGMA-ALDRICH

III. Préparation des oxydes mixtes:

Préparation du TiO_2 :

L'oxyde de titane a été préparé par la méthode sol-gel.

a) Définition du sol-gel :

Sol-gel est l'un des procédés les plus utilisés dans la préparation des oxydes mixtes. Ce terme correspond à l'abréviation solution-gélification. Un sol est une suspension colloïdale oligomère (polymère de petite taille de 4 à 20 monomères). Le diamètre est de quelques nm, le sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même après un traitement thermique donne le matériau final. Cette méthode permet l'élaboration d'une grande variété d'oxyde mixte[69].

La synthèse d'un sol se fait classiquement à une température ambiante par ajout d'eau (hydrolyse) dans une solution organique acide ou basique contenant les alcoolate (alcoxydes) $\text{M}(\text{OR})_x$.

Avec :

M : métal ou metalloïdes

R : alkyls ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) (C_2H_5)

Par la suite on peut faire évoluer ce sol par le biais de réaction chimique d'hydrolyse, condensation, polymérisation afin d'obtenir le gel.

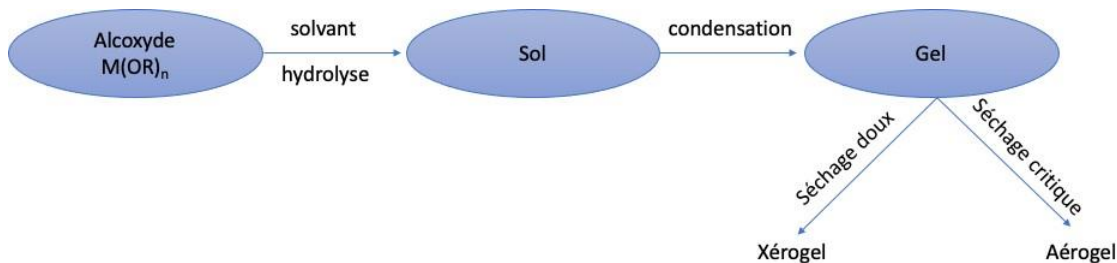


Figure II.1 : étape d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

Cette technique de chimie douce possède des paramètres qui influent sur la vitesse de la réaction : Température, le type et la concentration en alcoxyde, le solvant, le pH du sol.

Ce procédé présente plusieurs avantages, on peut citer :

- Faible coût énergétique : Les gels secs peuvent être vitrifiés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Les inconvénients de cette méthode se présentent comme suit :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

b) Mode opératoire :

Le sol-gel est la méthode la plus répandue pour la préparation du photocatalyseur TiO_2 selon le protocole de Zhao et al. [70].

Dans un premier bécher (A), une masse de NH_3 qui vaut 0,605 g est mélangée avec 14 mL d'eau et 10 mL de propanol. Dans un deuxième bécher (B) une quantité de 15,5 mL d'alcoolate (Titanium (IV) isopropoxide) est mélangée avec 10

mL de propanol sous agitation à une température de $60\text{ }^\circ\text{C}$. La solution A est transvasée dans la solution B, en laissant le mélange sous agitation durant 6 h. Ce dernier est laissé vieillir pendant 16 h puis séché dans une étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 h.

Le produit obtenu est calciné dans un four à des conditions de $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h par une montée de température de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Préparation du $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$:

Les oxydes supportés $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sont préparés par la méthode de précipitation.

a) Précipitation :

Le procédé de précipitation est une technique très développée et largement utilisée dans le domaine industriel pour la production de particules solides de nature et de taille contrôlée.

Cette technique est surtout utilisée pour synthétiser des oxydes métalliques en utilisant des sels minéraux en présence de solutions alcalines telles que les hydroxydes ou les carbonates [71].

La réaction de précipitation se déroule en phase liquide et comprend quatre étapes majeures : mixage des liquides, nucléation, croissance, agrégation ou agglomération [72].

b) Mode opératoire :

Les matériaux $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ont été synthétisés selon le Protocole de Zhao et al. [70] avec un pourcentage molaire de 25/75 de l'oxyde métallique/ support.

Pour cela une quantité 1,28 g de TiO_2 préparé précédemment est introduite dans 20 mL de propanol Solution (A). Une autre solution (B) contient 40 mL de propanol et 1,063 g du sel

zirconium (IV) ou 1,765 g du sel d'aluminium, ensuite, 0,3 g de HMT est ajouté dans cette solution. Ces deux solutions A et B sont mises dans un bain ultrason (50-60 Hz) pendant 15 min. Une fois terminée, la solution B est ajoutée goutte à goutte dans la solution A, en mesurant le pH sans dépasser la zone de 10,5. Une fois l'opération est achevée, le bécher est laissé sous agitation pendant 2 h à une température de 75 C°. Le contenu du bécher est filtré puis séché dans une étuve à 80 C° durant 6 h et enfin calciné à 500 C° pendant 1 h avec un pas de 3 C°/min.

IV. Caractérisation des matériaux:

Diffraction des rayons X (DRX) :

a) Principe :

Les diffractions des rayons X est l'une des techniques qui permettent l'identification de diverses phases cristallines d'un solide. Le principe de la DRX s'appuie sur l'envoi d'un faisceau de rayon X de longueur d'onde connue du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. Les pics de diffraction, peuvent être déterminés par la loi de Bragg [73, 74]:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

Avec :

d: La distance inter réticulaire.

θ : L'angle d'incidence des rayons X.

n: Un entier.

λ : La longueur d'onde des rayons X.

b) Appareillage :

La poudre est déposée sur un porte échantillon qui a été obtenue au préalable par le broyage des matériaux préparés, le tout est mis au milieu de la chambre du diffractomètre. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical pour que les catalyseurs soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. 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). La taille moyenne des cristallites peut-être estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer [75] :

$$d = k \lambda / \cos \theta$$

D : Est la taille moyenne des cristallines (Å)

k=0,9 : La constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites),

λ : La longueur d'onde du faisceau incident. ($\lambda=1,5406$ nm)

La mesure est réalisée à l'aide d'un appareil de marque Rigaku MiniFlex600 du laboratoire LCSCO, comprenant essentiellement un détecteur SC-70. L'ensemble est piloté par PC avec un logiciel d'exploitation « PDLX2 ». Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé sont $2\theta = 2^\circ$ jusqu'à 80° avec une vitesse de $3^\circ/\text{min}$ et un pas de $0,02^\circ$.



Figure II.2 : Appareil de diffraction des rayons X.

Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) :

c) Principe:

La spectroscopie IR est une méthode qui consiste à détecter les vibrations des liaisons chimiques afin de déterminer les fonctions chimiques présentes sur la surface des matériaux et les interpréter sous forme de bande dans un intervalle de 4000 et 400 cm^{-1} . Les matériaux analysés absorbent un rayonnement électromagnétique IR d'où les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation) [76].

d) Appareillage:

L'analyse de l'échantillon est effectuée par l'appareil spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. L'échantillon est dilué dans du KBr pour minimiser les pertes en énergie. La radiation s'introduit à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .



Figure II.3: Appareil de spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 séries.

Mesure de surface spécifique et volume poreux (BET) :

e) Principe:

La méthode d'analyse BET permet de déterminer les propriétés texturales des échantillons dont le rayon moyen des pores, le volume poreux et la surface spécifique par le biais d'une absorption d'un volume d'azote qui recouvre toute la surface du solide par une monocouche. Selon la théorie de Brunauer, Enmett et Teller (1940)[77], lorsque le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité (Baroghel,1994), l'équation BET des isothermes d'adsorption s'écrit comme suit[78] :

$$(P/P_0) / V (1-P/P_0) = (1/ V_m * C_{BET}) + (C_{BET} - 1/ V_m * C_{BET}) * P/P_0$$

V : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression (cm³ /g).

V_m: Volume à la monocouche dans les conditions normales de température et pression.

P₀ : Tension de vapeur de l'adsorbat liquide (gaz).

C_{BET} : Constante BET.

La surface de la monocouche et celle du solide sont supposées être égales et donc la connaissance de ce volume à partir du tracé de l'isotherme d'adsorption correspondant permet l'obtention de l'aire spécifique de l'échantillon S selon la relation suivante :

$$S = V_m * N_a * S' / V_M * m$$

S : Surface spécifique (m² /g).

V_m : Volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m³).

N_a : Nombre d'Avogadro (N_a = 6,023.10²³ mol⁻¹).

S': Surface occupée par une molécule de gaz (pour N₂, S = 16,2.10⁻²⁰ m²).

V_M : Volume molaire de l'azote (m³ /mol).

m : Masse de l'échantillon en (g).

f) Appareillage :

Pour contribuer à l'analyse une quantité d'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après le dégazage, l'échantillon est pesé. Ensuite la cellule est placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77 K. La mesure de la désorption est réalisée après réchauffement de la cellule à température ambiante. L'appareil utilisé est Quantachrom Nova 1000 du laboratoire LCSCO.

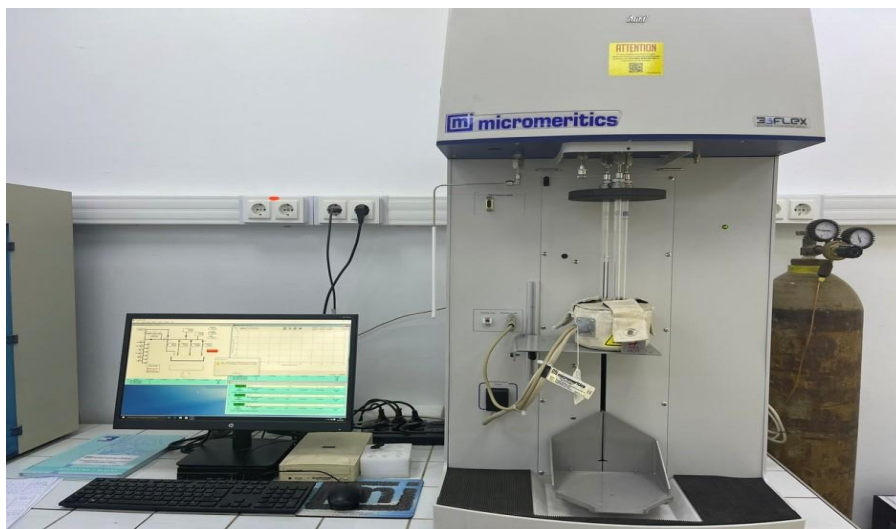


Figure II.4 : Appareil d'absorption/désorption d'azote Nova 1000e.

V. Test catalytique:

L'activité des catalyseurs synthétisés est vérifiée par un test catalytique qui est la photo-dégradation de la dégradation des produits pharmaceutiques comme l'ibuprofène, l'amoxicilline et le paracétamol. Ceci nécessite un montage composé d'un photo réacteur mono-lampe, une lampe UV de longueur d'onde $\lambda=254$ nm et de puissance 550 W et un générateur d'une tension 220-240V et une fréquence de 50-60 Hz.

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

La solution de chaque produit à dégrader, été préparée par la dissolution de 12 mg du composé dans un bécher avec un volume d'eau. Cette solution est mise dans un bain ultrason pendant 15 min pour permettre la dissolution complète du composé, ce dernier sera transvasé dans une fiole de 1000 mL en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V.2. Étude d'adsorption :

L'adsorption est une opération qui met en contact l'adsorbat qui est dans notre cas les produits pharmaceutiques avec la surface du catalyseur dans le but de déterminer la quantité du polluant que notre matériau peut adsorber.

Pour cela, une masse du catalyseur (1g/L) est mise dans un bécher qui contient la solution préparée au préalable. Ces mélanges sont mis sous agitation dans l'obscurité pendant 240 min, des prélèvements de 2 mL sont effectués après un temps de 30, 60, 120, 180 puis 240 min.

V.3. Étude de la dégradation des polluants par la photolyse :

Pour étudier l'effet des radiations de la lampe UV sur les produits pharmaceutiques, la procédure de la photolyse est décrite comme suit : un volume de chaque solution est introduit dans un ballon bicol sous agitation dans l'obscurité en présence de la lampe UV pendant 240 min, des prélèvements de 2 mL sont pris après un temps de 30, 60, 120, 180 puis 240 min.

V.4. Étude de la dégradation des polluants par la photocatalyse :

Afin de déterminer les performances catalytiques des matériaux synthétisés, la réaction de photocatalyse est mise en évidence.

Le protocole est comme suit : dans un ballon Bicol, un volume de chaque solution préparée est mélangé avec une masse des catalyseurs : TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (1g/L). Le mélange est laissé sous agitation pendant 120 min, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Un prélèvement de 2 mL est pris à ce temps-là qui est le temps t_0 où la réaction de la photocatalyse est démarrée. Des prélèvements de 2 mL sont pris chaque 10, 20, 30, 60, 120, 180 et 240 min.

L'évolution de la dégradation au cours du temps est suivie par une analyse spectroscopie ultra-violet.

V.5. Analyse par spectroscopie Ultra-violet :

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui repose sur la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde bien déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert [79].

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : Épaisseur de la cuve.

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression \log ainsi l'équation devient comme suit :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Cette puissante technique utilisée dans de nombreux secteurs permet notamment d'effectuer :

- Une analyse qualitative : qui se manifeste par la nature des liaisons au sein de l'échantillon ainsi que la présence de certaines substances.
- Une analyse quantitative : qui signifie la détermination des concentrations des espèces adsorbant dans le domaine spectral.

Dans le cas de notre étude, Le taux de dégradation du polluant est calculé comme suit :

$$\tau = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

A_0 : l'absorbance à $t=0$, A_t = l'absorbance à t .

Le tableau ci-dessous montre les différentes longueurs d'ondes obtenues pour les différentes solutions des produits pharmaceutiques. Ces longueurs d'ondes sont notées à partir des spectres résultants de l'analyse de chaque solution (Figures II.5) :

Tableau II.2 : Longueurs d'ondes des médicaments lors du test catalytique.

Composé	Longueurs d'ondes (nm)
Ibuprofène	270
Paracétamol	230 – 245
Amoxicilline	230-250

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

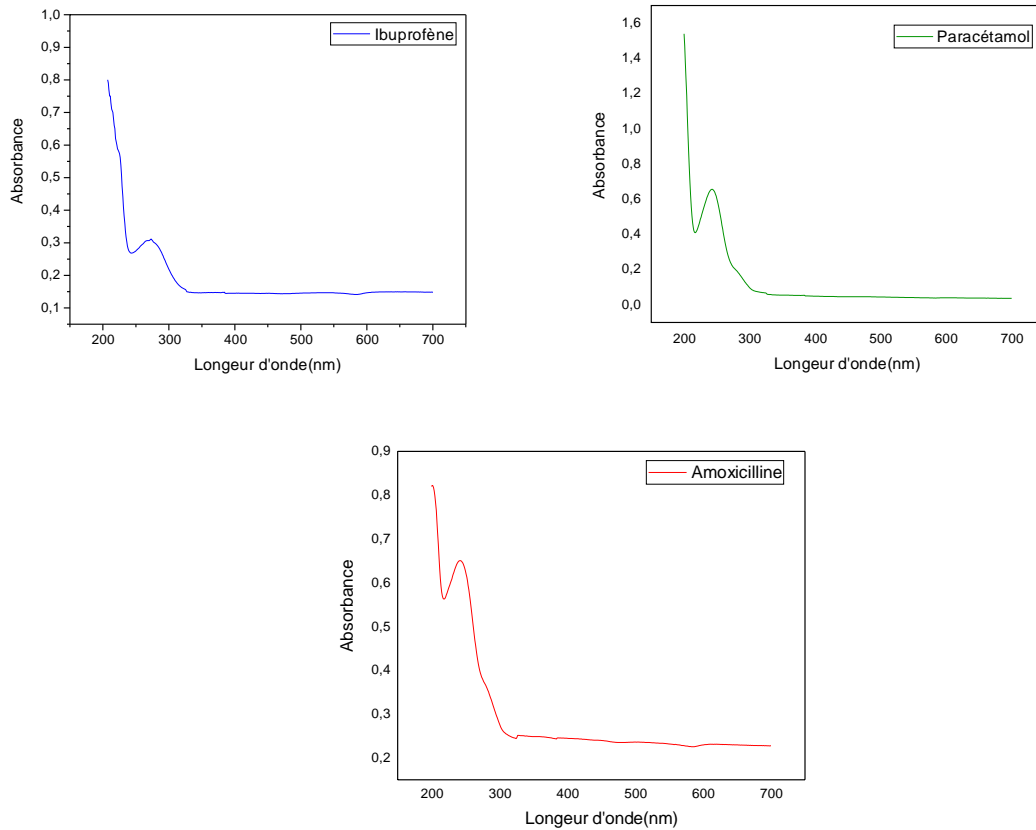


Figure II.5 : Spectres résultants de l'analyse UV-Visible pour chaque solution des produits pharmaceutiques.

Cette mesure a été réalisée au sein du laboratoire LASNABIO par un spectromètre nommé Perkin Elmer UV visible spectrometer lambda 25 (figure II.2).



Figure II.6 : Perkin elmer UV visible spectrometer lambda 25

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous exposons nos principaux résultats expérimentaux obtenus par les différentes méthodes physico-chimiques mises en œuvre dans le cadre de ce mémoire.

II. Caractérisation des catalyseurs :

II.1. Diffraction des Rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux préparés sont rassemblés dans la figure III.1. Les résultats montrent l'obtention de la phase anatase de l'oxyde de titane dans tous les matériaux synthétisés, avec un pic très intense de $2\theta=25,5^\circ$ attribué au plan de réflexion (101) [80], et d'autres pics moins intenses $2\theta=38.02^\circ; 48.22^\circ; 54.08^\circ; 54.89^\circ; 62.75^\circ; 69.40^\circ; 75.20^\circ$ correspondant aux plans (004), (200), (105), (204), (116), (215) respectivement [81].

Concernant le ZrO_2/TiO_2 , en plus des pics caractéristiques de l'anatase, les pics apparus à $2\theta=28.11^\circ, 29.99^\circ, 50.34^\circ, 60.05^\circ$ correspondant aux plans (111), (111), (220), (311) respectivement [82]. Ces derniers sont attribués à la coexistence de cristaux monocliniques et tétraonaux de ZrO_2 [80]. Poliseti et al. [52] ont trouvé à partir des résultats DRX que ZrO_2 calciné à 500 C° pendant 24 h coexiste sous deux formes cristallines cubique et tétraonale.

Et pour Al_2O_3/TiO_2 , un pic très intense apparaît à $2\theta = 29.38^\circ$ correspondant au plan (111) et d'autres pics moins intenses $2\theta=31.87^\circ, 35.45^\circ, 38.96^\circ, 42.54^\circ$ correspondent aux plans (122), (104), (004), (113) respectivement. Ces derniers montrent l'obtention de la structure $\alpha-Al_2O_3$ [60].

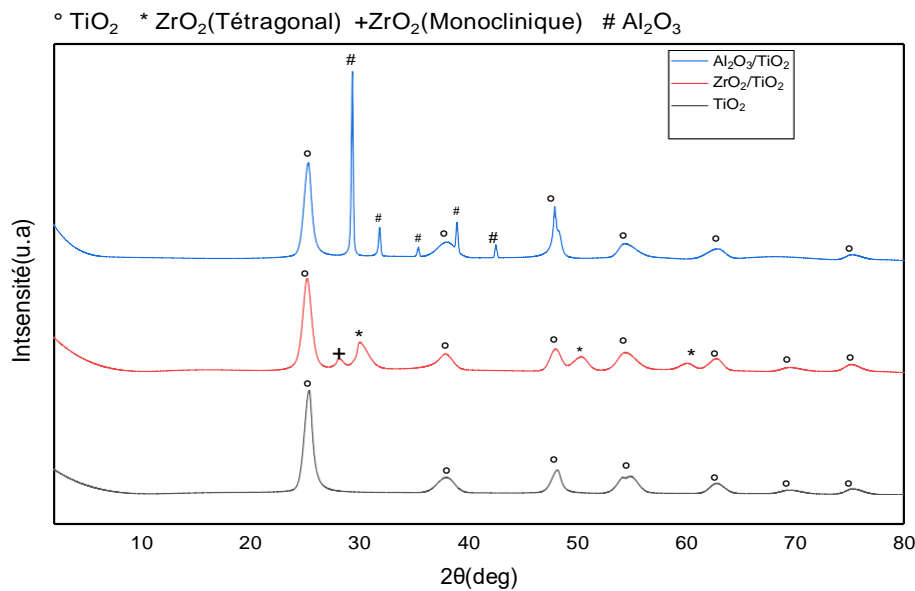


Figure III.1 : Diffractogrammes des matériaux.

II.2. Mesure par Adsorption /Désorption de l'azote :

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux TiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sont représentées dans la figure III.2.

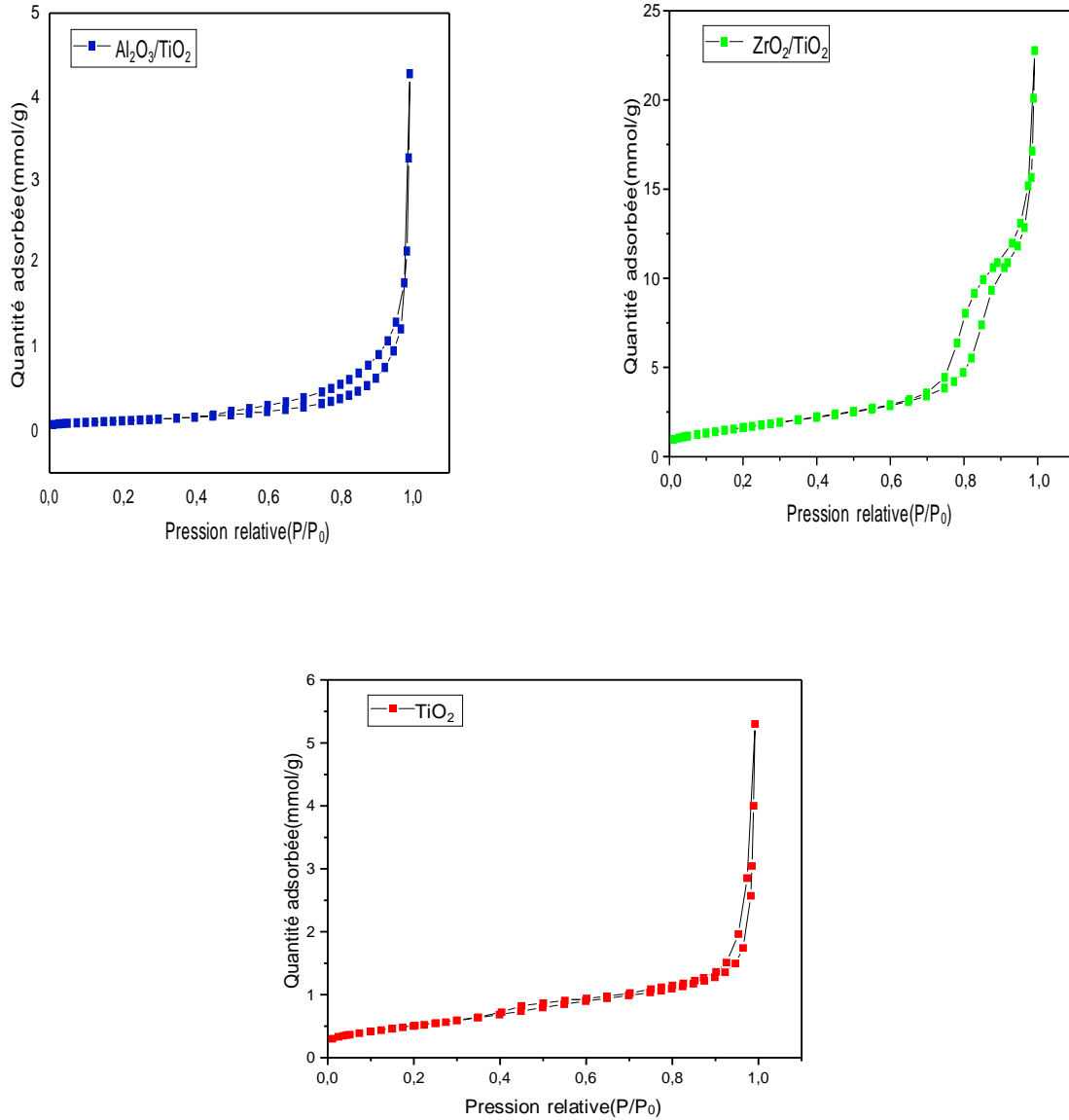


Figure III.2 : L'isotherme d'adsorption /désorption d'azote de : TiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Tous ces solides sont des isothermes de type IV selon la classification IUPAC qui caractérise les matériaux mésoporeuses [83], avec une boucle d'hystérésis de type H3.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de la caractérisation des différents catalyseurs par adsorption/désorption d'azote.

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote.

Matériaux	<i>S</i> _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
TiO ₂	41	0.1855	16
ZrO ₂ / TiO ₂	137	0.7909	18
Al ₂ O ₃ / TiO ₂	10	0.1482	31

Le TiO₂ possède une surface spécifique de 41 m²/g avec des pores ayant un diamètre de 16 nm, ce qui indique que l'oxyde de titane a une forme mésoporeuse (2 nm < d < 50 nm).

L'oxyde ZrO₂/TiO₂ présente une surface spécifique de 137 m²/g supérieure à celle des autres matériaux et qui possède également une structure mésoporeuse (2 nm < d < 50 nm). En comparant les deux résultats, l'augmentation de la surface spécifique lors de la combinaison de TiO₂ avec ZrO₂ est peut être liée à la nature poreuse des oxydes mixtes[84] et un diamètre de pores légèrement plus grand, ceci est probablement mené vers la formation d'un nouveau mésopore.

Dans le cas Al₂O₃/TiO₂, une diminution drastique de la surface spécifique est constatée qui est égale à 10 m² /g. Ce résultat est obtenu à cause d'un blocage des pores par la pénétration de l'oxyde d'aluminium dans les pores du catalyseur[85].L'ajout de l'alumine dans l'oxyde de titane a augmenté le diamètre des pores par rapport à celui de titane. Ceci signifie la destruction de la maille de titane [83].

II.3. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des différents solides sont regroupés dans la figure III.3.

Les résultats dévoilent pour tous les matériaux que: la bande de 3400 cm⁻¹ est accordée à l'élongation de la liaison O-H des groupes Ti-OH adsorbés en surface[86]. La bande située entre 2400-2300 cm⁻¹ est relative à la présence de CO₂ atmosphérique [87], et entre 1600-1300 cm⁻¹ , les bandes correspondent à la vibration de déformation de H-O-H [88].

Tandis-que les bandes entre 800-500 cm⁻¹ est caractéristique du mode de vibration de M-O[89] .

- Dans le cas de TiO₂, la bande à 640 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de Ti-O-Ti [62].
- Pour Al₂O₃/TiO₂, la large bande dans la région de 750–500 cm⁻¹ est attribuée à AlO₆, alors que la bande à 890 cm⁻¹ est attribuée à α-AlO₄ [62], la bande à 470 cm⁻¹ qui peut être attribué à Al-O-Al et Ti-O-Ti de plus [86].

- Concernant ZrO_2/TiO_2 , une bande environ à 600 cm^{-1} peut être liée à la présence de O-Zr [90], et la bande à 520 cm^{-1} correspond à la vibration de Zr-O-Ti [52].

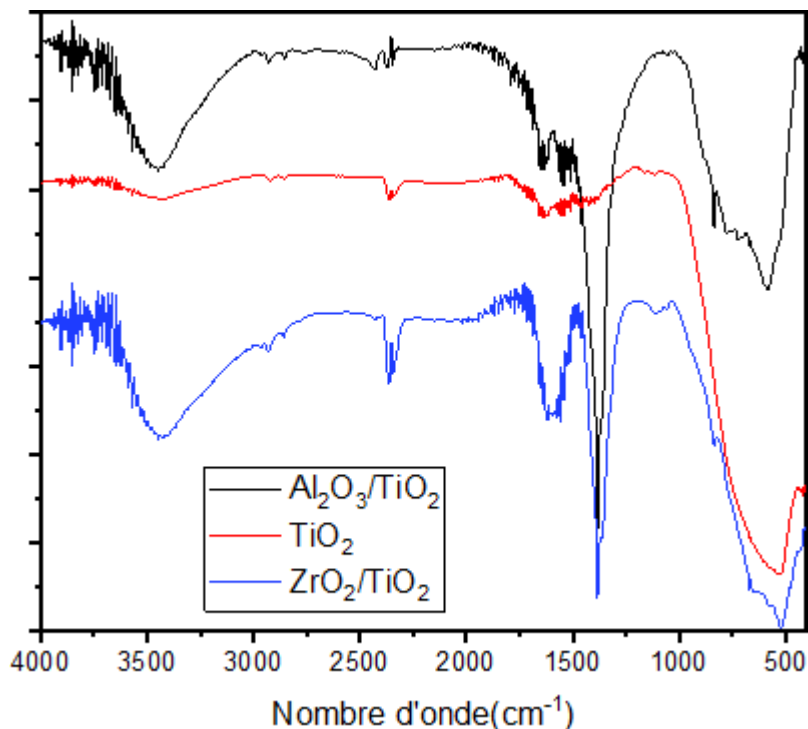


Figure III.3 : Spectres FTIR des différents matériaux.

II.4 Résultats du test catalytique :

Cette partie de travail concerne la dégradation des produits pharmaceutiques tels que l'Ibuprofène, l'Amoxicilline et le Paracétamol par les réactions de photolyse, photocatalyse et l'adsorption en utilisant les différents catalyseurs : TiO_2 , ZrO_2/TiO_2 et Al_2O_3/TiO_2 .

Au premier lieu, l'étude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur les différents catalyseurs a été réalisée. Les résultats sont illustrés dans la figure III-4. D'après ces résultats, l'équilibre adsorption désorption est atteint après 120 min de réaction pour tous les cas. Le taux d'adsorption en présence de TiO_2 est de l'ordre de 70 % pour tous les composés. En présence de ZrO_2/TiO_2 , le taux est de l'ordre de 60 %. Dans le cas Al_2O_3/TiO_2 , le taux d'adsorption est environ de 80 %. Ceci confirme que l'alumine est un bon adsorbant [91].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

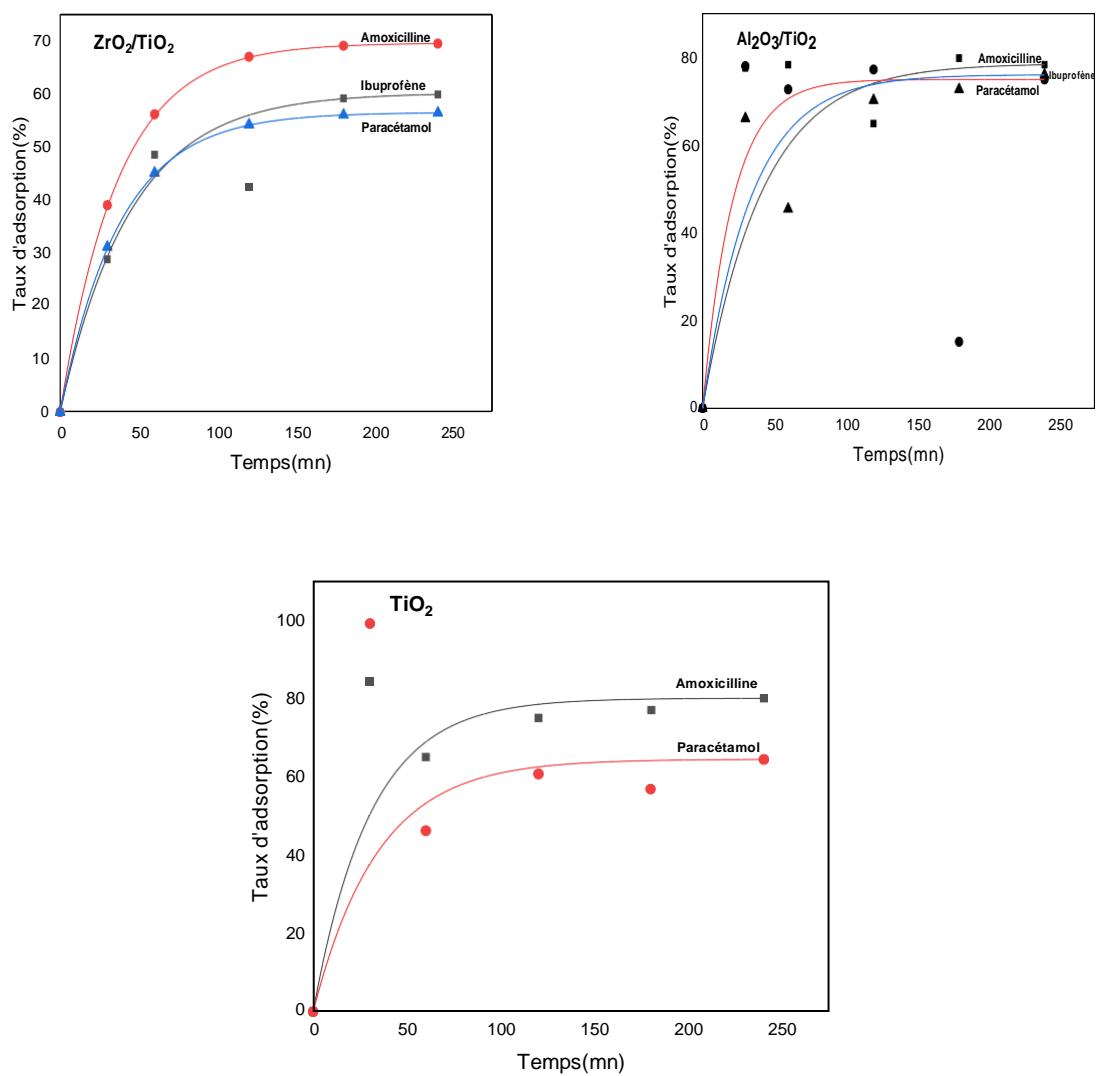


Figure III.4 : Résultats de l'adsorption des différents produits sur les différents catalyseurs.

Les résultats de la photolyse et de la photocatalyse des contaminants ont été illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Résultats de la photolyse et la photocatalyse des médicaments.

Médicament	Photolyse	Matériaux		
		TiO ₂	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	ZrO ₂ /TiO ₂
Amoxicilline	35%	29%	20%	/
Ibuprofène	55%	82%	65%	49%
Paracétamol	79%	70%	70%	47%

Conditions : temps= 4h, [catalyseur] = 1 g/L, [polluants]=12 ppm.

Globalement, les résultats montrent que l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane seule est meilleure par rapport aux ceux de ZrO₂/TiO₂ et Al₂O₃/TiO₂ après 2 h de réaction. La disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO₂ génère un nombre important des radicaux OH⁻ Qui mènent à la dégradation des composés[92].

Par ailleurs, Shao et al [93], et Jung et al[94], ont trouvé que seules des quantités appropriés de zircone peuvent améliorer les activités photocatalytiques car ces derniers diminuent avec l'augmentation de la teneur de zircone déposé sur le titane. Ceci a été expliqué que dans la plus part des cas, le taux de dégradation est contrôlé par le transfert de masse de réactif vers la surface active. Dans notre cas, nous avons déposé lazircone sur le titane avec un rapport molaire de 25/75. Ce qui nous laisse penser que ce pourcentage élever de zircone a fait diminuer l'activité photocatalytique, malgré la grande surface spécifique (137 m²/g).

Cependant pour Al₂O₃/TiO₂, Ismail et al.[83]ont trouvé que l'activité photocatalytique du Al₂O₃/TiO₂ dans la dégradation d'imazapyr par l'irradiation UV diminue avec l'augmentation de la teneur de Al₂O₃. Ils suggèrent que cette diminution de l'activité est due à l'agrégation des espèces actives AlO₄ et TiO₄ existants dans le photocatalyseur Al₂O₃-TiO₂. Dans notre cas, La présence de AlO₄ qui ont été détectés par l'analyse FTIR et la forte diminution de la surface spécifique (10 m²/g), peut être expliqué qu'il y'a eu l'agglomération de ces espèces, d'où l'abaissement de l'activité photocatalytique de Al₂O₃/TiO₂.

D'autre part, l'amoxicilline possède un faible de taux de dégradations par rapport aux autres produits cela due, à la diminution de la pénétration de la lumière sous l'effet de l'agglomération et la sédimentation des catalyseurs, cela est illustré par la figure III.5 [95, 96].

Les études réalisées ont montré que la dégradation photocatalytique UV/TiO₂ de l'ibuprofène en solution aqueuse est un processus très efficace [97].

En effet, en présence du photocatalyseur TiO₂, les résultats obtenus de la dégradation de l'ibuprofène (82 %) et paracétamol (70 %) à une durée de 2 h, sont comparable à ceux obtenus dans la littérature (Chapitre I, tableau I-5)

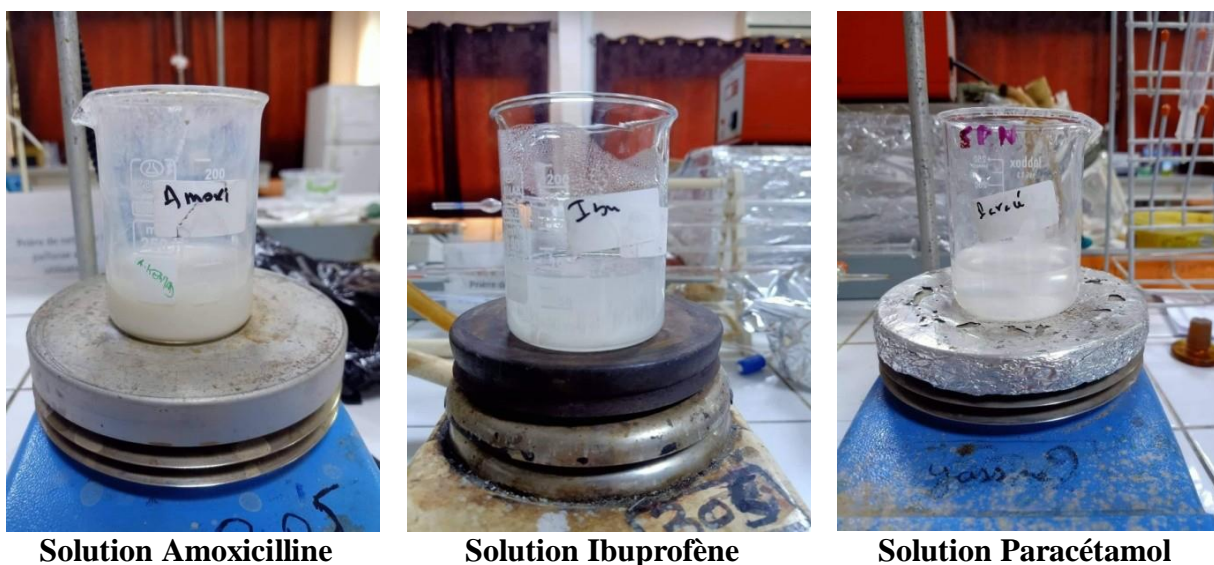


Figure III.5 : Solution des produits pharmaceutiques avec les catalyseurs.

III. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation des antibiotiques et des anti-inflammatoires en présence des oxydes mixtes, afin de déterminer leurs performances catalytiques.

Les propriétés texturales et structurales des matériaux synthétisés ont été déterminées à l'aide de plusieurs techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), mesure de surface spécifique (BET), diffraction des rayons X(DRX).

La caractérisation par DRX des matériaux calcinés a révélé la présence de la phase titane, avec l'existence de deux formes cristallines : monoclinique et tétragonal dans les cas de ZrO_2/TiO_2 et le corundum dans les cas de Al_2O_3/TiO_2 .

Par ailleurs, l'analyse par FTIR a détecté des bandes caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons Ti-O et des liaisons M-O.

Concernant, l'analyse d'adsorption-désorption de N_2 , cette méthode a indiqué que les matériaux sont mésoporeux, avec une augmentation de la surface spécifique lors de la combinaison de TiO_2 avec ZrO_2 et une diminution lors de l'ajout de Al_2O_3 avec TiO_2 .

La réactivité photocatalytique des matériaux synthétisés a été effectuée pour les dégradations des polluants par les procédés d'oxydation avancée différents (POAs) qui sont : la photolyse et la photocatalyse.

Les résultats montrent que l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane seule est meilleure par rapport à ceux de ZrO_2/TiO_2 et Al_2O_3/TiO_2 à partir de 2 h de réaction, due à la forte teneur de la zircone et l'alumine déposé sur le titane.

| Conclusion Générale et Perspectives

L'eau est un élément vital pour les êtres vivants, il est devenu la ressource la plus rare et la plus précieuse sur terre. La pollution de l'eau est le problème majeur qui touche l'environnement, par des matériaux solides, des matières organiques d'où la présence de ces derniers qui induisent des effets néfastes à toxiques pour l'être humain, la faune et la flore.

Le présent travail a pour objectif la mise en œuvre des procédés d'oxydation avancée particulièrement la photocatalyse hétérogène à dégrader les produits pharmaceutiques. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à Ibuprofène, Paracétamol et Amoxicilline consommés en centaines voire en milliers de tonnes.

La première étape consiste d'élaborer des matériaux TiO_2 par sol-gel ainsi ZrO_2 comme un semiconducteur et Al_2O_3 comme un adsorbant avec le dioxyde de titane par voie Co-précipitation et de les caractériser par les différentes méthodes d'analyse tels que : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et adsorption/désorption d'azote.

La deuxième étape constitue à étudier les performances photocatalytiques dans la dégradation des produits cités ci-dessus sous irradiations UV.

Les différentes informations tirées à partir des techniques d'analyse utilisées sont les suivantes :

- L'analyse par la diffraction des rayons X a identifié la structure anatase du TiO_2 , la coexistence de deux différents phases monoclinique et le tétragonal du ZrO_2 dans $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et α -Alumine dans $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.
- L'infrarouge a prouvé la présence des liaisons M-O et Ti-O.
- La technique de l'adsorption/désorption de l'azote a montré que nos matériaux synthésés sont d'une structure mésoporeuse appartenant à l'isotherme de type IV avec des surfaces faibles à moyennes.

Ensuite, le suivi de la dégradation des médicaments par l'UV-Visible en présence de nos matériaux considérés comme catalyseurs, a révélé que :

- L'alumine est considérée comme un bon adsorbant vu le taux d'adsorption qui atteint 80 %, par rapport au cas de TiO_2 et $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ d'où leur taux est respectivement : 70 % et 60 %.
- Dans le cas de l'activité photocatalytique, la formation des radicaux OH. est importante dans l'oxyde de titane seul par rapport à nos matériaux contenant du ZrO_2 et Al_2O_3 ceci est expliqué par le phénomène de transfert de masse de réactifs vers la surface active de notre catalyseur TiO_2 .

Finalement, nous proposons en perspectives :

- Réaliser un plan d'expériences pour voir l'influence de différents paramètres sur le cheminement du taux de dégradation : la concertation du médicament, la concentration des catalyseurs, le pH.
- Faire une variation molaire de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.
- Tester la dégradation de ces produits sous le rayon solaire-visible.
- Utiliser d'autres techniques des procédés d'oxydation avancée tels que photo-Fenton.
- Étudier le point isoélectrique (point de charge nul) à la surface du catalyseur pour voir l'effet du pH de la solution sur l'activité photocatalytique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques :

- [1] L. A. A. Freitas, G. Radis-Baptista, *Journal of xenobiotics* 11 (2021) 61-76.
- [2] V. Chander, B. Sharma, V. Negi, R. S. Aswal, P. Singh, R. Singh, R. Dobhal, *Journal of xenobiotics* 6 (2016) 5774.
- [3] Q. Wang, Z. Yang, *Environ Pollut* 218 (2016) 358-365.
- [4] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, E. S. Elmolla, Chaudhuri, Malay, *Desalination* 252 (2010) 46-52.
- [5] G.P. Atheba, *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé* Université de Paul Verlaine, Metz Thèse 2009.
- [6] Kaur, Amandeep, Umar, Ahmad, Kansal, S. K., *Applied Catalysis A: General* 510 (2016) 134-155.
- [7] K. Selka, *Application de la photocatalyse pour la dégradation de la pollution azotes* Université Ahmed Draia Adrar Master académique 2020.
- [8] G. N. Shao, S. M. Imran, S. J. Jeon, M. Engole, N. Abbas, M. Salman Haider, S. J. Kang, H. T. Kim, *Powder Technology* 258 (2014) 99-109.
- [9] A. A. Habibpanah, S. Pourhashem, H. Sarpoolaky, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2867-2875.
- [10] S. Lacombe, T. Tran-thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A. Rincon, D. Robert, *Actualité chimique* 79 (2007) 308-309.
- [11] M. Ismail, *Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible* Thèse Institut National Des Sciences Appliquées Et De Technologie Tunisie 2017.
- [12] M. Bocaly, *Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques* Synthèse documentaire (2010).
- [13] I. Ferhat, N. Yalaoui, *Développement d'un système d'aide à la décision pour la gestion des produits pharmaceutiques en rupture* Mémoire Ecole supérieure en sciences appliquées 2020.
- [14] R. Neant, *Effets indésirables des anti-inflammatoires non stéroïdiens et automédication: quel est l'impact dans le temps d'un outil d'information écrite sur les connaissances des patients ?*, Thèse Université de Bourgogne 2017.
- [15] H. Ding, I. Hu, *Chemical Engineering Journal* 397 (2020) 125462.
- [16] A. Soumatia, N.S. Mokhtar, *Etude paramétrique de procédé d'oxydation anodique pour l'élimination des polluants émergents. Dégradation et minéralisation de l'ibuprofène, aténolol et oxytétracycline.*, Mémoire Université Djilali Bounaama-Khemis Miliana 2019.
- [17] S.L. Ambuludi, *Etude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes: étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique* Thèse Université Paris-Est Ecole Doctorale Sie 2013.
- [18] Y. Driad, *Stabilité du paracétamol: application à un sachet produit en industrie pharmaceutique* Thèse Université de Lorraine 2018.
- [19] A. Bertolini, A. Ferrari, A. Ottani, S. Guerzoni, R. Tacchi, S. Leone, *Paracetamol: New Vistas of an Old Drug*, University of Modena and Reggio Emilia Italy 2006.
- [20] M. Kumar, S. Jaiswal, K.K. Sodhi, P. Shree, D.K. Singh, P.K. Agrawal, P. Shukla, *Environment international* 124 (2019) 448-461.

- [21] R. Bentley, J.W. Bennett, What Is an Antibiotic Revisited(2003) 303-331.
- [22] A.M. Geddes, K.P. Klugman, G.N. Rolinson, International journal of antimicrobial agents 30 Suppl 2 (2007) S109-112.
- [23] N. S. Othman, R.S. Al-Saffar, Journal of Enhanced Research in Science Technology & Engineering, 4 (2015) 167-173.
- [24] Y. Belaissa, Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur, Thèse Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene 2018.
- [25] A. Jraba, Z. Anna, E. Elaloui, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2019) 1072-1083.
- [26] Z. Manaa, Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène., Université Ferhat Abbas-Setif1 Thèse 2020.
- [27] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Revue des sciences de l'eau 22 (2009) 535-564.
- [28] C. Dezani, Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire :expérimentations sur différents médias et modélisation., thèse Université de Perpignan Via Domitia 2020.
- [29] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Revue des sciences de l'eau 22 (2009) 535-564.
- [30] J. Wang, R. Zhuan, The Science of the total environment 701 (2020) 135023.
- [31] N.S. Bereksi, Préparation et caractérisation des semi conducteurs. Application à la photocatalyse, Mémoire Université de Tlemcen 2019.
- [32] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) 8269-8285.
- [33] S. Gazaout, S. Djebabra, Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel Mémoire Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi 2018.
- [34] A. Bumajdad, M. Madkour, Physical Chemistry Physics 16 (2014) 7146-7158.
- [35] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, Y. Li, Applied Surface Science 349 (2015) 343-352.
- [36] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 331-349.
- [37] S. G. Botta, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, M. I. Litter, Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 129 (1999) 89-99.
- [38] S. Lacombe, T. Tran-thi, C. Guillard, V. Keller-Spitzer, J. Herrmann, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A. Rincon, D. Robert, Actualité chimique 79 (2007) 308.
- [39] P. Barrois, Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration, Thèse Université de Strasbourg, 2018.
- [40] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, Desalination 252 (2010) 46-52.
- [41] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinou, Separation Science and Technology 45 (2010) 1564-1570.
- [42] X. Zhang, F. Wu, X. Wu, P. Chen, N. Deng, Journal of hazardous materials 157 (2008) 300-307.

- [43] N. Jallouli, L. M. Pastrana-Martínez, A. R. Ribeiro, N. F. F. Moreira, J. L. Faria, O. Hentati, A. M. T. Silva, M. Ksibi, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 976-984.
- [44] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 201-207.
- [45] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 99 (1996) 57-66.
- [46] A. G. Agrios, P. Pichat, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 655-663.
- [47] M. Chauhan, V.K. Saini, S. Suthar, *Journal of hazardous materials* 399 (2020) 122832-122832.
- [48] K. Negita, H. Takao, *Journal of phys. Chem. Solids* 50 (1988) 325-331.
- [49] J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon, S. G. Botta, M.I. Litter, *Langmuir* 17 (2000) 202-210.
- [50] S. E. Reiter, L. C. Dunn, K.N. Houk, *Journal of the American Chemical Society* (1977) 4201-4203.
- [51] S. G. Botta, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129 (1999) 89-99.
- [52] S. Poliseti, P. A. Deshpande, G. Madras, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 12915-12924.
- [53] S. Sato, *Journal of Phys. Chem* 91 (1986) 2895-2897.
- [54] H. Courbon, J. M. Herrmann, P. Pichat, *journal of Catalysis* 72 (1981) 129-138.
- [55] A.M. Alper, *Refractory Materials* 5 (1970) 139-178.
- [56] A. R. Newmark, U. Stimming, *Langmuir* 3 (1987) 905-910.
- [57] B. M. Reddy, S. Lee, D. Han, S.-E. S. Park, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2008) 230-238.
- [58] M. Ikram, J. Hassan, A. Raza, A. Haider, S. Naz, A. Ul-Hamid, J. Haider, I. Shahzadi, U. Qamar, S. Ali, *The Royal Society of Chemistry* 10 (2020) 30007-30024.
- [59] S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, S. Ikeda, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, *Research on Chemical Intermediates* 33 (2007) 285-296.
- [60] J. Gangwar, B. K. Gupta, S. K. Tripathi, A. K. Srivastava, *The Royal Society of Chemistry* 29 (2015) 13313-13344.
- [61] J. Gangwar, B.K. Gupta, P. Kumar, S.K. Tripathi, A.K. Srivastava, *Dalton Trans* 43 (2014) 17034-17043.
- [62] M. A. Ahmed, M. F. Abdel-Messih, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2154-2159.
- [63] N. Rosman, W. N. W. Salleh, N. A. M. Razali, S. Z. N. Ahmad, N. H. Ismail, F. Aziz, Z. Harun, A. F. Ismail, N. Yusof, *Materials Today: Proceedings* 42 (2021) 69-74.
- [64] H. Chaker, S. Fourmentin, L. Chérif-Aouali, *ChemistrySelect* 5 (2020) 11787-11796.
- [65] R. Abazari, A.R. Mahjoub, *Inorganic chemistry* 57 (2018) 2529-2545.
- [66] C. Yang, X. You, J. Cheng, H. Zheng, Y. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* 200 (2017) 673-680.
- [67] V.H.-T. Thi, B.-K. Lee, *Materials Research Bulletin* 96 (2017) 171-182.
- [68] M. A. Al-Gharibi, H. H. Kyaw, A.-S. J. N, M. T. Z. Myint, Z. A. Al-Sharji, M.Z. Al-Abri, *Materials Science in Semiconductor Processing* 134 (2021) 105994.
- [69] O. M. Sadek, S. M. Reda, R.K. Al-Bilali, *journal of physique* 02 (2013).
- [70] Z.-Y. Cai, M.-Q. Zhu, J. Chen, Y.-Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.-Z. Chen, *Catalysis Communications* 12 (2010) 197-201.
- [71] Z. Cai, M. Zhu, J. Chen, Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X. Chen, *Catalysis Communications* 12 (2010) 197-201
- [72] X. Zhao, R. Long, Y. Chen, Z. Chen, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1716-1720.
- [73] R. Guinebrière, *Méthodes et techniques expérimentales* (2014) 387-389.
- [74] S. El-Korso, *Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène*, Thèse de Doctorat Université de Tlemcen 2013.

- [75] R. Guinebrière, O. Masson, M.C. Silva, A. Fillion, J.P. Surmont, A. Dauger, *Le Journal de Physique IV* 06 (1996) C4-111-C114-121.
- [76] A. Dali, Préparation et caractérisation de matériaux à base de Ruthénium déposé sur argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions d'oxydation thèse Université de Tlemcen 2016.
- [77] C.D. Hatch, J.S. Wiese, C.C. Crane, K.J. Harris, H.G. Kloss, J. Baltrusaitis, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 28 (2012) 1790-1803.
- [78] M. Bensaad, Etude de l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène catalysé par 5% Ru/Ti-PILC Mémoire Université de Tlemcen 2015.
- [79] R. Pavithra, S. Gunasekaran, E. Sailatha, S. Kamatchi, *Journal of current research and academic review* 3 (2015) 42-59.
- [80] Z.Li, R. Wnetrzak, W. Kwapinski, J. J. Leahy, *ACS applied materials & interfaces* 4 (2012) 4499-4505.
- [81] N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society* 64 (2017) 1096-1103.
- [82] X. Zhang, H. Wang, B.-Q. Xu, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 9678-9683.
- [83] A. A. Ismail, I. Abdelfattah, M. F. Atitar, L. Robben, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, D. W. Bahnemann, *Separation and Purification Technology* 145 (2015) 147-153.
- [84] B. M. Reddy, A. Khan, *Catalysis Reviews* 47 (2007) 257-296.
- [85] B. M. Reddy, P. Lakshmanan, A. Khan, *Journal of Phys. Chem* 108 (2004) 16855-16863.
- [86] M. J. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo, *Thermochimica Acta* 326 (1999) 91-97.
- [87] D. Sethi, R. Sakthivel, *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* 168 (2017) 117-123.
- [88] M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia, J. Yang, *Desalination and Water Treatment* 57 (2015) 13632-13644.
- [89] D. Ramírez-Ortega, A. M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, L. González, R. Arroyo, *Electrochimica Acta* 140 (2014) 541-549.
- [90] J. Wang, P. Yang, M. Fan, W. Yu, X. Jing, M. Zhang, X. Duan, *Materials Letters* 61 (2007) 2235-2238.
- [91] J. Gangwar, B.K. Gupta, S.K. Tripathi, A.K. Srivastava, *Nanoscale* 7 (2015) 13313-13344.
- [92] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, *Journal of hazardous materials* 170 (2009) 560-569.
- [93] N. G. Shao, S. M. Imran, S. J. Jeon, M. Engole, N. Abbas, M. Salman Haider, S. J. Kang, H. T. Kim, *Powder Technology* 258 (2014) 99-109.
- [94] K.Y. Jung, S.B. Park, *Materials Letters* 58 (2004) 2897-2900.
- [95] S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud, *Journal of hazardous materials* 141 (2007) 581-590.
- [96] N. San, M. Kiliç, Z. Tuiebakhova, Z. Cinar, *Science & Technology Network* 10 (2007) 1203-8407.
- [97] D. Kanakaraju, B. D. Glass, M. Oelgemöller, *Environmental Chemistry Letters* 12 (2013) 27-47.



RESUMÉ

Résumé :

Au cours de ces dernières années, plusieurs situations de pollution des eaux ont été remarquées dans un grand nombre de pays, ceux qui créent une pénurie en eau. Dans ce contexte, notre travail a pour but d'appliquer de nouvelles techniques pour le traitement des eaux. La photocatalyse hétérogène est distingué et la plus répandue actuellement. L'objectif de ce travail est de préparer le TiO_2 par voie sol-gel puis le combiner avec l'oxyde de zircone ou l'alumine par la méthode précipitation, les caractériser par les méthodes physico-chimiques (DRX-FTIR-BET) et tester la performance de ces matériaux dans la dégradation des produits pharmaceutiques comme : Ibuprofène, Paracétamol et Amoxicilline sous irradiation UV. Les analyses ont montré l'obtention des solides mésoporeux avec la présence de la structure anatase pour TiO_2 , tétragonal et monoclinique pour la zircone, et pour l'alumine la structure $\alpha-Al_2O_3$. Le test catalytique a révélé que l'alumine est considérée comme un bon adsorbant, et que le TiO_2 est le meilleure photocatalyseur pour la dégradation des produits pharmaceutiques.

Mots clés : photocatalyseur, pollution de l'eau, produits pharmaceutiques, dégradation, TiO_2 .

Abstract :

In those last years, many countries noticed the several situations of water pollution, which create water shortage. In this context, our work aims to apply new techniques for water treatment. heterogeneous photocatalysis is distinguished the most popular currently. The objective of this work is to prepare TiO_2 by sol-gel route then combine it with zirconia oxide or alumina by the precipitation method, characterize them by physico-chemical methods (DRX-FTIR-BET) and test the performance of these materials in the degradation of pharmaceutical products such as: Ibuprofen, Paracetamol and Amoxicillin under UV irradiation. The analyzes showed the obtaining of mesoporous solids with the presence of the anatase structure for TiO_2 , tetragonal and monoclinic for zirconia, and for alumina the $\alpha-Al_2O_3$ structure. The catalytic test revealed that alumina is considered a good adsorbent, and that TiO_2 is the best photocatalyst for the degradation of pharmaceuticals.

Keywords : photocatalysis, water pollution, pharmaceuticals, degradation, TiO_2 .

ملخص :

في السنوات الأخيرة، لوحظت العديد من حالات تلوث المياه في عدد كبير من البلدان، والتي تسببت في نقص المياه للتقنية. في السياق، يهدف عملنا إلى تطبيق تقنيات جديدة لمعالجة المياه. يعتبر التحفيز الضوئي غير المتجانس لا يقة لأكثر إجابة. الهدف من هذا العمل هو تحضير TiO_2 طريقة sol-gel ثم دمجها مع أكسيد الزركونيا أو ومينا بطريقة الترسيب، و يلها بالطرق الفيزيائية والكيميائية (DRX-FTIR-BET) وتعتبر أداء هذه الم دفي تحلل المستحضرات الصيدلانية مثل: يابوبروفين، باراسيتامول موكسيسيلين تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية. أظهرت التحليلات الحصول على الم د الصلبة للمسامية مع وجود هيكل anatase ثنائي أكسيد اثلثانسيوم، رباعي الزويا، وأحادي الميل للزركونيا، وللألومينا بنية $\alpha-Al_2O_3$. ظل الاختبار التحفيزي أن الألومينا تعتبر مادة ماصة جيدة، وأن TiO_2 أفضل محفز ضوئي لتحلل المستحضرات الصيدلانية.

الكلمات للمفتاحية: التحفيز للضوئي، تلوث للمياه، المستحضرات لاصيدلانية، التحلل.