

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par :

M^{lle} DJOUADI Ahlem

M^r CHABANE Karim

Thème :

Elimination des antibiotiques par photocatalyse à base des matériaux hybrides TiO₂-Chitosane

Soutenu le : 29 septembre 2020

devant le jury composé de :

M^r DIB.A

Professeur (U. A. M. Béjaïa)

Présidente

M^r LEMOUARI.M

MCA (U. A. M. Béjaïa)

Examineur

M^{me} IKHLEF.T

MAA (U. A. M. Béjaïa)

Promotrice

Promotion 2020

Remerciement

Au terme de ce travail ;

Nous remercions tout d'abord « Allah » le tout puissant de nous avoir donné la foi, qui nous a guidé et éclairé notre chemin pour la réalisation de notre mémoire.

Nous tenons à remercier les membres de jury, Qui vont évaluer notre travail pendant notre présentation.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vif remerciement à :

Notre promotrice M^{me} T.IKHLEF pour son encadrement apprécié, ses orientations et encouragements qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

*A mon père et ma mère en témoignage de leurs
Précieux sacrifices.*

A mes frères : Abdelhalim, Khelaf et Larbi

A mes sœurs : Hanane, Nadia, Kouka et Nouria

*A mes amis : Menana, Naïma, Adam, Massinissa,
Célia et Karim*

A tous ceux qui me sont chers....

Ahlem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leurs sacrifices afin de réaliser mon but et
assurer ma réussite.

Ma chère sœur et mes frères pour leur encouragement.

Ma femme que je trouve toujours à mes côtés.

Ainsi qu'à mes amis.

Karim

Liste des figures

Figure I.1 Alexander Fleming (1881-1955), découvreur de la pénicilline, dans son laboratoire	3
Figure I.2 Photographie de la plaque de culture originale du champignon penicillium notatum faite par Sir Alexander Fleming	4
Figure I.3 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement.....	6
Figure I.4 Les principaux procédés d'oxydation avancée.....	16
Figure I.5 Processus photocatalytique excitation d'une particule de semi-conducteur	17
Figure II.1 Exemple d'influence de la [TiO ₂] sur la cinétique de dégradation d'un polluant (Yellow Cibacron (YC)) à pH neutre	19
Figure II.2 Structure anatase et rutile du TiO ₂	21
Figure II.3 Influence du flux photonique sur la cinétique Photodégradation	22
Figure II.4 Diagramme de prédominance des espèces de TiO ₂ en fonction du pH	23
Figure II.5 Charge de surface de TiO ₂ en fonction du pH.	24
Figure II.6 Effet de la concentration initiale en orange II sur la constante apparente de dégradation de l'orange II avec UV _a =25 W.m ⁻² , pH neutre et d= 33 ml.min ⁻¹	25
Figure II.7 Diagrammes enthalpiques des processus de physisorption et de chimisorption..	27
Figure II.8 représentation schématique d'une préparation composite hybride : (a) agitation mécanique, (b) enrobage surface , et (c) nanocomposite	34
Figure III.1 Cinétique d'adsorption du colorant RR120 à pH = 9, rapport Cs/TiO ₂ = 1% (* Co = 100 ppm, × Co = 75 ppm, □ Co = 50 ppm, Δ Co = 25 ppm, ○ Co = 10 ppm)	44
Figure III.2 Effet de la concentration initiale en TC sur sa cinétique de dégradation	44
Figure III.3 courbes cinétiques de disparition de la couleur pour le methyl orange et l'Alizarine red S	45
Figure III.4 Composites hybrides chitosane-TiO ₂ et leurs applications (a), propriété photocatalytique, (b) barrière potentielle (c), antimicrobien (d) et eaux usées (e).	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 Principaux modes d'action des grandes familles d'antibactériens	5
Tableau I.2 Concentration de quelques antibiotiques dans les eaux.....	7
Tableau I.3 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines	10
Tableau I.4 Concentration en tétracyclines dans le milieu environnemental	11
Tableau I.5 Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....	13
Tableau II.1 Liste des travaux effectués sur l'immobilisation du TiO ₂	32
Tableau II.2 Application de certains polymères et protéines fonctionnalisés avec des nanoparticules TiO ₂	34
Tableau III.1 Domaine d'application du chitosane	39
Tableau III.2 Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement des eaux	40
Tableau III.3 Effet de l'incorporation du TiO ₂ sur les propriétés du chitosane	41
Tableau III.4 Activité photocatalytique d'un composite Cs-TiO ₂ pour différentes dégradations de polluants de l'eau	47

Abréviations

k_1 : La constante cinétique d'adsorption (min^{-1})

k_{-1} : La constante cinétique de désorption ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

C_A : La concentration en molécule de A au sein de la solution (mole.L^{-1})

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

C_i : Représentation la concentration en l'élément i (mole.L^{-1})

COV : Composés organiques volatils

Cs : Chitosane

CTC : Chlorotétracycline

DC : Doxycycline

DD : Degré de désacétylation

e^- : Electron

h^+ : Trou positif

I : Intensité de la lumière

K_{ads} : La constante d'équilibre d'adsorption (L.mole^{-1})

K_F et $1/n$: constante de Freundlich

K_i : La constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir pour le composé i (L.mole^{-1})

K_{LH} : La constante cinétique apparente de dégradation ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

OII : Orange II

OTC : L'oxytétracycline

Abréviations

PIE : Point isoélectrique

POA : Procédé d'oxydation avancée

q : Nombre de molécules adsorbées

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide

q_m : Nombre de molécule d'une monocouche

r : Vitesse de réaction ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

STEP : Stations d'épurations

TC : Tétracycline

TiO_2 : Titane oxydé

UV : Ultra violet

ΔG : Enthalpie libre

ΔS : Entropie

θ : Le taux de recouvrement

θ^* : La fraction de sites vides

θ_A : La fraction de sites occupés par la molécule A

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Les antibiotiques	
I.1 Les antibiotiques dans l'environnement	3
I.1.1 Historique	3
I.1.2 Définition.....	4
I.1.3 Classification des antibiotiques	4
I.1.4 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement :.....	5
I.1.5 Concentration des antibiotiques dans l'environnement.....	7
I.1.6 Impact des antibiotiques sur l'environnement.....	8
I.2 La tétracycline	8
I.2.1 Définition.....	8
I.2.2 Classification de la tétracycline.....	9
I.2.3 Mode d'action.....	10
I.2.4 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines	10
I.2.5 Concentration de la tétracycline dans l'environnement	11
I.3 Procédés d'élimination des résidus pharmaceutiques dans les eaux	12
I.3.1 Les procédés classiques	12
I.3.1.1 Procédés biologiques	12
I.3.1.2 Procédés physico-chimiques.....	12
I.3.1.3 Traitements thermiques.....	12
I.3.2 Les procédés d'oxydation avancée	13
I.3.3 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyle	14
I.3.3.1 Description et caractéristiques de $\bullet\text{OH}$	14
I.3.3.2 Réactivité des radicaux hydroxyles.....	14
I.3.4 Principaux procédés d'oxydation avancée.....	15
I.3.5 Photocatalyse hétérogène	15
I.3.5.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	16

Sommaire

Chapitre II

Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1 Paramètres influençant l'activité photocatalytique	19
II.1.1 La définition de la photocatalyse hétérogène	19
II.1.2 Influence de la concentration en catalyse	19
II.1.3 Influence de débit	20
II.1.4 Influence de la structure cristalline	20
II.1.6 La turbidité	21
II.1.7 Influence du flux lumineux	22
II.1.8 Influence de la température	22
II.1.9 Influence de pH	22
II.1.10 Influence de la concentration initial du réactif	23
II.2 La modélisation de la réaction catalytique hétérogène	24
II.2.1 Le phénomène d'adsorption-désorption et thermodynamique	24
II.2.1.1 La physisorption	24
II.2.1.2 La chimisorption	24
II.2.1.3 Aspect thermodynamique de l'adsorption	25
II.2.1.4 Isotherme d'adsorption	26
II.2.1.4.a Isotherme de Langmuir	26
II.2.1.4.b Isotherme de Freundlich	26
II.2.2 Cinétique de catalyse hétérogène	27
II.3 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	29
II.3.1 Les avantages	29
II.3.2 Les inconvénients	29
II.4 Le catalyseur	30
II.4.1 Historique	30
II.4.2 Définition	30
II.4.3 domaines d'applications	31
II.4.4 TiO ₂ en suspension ou supporté	31
II.4.4.1 Immobilisation par dépôt	31
II.4.4.2 Méthode sol-gel	31
II.4.4.3 Immobilisation de TiO ₂ sur substrat organique ...	32

Sommaire

Chapitre III

Le chitosane

III.1 Historique.....	36
III.2 Définition.....	36
III.3 Procédés d'obtention du chitosane.....	36
III.4 Les propriétés physico-chimiques du chitosane.....	37
III.4.1 Le degré de désacétylation (DD).....	37
III.4.2 La cristallinité.....	37
III.4.3 Solubilité.....	37
III.4.4 Polyélectrolyte en milieu acide.....	38
III.4.5 La viscosité.....	38
III.4.6 Autres propriétés physico-chimiques.....	38
III.5 Propriétés biologiques.....	49
III.6 Applications générales du chitosane.....	49
III.7 Avantages et inconvénients.....	40
III.8 Composite chitosane-TiO ₂ (Cs-TiO ₂).....	41
III.8.1 Préparation et application des matériaux hybrides Cs-TiO ₂	43
III.8.2 Domaine d'application des matériaux Cs-TiO ₂	46
III.8.3 application environnementale.....	46
Conclusion.....	48

Sommaire

Introduction générale

Des composés pharmaceutiques, y compris les antibiotiques, ont été observés dans l'environnement aqueux. Ces composés ont été constatés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les effluents d'eaux usées et même dans l'eau potable. Ils peuvent atteindre l'environnement aquatique par diverses sources telles que l'industrie pharmaceutique, les effluents hospitaliers et les excréments des humains et du bétail. Parmi tous les composés pharmaceutiques qui provoquent la contamination de l'environnement : les antibiotiques, ils occupent une place importante en raison de leurs taux de consommation élevés en médecine vétérinaire et humaine. Un problème qui peut être créé par la présence d'antibiotiques en faible concentration dans l'environnement est le développement de bactéries résistantes à ces derniers. Ces dernières années, l'incidence des bactéries résistantes aux antibiotiques a augmenté et de nombreuses personnes pensent que cette augmentation est due à l'excès d'antibiotiques. En outre, leur présence dans les eaux usées a également augmenté et leur réduction constituera un défi dans un avenir proche [1].

Plusieurs procédés biologiques, physico-chimiques et thermiques ont été développés pour éliminer ou détruire ces polluants pharmaceutiques, tels que les procédés classiques : la coagulation et la floculation, l'adsorption, le traitement biologique, la séparation membranaire, le traitement thermique...etc. Cependant de nombreux types de polluants toxiques graves tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques et leurs taux de dégradation est très faible, ainsi que les procédés d'adsorption suffisent de transférer la forme du polluant de l'eau à l'état solide sans le détruire [2]

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont reçu un grand intérêt ces dernières années. Ces procédés sont basés sur la production et l'exploitation in situ d'un oxydant puissant, très réactif et non sélectif, le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), qui permet l'oxydation des polluants organiques toxiques et persistants jusqu'à la minéralisation totale [3].

Parmi les différents procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse en présence de TiO_2 s'est révélée être une technologie prometteuse pour le traitement des eaux polluées. Les principaux avantages de ce procédé sont l'absence de limite de transfert de masse, le fonctionnement dans des conditions ambiantes, et le catalyseur est peu coûteux, disponible, non toxique, non polluant et photo-chimiquement stable [4].

Les progrès récents de la photocatalyse se sont concentrés sur l'amélioration de la performance actuelle des photoréacteurs afin de rendre le procédé économiquement réalisable. Par exemple, l'immobilisation du photocatalyseur sur un matériau (verre, biopolymère comme le Chitosane...) réduit considérablement certains des inconvénients de l'application pratique de la photocatalyse hétérogène en présence de nanoparticules. En effet, l'immobilisation du catalyseur permet d'éliminer l'étape de filtration nécessaire à la récupération des nanoparticules catalytiques [4]. C'est donc dans ce contexte que se situe notre présent travail qui est composé de trois chapitres

Dans le premier chapitre, on a parlé, en premier lieu, des antibiotiques en générale et de la tétracycline en particulier ainsi que de leur présence dans l'environnement. En deuxième lieu, on a décrit les différents procédés d'élimination des résidus pharmaceutiques, plus particulièrement la photocatalyse hétérogène.

Dans le deuxième chapitre, on s'est intéressé aux différents facteurs influençant la photocatalyse hétérogène. On a aussi parlé du catalyseur TiO_2 et des différents procédés d'immobilisation de ce dernier sur support.

Dans le troisième et dernier chapitre, on a donné certaines notions concernant le chitosane qui est un biopolymère naturelle, comme on a cité certains procédés d'immobilisation du catalyseur TiO_2 sur ce biopolymère.

Et enfin, ce travail est clôturé par une conclusion reportant les points essentiels de ce modeste travail.

Chapitre I
Les antibiotiques

I.1 Les antibiotiques dans l'environnement

I.1.1 Historique

L'histoire des antibiotiques est vieille de seulement soixante-dix ans au regard du premier succès mondial de la pénicilline.

Les différents travaux commencent tout d'abord par la thèse du Dr Duchesne (médecin militaire) en 1887 qui met en évidence une concurrence biologique entre des moisissures et des bactéries [5]. Puis le 3 septembre 1928 le docteur Alexander Fleming (bactériologiste) de retour de vacances s'aperçut que certaines de ses cultures bactériennes dans des boîtes de Pétri avaient été contaminées par des colonies de moisissure d'un blanc verdâtre. Il s'agissait de souches d'un champignon microscopique, le *Penicillium notatum*. Fleming s'aperçut qu'autour des colonies de moisissure, le staphylocoque qu'il cultivait ne s'était pas développé. Il émit l'hypothèse qu'une substance sécrétée par le champignon était responsable de ce phénomène et lui donna le nom de pénicilline [6]. En 1939, le Dr Chain (chimiste) et le Dr Florey (clinicien) s'associent pour former le groupe d'Oxford afin de reprendre les travaux du Dr Fleming. Ils arrivent à fabriquer la pénicilline à échelle industrielle à partir de septembre 1943. Plus d'une centaine de molécules antibiotiques ont ainsi été commercialisées. Sauf que, les bactéries ne se sont pas laissées faire : elles ont su développer des mécanismes de résistance et c'était la fin du remède miracle [5].

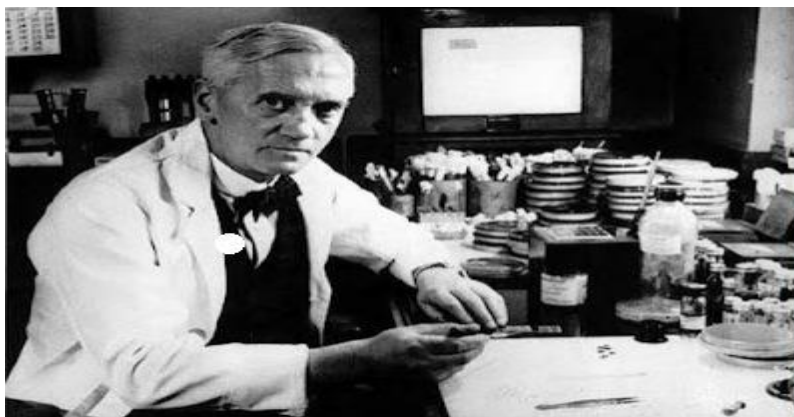


Figure I.1 Alexander Fleming (1881-1955), découvreur de la pénicilline, dans son laboratoire [6].

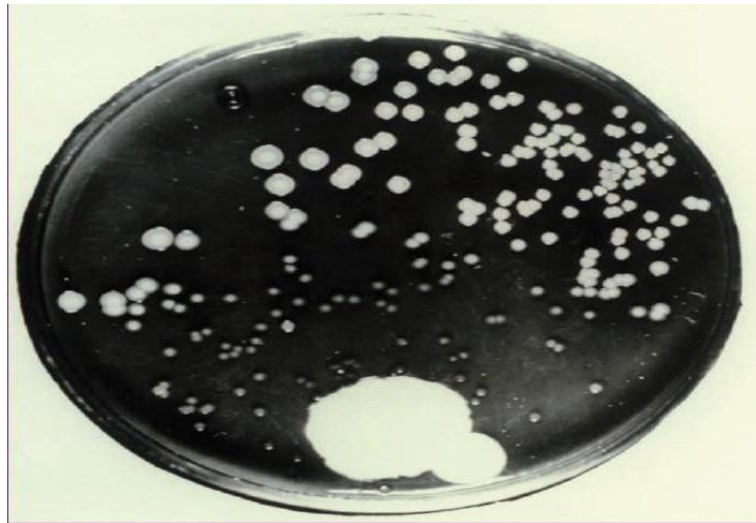


Figure I.2 Photographie de la plaque de culture originale du champignon penicillium notatum faite par Sir Alexander Fleming [6].

I.1.2 Définition

Un antibiotique est une substance strictement antibactérienne d'origine naturelle si elle est extraite d'organismes vivants. Elle peut aussi être obtenue par synthèse chimique totale ou partielle. Un antibiotique possède la capacité de tuer les bactéries (effet bactéricide) ou d'inhiber leur multiplication (effet bactériostatique). Pour qu'il soit actif, un antibiotique doit pénétrer dans la bactérie, sans être détruit ni être modifié, se fixer sur une cible et perturber la physiologie bactérienne [7 ,8 ,9].

I.1.3 Classification des antibiotiques

Les antibiotiques peuvent être classés selon plusieurs critères : l'origine, la nature chimique, le spectre d'activité et le mécanisme d'action. Selon leur mode d'action, les antibiotiques sont classés en 5 groupes [10].

Tableau I.1 : Principaux modes d'action des grandes familles d'antibactériens [11] :

Mode d'action	Familles d'antibiotiques impliquées
Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne.	β -lactamines, glycopeptides (vancomycine) et polypeptides (bacitracine)
Inhibition de la synthèse ou du fonctionnement de la membrane plasmique.	Polymyxines
Inhibition de la synthèse protéique.	Aminosides, tétracyclines, macrolides et lincosamides
Inhibition de la synthèse des acides nucléiques.	Quinolones et certains ansamycines
Inhibition du métabolisme intermédiaire (acide folique, impliqué dans la synthèse des nucléotides).	Sulfamides, triméthoprim

I.1.4 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement

Il existe trois principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement :

Usines de fabrication : les déchets pharmaceutiques sont tout d'abord conduits vers des stations d'épurations (STEP). Les pollutions industrielles peuvent être liées à des procédures de purification ou bien des chutes d'emballage ou lors du transport ou encore les rejets des déchets de stockage [12].

Usage et excrétion humains : les médicaments consommés, métabolisés et excrétés par l'homme, et les non utilisés et périmés via les éviers et les toilettes sont rejetés dans les eaux usées domestiques. Ces eaux usées rejoignent la station d'épuration (STEP) via un réseau d'assainissement [13].

Les STEP peuvent, également, recueillir les rejets hospitaliers et industriels des usines de fabrication pharmaceutique. Cependant, les STEP n'étant pas conçues pour le traitement optimal de ces résidus de médicaments, ils sont finalement déversés dans les eaux superficielles [13].

Usage vétérinaire : comme chez les hommes, les médicaments vétérinaires sont métabolisés et excrétés par les animaux et introduits dans l'environnement directement par

traitement des animaux et par leurs déjections ou indirectement par épandage de fumier et de lisier. Ils se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques via le ruissellement et l'infiltration des eaux dans les sols.

Les proportions de substances pharmaceutiques provenant de l'usage vétérinaire rejetées dans l'environnement restent inconnues [14].

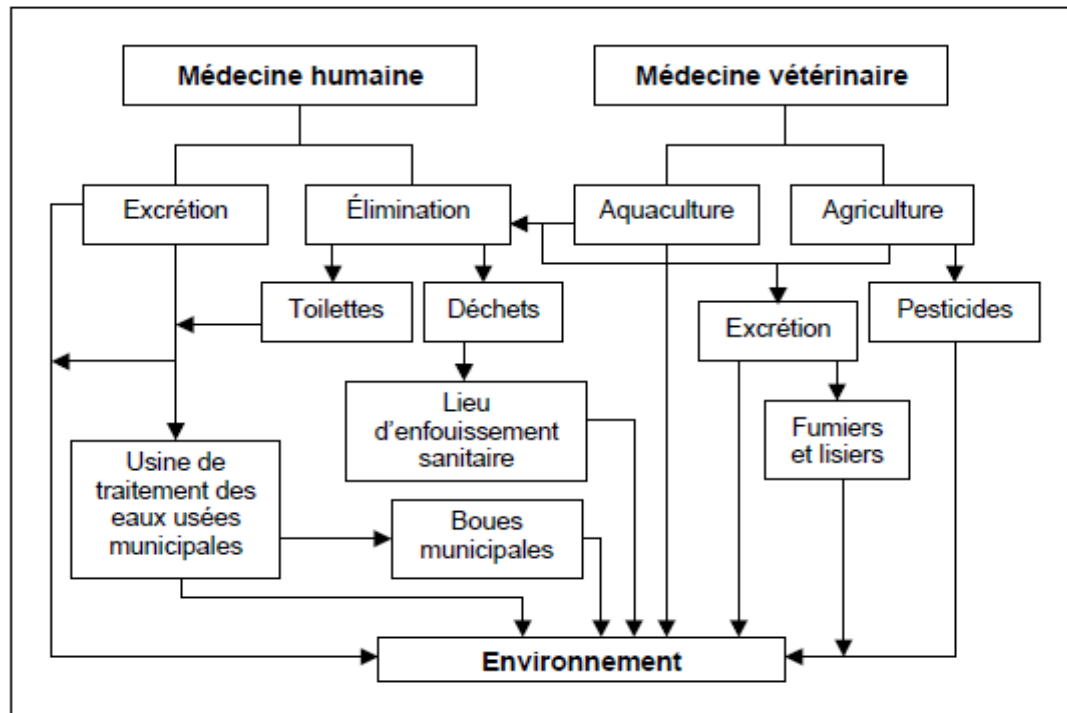


Figure I.3 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement [15]

I.1.5 Concentration des antibiotiques dans l'environnement

Les différentes matrices environnementales peuvent être contaminées par des antibiotiques.

Les concentrations relevées lors d'études réalisées dans divers pays européens, américains et asiatiques, sont présentées dans le tableau ci-dessous [12] :

Tableau I.2 Concentration de quelques antibiotiques dans les eaux [12]

Concentration (ng/L)									
localisation	Amérique			Europe			Asie		
	Eau de surface		Eau-sou terrine	Eau de surface		Eau-sou terrine	Eau de surface		Eau-sou terrine
	STEP	Rivière, canal		STEP	Rivière, canal		STEP	Rivière, canal	
	New Mexico Balkan	New Jersey, Canada		Espagne, Italie	Espagne		Corée, Taïwan	Taïwan, Chine, Vietnam	
Antibiotique									
Ciprofloxacine	--	77	2.8	499	ND	--	2050	40	143
Sulfaméthoxazole	310	170	58	185	33	38	397	4330	248
Spyramycine	--	--	--	--	--	--	--	160	--
Roxythromycine	1500	--	--	--	--	--	--	70	--
Oxytétracycline	--	--	--	--	--	7	--	7	--
Tétracycline	--	--	--	--	--	85	--	167	--
Chlortétracycline	--	--	--	--	--	--	1302	40	5
Sulfaméthazine	--	--	--	--	--	--	--	--	360
Carbamazépine	1810	--	110	--	113	--	11500	--	--

Pour les eaux de surface, le domaine de concentration détectée est plutôt dans l'intervalle du 1 à 10 ng/L mais les valeurs peuvent atteindre plusieurs µg/L.

Pour les eaux souterraines, il existe peu d'articles concernant l'occurrence des résidus pharmaceutiques. En effet, ce type de ressources en eau est censé, être peu impacté par les contaminants.

I.1.6 Impact des antibiotiques sur l'environnement

Le développement et la persistance de bactéries multi-résistantes posent des défis croissants à la santé publique. L'utilisation d'antibiotiques en médecine humaine a influencé les bactéries résistantes aux antibiotiques ; l'utilisation d'antibiotiques dans l'agriculture animale a également contribué à ce problème critique.

Il existe un potentiel important de médicaments en tant que polluants environnementaux pour créer de nouveaux foyers de résistance qui, étant donné les preuves de transferts génétiques entre espèces, pourraient accélérer le développement de la résistance dans de nombreux organismes pathogènes. Si de nouvelles formes de résistance commencent à apparaître, non seulement à la suite de traitements humains et d'hospitalisations, mais aussi à la suite de transferts entre espèces à partir de l'environnement, l'inefficacité croissante des formes actuelles de traitement et de grandes épidémies est possible [16].

I.2 la tétracycline

I.2.1 Définition

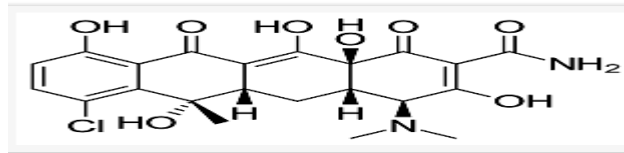
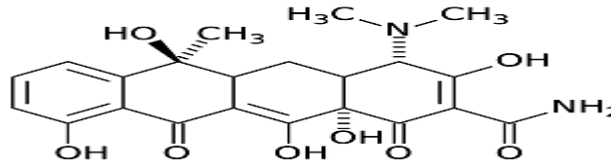
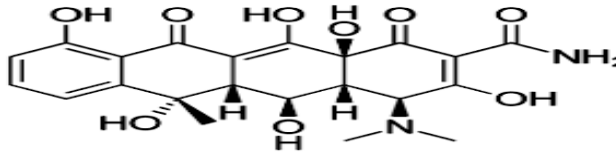
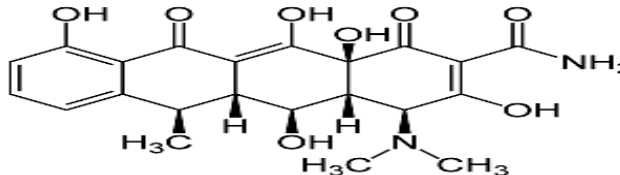
Les tétracyclines introduites pour la première fois en 1948, sont des antibiotiques bactériostatiques de la classe des cyclines. Les tétracyclines sont produites par une bactérie du genre streptomyces. Elles sont capables de pénétrer à l'intérieur des cellules eucaryotes où elles inhibent la traduction des protéines en se liant de manière réversible à la sous-unité 30S du ribosome. Leur biodisponibilité est très bonne et leur pénétration tissulaire excellente [17, 18].

Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires.

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [13, 17].

I.2.2 Classification de la tétracycline

La famille des tétracyclines contient 4 molécules d'antibiotiques principales : la chlorotétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC) [17,19].

Chlorotétracycline**Tétracycline****Oxytétracycline****Doxycycline****I.2.3 Mode d'action**

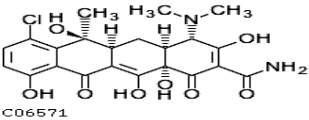
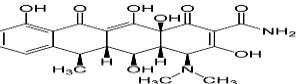
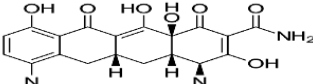
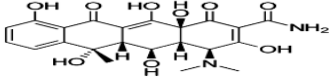
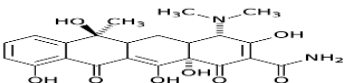
Il est bien établi que les tétracyclines inhibent la synthèse protéique en se fixant sur la structure cible, un site localisé sur la sous-unité 30S des ribosomes pour lequel elles présentent une grande affinité. Elles agissent en empêchant l'association l' aminoacyl-ARNt avec le ribosome bactérien.

Les tétracyclines sont des agents à large spectre, couvrant des bactéries à Gram-positive et d'autres à Gram-négative, tels que les atypiques Chlamydiae, les mycoplasmes, les rickettsies, les parasites et les protozoaires [19,20].

I.2.4 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines

Les tétracyclines sont très utilisées dans la médecine vétérinaire. Les variations structurales apparemment minimales sont capables de modifier les propriétés physico-chimiques [12,21].

Tableau I.3 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines [12, 21]

Composé	Structure chimique	Kp	Solubilité dans l'eau (mg/L)	pKa
Chlortétracycline	 C06571	--	630 (25°C)	pKa ₁ = 3.30 pKa ₂ = 7.44 pKa ₃ = 9.27
Doxycycline		0.63	630 (25°C)	pKa ₁ = 3.50 pKa ₂ = 7.70 pKa ₃ = 9.50
Minocycline		39.4	25000 (25°C)	pKa ₁ = 2.81 pKa ₂ = 5.00 pKa ₃ = 7.80
Oxytétracycline		0.11	313 (25°C)	pKa ₁ = 3.27 pKa ₂ = 7.32 pKa ₃ = 9.11
Tétracycline		0.105	231 (25°C)	pKa ₁ = 3.30 pKa ₂ = 7.68 pKa ₃ = 9.30

Kp : le coefficient de partage (système chloroforme/eau)

I.2.5 Concentration de la tétracycline dans l'environnement

Les tétracyclines sont la troisième famille d'antibiotique la plus utilisée, mais elles provoquent également une grave pollution. Dans les effluents agricoles les tétracyclines sont fréquemment détectées dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols et les sédiments. Le tableau ci-dessous présente les concentrations moyennes en tétracycline couramment détectées dans l'environnement [22, 23].

Tableau I.4 Concentration en tétracyclines dans le milieu environnemental [23].

Antibiotique	Concentration moyenne	Matrice	Pays
Chlortétracycline	0.15 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Etats-Unis
	0.42 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux naturelles	Etats-Unis
	Jusqu'à 0.69 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Royaume-Uni
	0.9 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eau	Royaume-Uni
	4.6 – 7.3 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	Sol (0 – 30cm)	Allemagne du Nord
	41.8 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	Sol	Royaume-Uni
	Jusqu'à 46 (mg/kg)	Fumier de porc	L'Autriche
Oxytétracycline	0.07 à 1.34 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Etats-Unis
	0.34 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux naturelles	Etats-Unis
	Jusqu'à 0.34 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Royaume-Uni
	0.5 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eau	Royaume-Uni
	71.7 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Ruissellement	Angleterre
	8.6 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	Sol	Royaume-Uni
	27 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	Sol	Allemagne du Nord
	Jusqu'à 29 (mg/kg)	Fumier de porc	L'Autriche
Tétracycline	0.11 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux naturelles	Etats-Unis
	Jusqu'à 0.11 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Royaume-Uni
	0.1 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eau	Royaume-Uni
	1.2 à 4.2 ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Eaux de surfaces	Allemagne

I.3 Procédés d'élimination des résidus pharmaceutiques dans les eaux

I.3.1 Les procédés classiques

I.3.1.1 procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des déchets pharmaceutiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. Deux voies sont possibles pour réaliser la transformation des composés organiques: la voie aérobie si l'oxygène de l'air est associée et la voie anaérobie si la dégradation s'effectue à l'abri de l'air (en milieu réducteur) [24, 25].

I.3.1.2 procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [26].

I.3.1.3 Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer la matière organique en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé est l'incinération, procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [24 ,25 ,26].

Tableau I.5 Comparaison des différents procédés classiques de dépollution [24, 25, 26].

Procédé	Biologique	Physico-chimique	Incineration
Avantages	Approprié pour les Polluants insolubles	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO	- Efficacité de Traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
Inconvénients	- Grandes quantités de boues biologiques générées - Besoins Energétiques importants - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important	- Formation de boues pré et post traitements nécessaires. - Ajouts de produits Chimiques nécessaires. - Produits d'oxydation inconnus.	Coût de traitement Très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération

I.3.2 les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés basés sur la génération d'espèces radicalaires très oxydantes (par exemple les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$)) pour dégrader les polluants organiques biodégradables ou non. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\bullet\text{OH}$. Les radicaux libres $\text{HO}_2\bullet$ et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont également utilisés dans les procédés de dégradation mais, ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles [27].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [26] :

- N'induisant pas de polluants secondaires.
- Non toxiques.
- Non corrosifs pour les équipements.
- Les plus rentables possibles.
- Relativement simples à manipuler.

I.3.3 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

I.3.3.1 Description et caractéristiques de $\bullet\text{OH}$

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\bullet\text{OH} / \text{O}^{\bullet-}$. Il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\bullet\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [28].

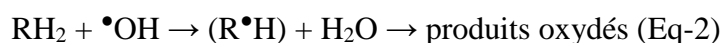
I.3.3.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (Eq-1) et (Eq-2) ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1^{er} cas : addition du radical $\bullet\text{OH}$ sur le composé organique R



2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation).

En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La

réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. $\bullet\text{HO}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{O}$, etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [29].

I.3.4 Principaux procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. La figure II.6.2.2 présente une classification facile des POA en distinguant les procédés photochimiques et les procédés non photochimiques [30].

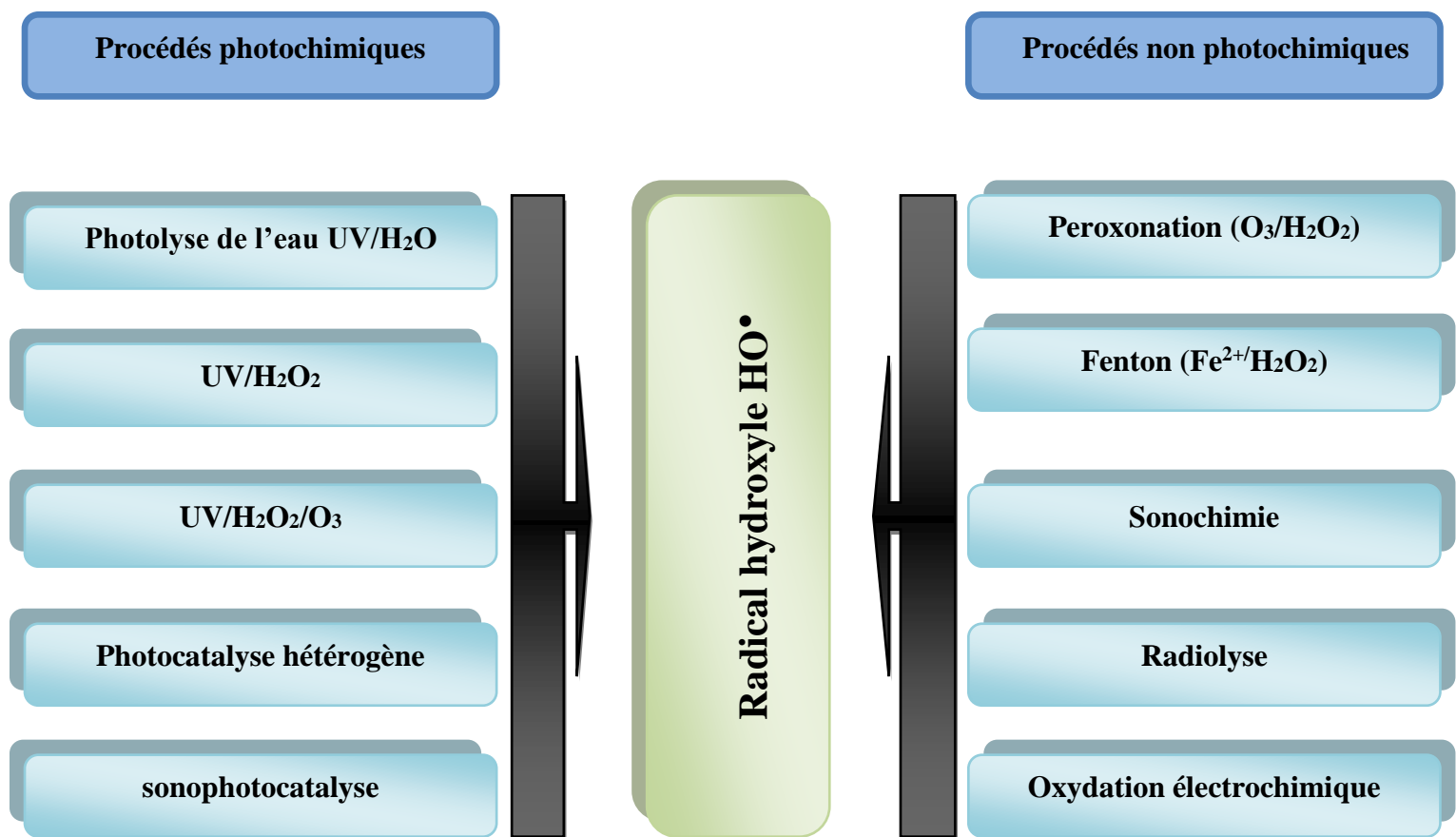


Figure I.4 Les principaux procédés d'oxydation avancée

Dans cette recherche on s'intéresse à la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

I.3.5 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des Procédés d'oxydations avancées (POA) apparaît comme une technique viable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de

polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ($\lambda < 400$ nm) permet la génération de radicaux libres $\bullet\text{OH}$ à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader. La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique [31].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS . Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [32].

I.3.5.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique la photo-éxcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d'une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide. Le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes indépendantes [23,34].

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur ;

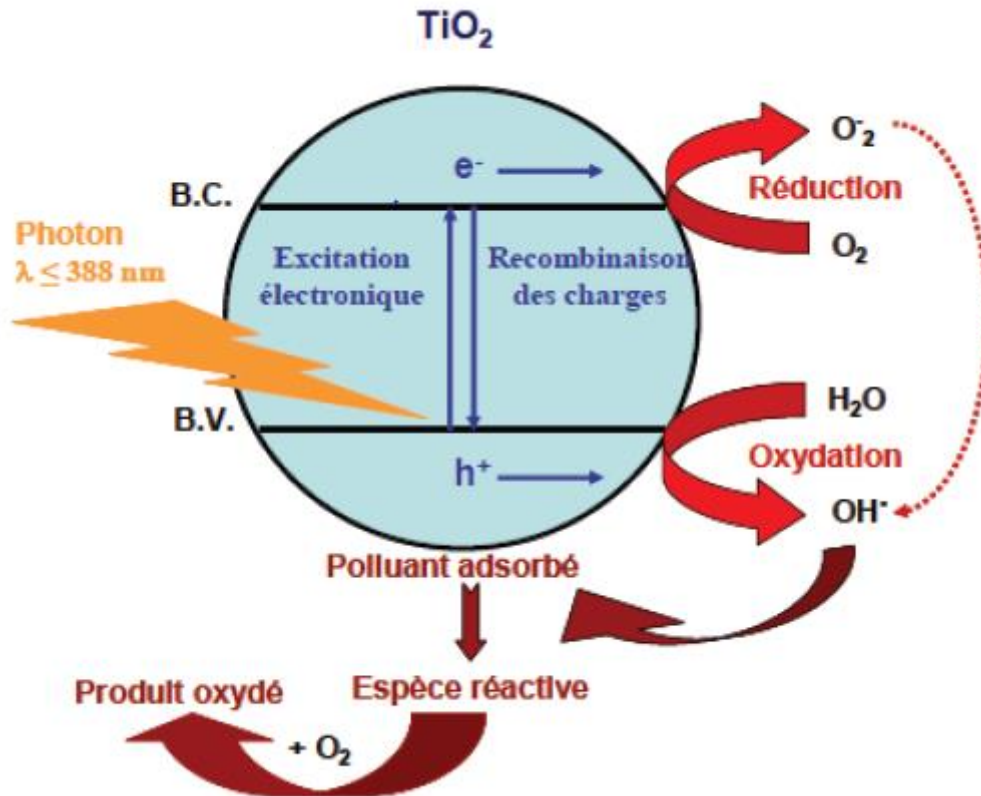


Figure I.5 Processus photocatalytique excitation d'une particule de semi-conducteur [35]

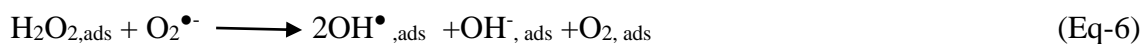
Lors de l'excitation du TiO_2 , un électron passe alors de la **bande de valence** (B.V.) à la **bande de conduction** (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif (h^+), et un site de réduction : un électron (e^-). Ce qui peut s'écrire dans ce cas [35] :



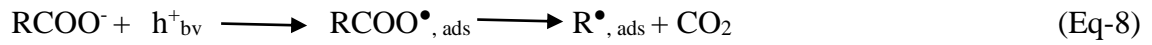
Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [36] :



En présence de protons adsorbés, l'anion superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) puis de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle (OH^{\bullet}) sous l'action des radiations ou par réactions avec $\text{O}_2^{\bullet-}$ [37] :



Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques :



A leur tour, les espèces générées (OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation [36].

Chapitre II

Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1.1 La définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est l'une des méthodes d'oxydation avancée les plus prometteuses. Comme tout processus hétérogène, la photocatalyse s'effectue en plusieurs étapes commençant par le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du photocatalyseur où elles s'adsorbent. Une fois, les molécules réactives adsorbées, la réaction photocatalytique s'effectue pour produire à la fin des produits qui se désorbent de la surface du photocatalyseur [38].

Le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo réaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou par réaction Photo activée [34].

II.1.2 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration en catalyseur est déterminée surtout pour les systèmes à catalyseur en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution de rayonnement. Il existe un optimum pour chaque cas [39].

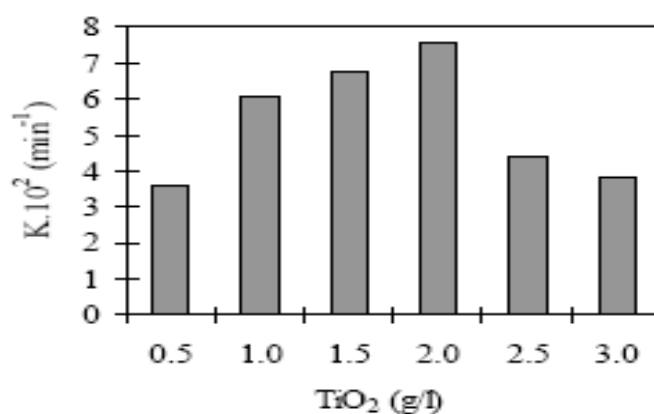


Figure II.1 Exemple d'influence de la [TiO₂] sur la cinétique de dégradation d'un polluant (Yellow Cibacron (YC)) à pH neutre [39]

II.1.3 Influence de débit

Les débits d'eau à traiter sont importants. Il est clair qu'à de tels débits, la surface active offerte par le réacteur doit compenser les temps de passage très courts dans celui-ci.

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Atheba., (2009) [34] propose que trois conditions soit réunies pour qu'un réacteur photocatalytique soit efficace:

- une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;
- une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;
- l'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

A partir de ces différents paramètres, il est possible d'élaborer de multiples réacteurs de géométrie et spécificités différentes. La nature et la structure du photocatalyseur sont une caractéristique importante dans un système de dépollution d'eau sous une lumière solaire ou artificielle [34].

II.1.4 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photo active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique [34].

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1.7 Influence du flux lumineux

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur. La figure (II.3) montre que l'expression de la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière (I) d'excitation. En effet à faibles valeurs de (I) la loi est linéaire alors qu'à moyennes valeurs, r est fonction de $I^{0.5}$. Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de (I) [39].

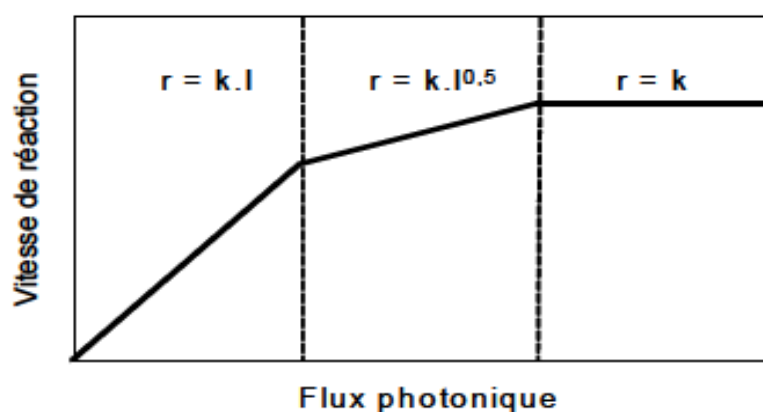


Figure II.3 Influence du flux photonique sur la cinétique Photodégradation

II.1.8 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [34].

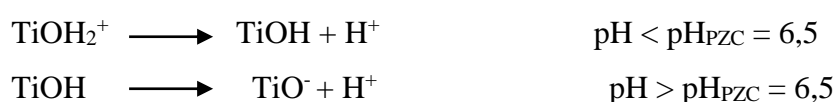
II.1.9 Influence de pH

Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement des processus photocatalytique. En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe [41].

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé [42]. si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , alors qu'en milieu basique, la surface du photo-catalyseur est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations, et l'inverse, pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , alors qu'en milieu acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique, comme le montrent les équilibres suivants [43] :



Il est possible d'établir ainsi le diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH.

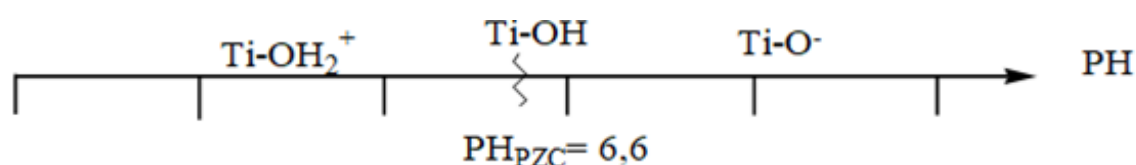


Figure II.4 Diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH

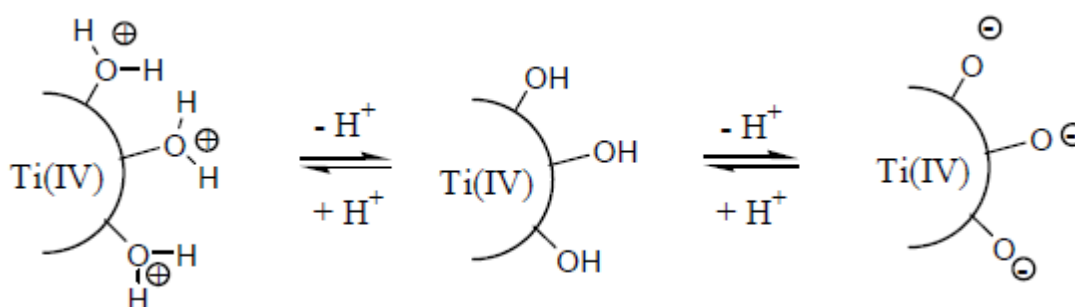


Figure II.5 Charge de surface de TiO_2 en fonction du pH.

II.1.10 Influence de la concentration initiale du réactif

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir- Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [44].

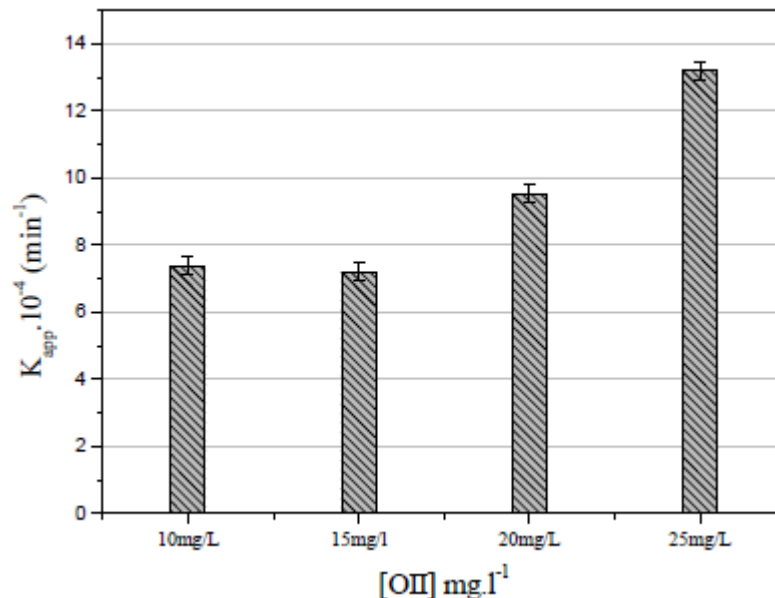


Figure II.6 Effet de la concentration initiale en Orange II sur la constante apparente de dégradation de l'OII avec $UV_a=25 \text{ W.m}^{-2}$, pH neutre et $d=33 \text{ ml.min}^{-1}$

II.2 La modélisation de la réaction catalytique hétérogène

II.2.1 Le phénomène d'adsorption-désorption et la thermodynamique

II.2.1.1 La physisorption

Un ensemble de molécules du catalyseur peuvent interagir avec une molécule gazeuse par la création de liaisons de type Van der Waals. Les forces de Van der Waals sont de trois types :

- Keesom (interaction dipôle permanent- dipôle permanent)
- Debye (interaction dipôle permanent- dipôle induit)
- London (interaction dipôle induit- dipôle induit)

La molécule libre gazeuse va se stabiliser à une certaine distance de la surface du solide, là où son énergie potentielle sera minimum. La molécule est alors dite physisorbée, les orbitales électroniques externes de la molécule en phase gazeuse et de l'atome du catalyseur ne s'interpénètrent pas, il n'y a donc pas de liaison chimique. Si la molécule possède

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

suffisamment d'énergie, elle pourra retourner en phase gazeuse. La molécule gazeuse garde son intégrité physique au cours de ce phénomène.

En considérant la surface du catalyseur comme uniforme en termes d'interaction avec les molécules gazeuses, il est donc possible de recouvrir l'ensemble de la surface développée du catalyseur par une monocouche de molécules physiquement adsorbées. Le taux de recouvrement θ est défini comme le rapport du nombre de molécules adsorbées q sur le nombre de molécules d'une monocouche q_m , soit :

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (\text{Eq-1})$$

Le taux de recouvrement peut alors dépasser l'unité puisque des multicouches peuvent être constituées [45].

II.2.1.2 La chimisorption

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface comme c'est par exemple le cas pour le dioxyde de titane ou le charbon actif. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et d'établir la liaison covalente adsorbant/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur.

Les principales autres caractéristiques rencontrées dans le phénomène de chimisorption sont :

1. réaction irréversible, possédant une chaleur d'adsorption élevée, de l'ordre des énergies des liaisons chimiques,
2. l'équilibre s'établit lentement et dépend de la température. Quand celle-ci augmente l'équilibre est atteint plus rapidement,
3. les molécules adsorbées sont localisées sur la surface : l'adsorbât n'est plus libre de migrer [46].

D'un point de vue thermodynamique, les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques.

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.2.1.3 L'aspect thermodynamique de l'adsorption

Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption n'implique que l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) soit $\Delta G < 0$. Par ailleurs, lors de l'adsorption la variation d'entropie de la molécule ΔS , est nécessairement < 0 puisqu'un composé à l'état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse. L'entropie de l'adsorbant (le solide) restant constante, l'entropie du système adsorbât-adsorbant est $\Delta S_T < 0$. Cela implique donc que la variation d'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption $\Delta H_{ads} = \Delta G + T.\Delta S_T < 0$, c'est-à-dire que le phénomène est exothermique [45].

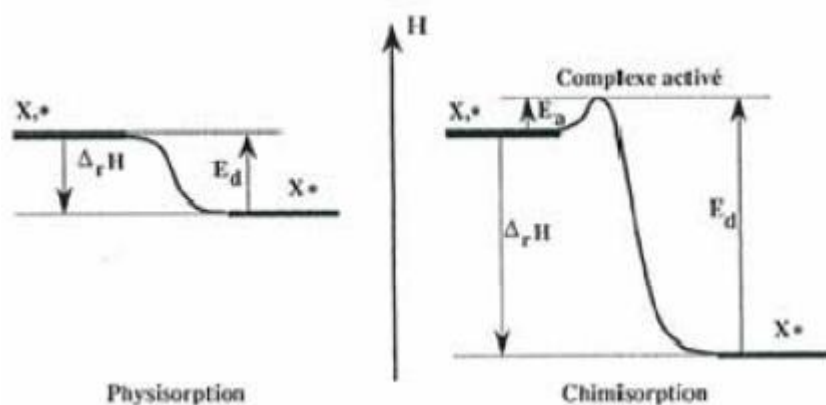


Figure II.7 Diagrammes enthalpiques des processus de physisorption et de chimisorption [46]

II.2.1.4 Isotherme d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [40].

II.2.1.4.a Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par :

$$q_e = q_{max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e) \quad (\text{Eq-2})$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$1/q_e = 1/q_{max} + (1/q_{max} \cdot K_L) \cdot 1/C_e \quad (\text{Eq-3})$$

Avec,

- q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : le taux maximum d'adsorbât par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface,

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

- K_L ($L \cdot mg^{-1}$) : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption [40].

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_{max} et K_L qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K_L est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_{max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface [47].

II.2.1.4.b Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante [48] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq-4})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (\text{Eq-5})$$

II.2.2 La cinétique de catalyse hétérogène :

Le processus d'oxydation photocatalytique est un mécanisme complexe et il est difficile de déterminer les cinétiques de réaction à partir des étapes élémentaires. La vitesse de la réaction photocatalytique dépend en grande partie de l'irradiation et des propriétés du photocatalyseur. Une variété de modèles a été développée pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique. Toutefois, le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (LH) est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants [49].

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) se base sur la supposition qu'uniquement deux mécanismes sont à prendre en considération. Le premier se rapporte à l'adsorption d'une molécule organique A issue d'une phase fluide sur l'adsorbant comme le montre l'équation suivante :



Par la suite, une fois les conditions réunies, la molécule adsorbée réagit pour donner des sous-produits et produits d'oxydation non-adsorbés tels que des intermédiaires, du CO₂ et de l'eau :



En considérant que la vitesse d'adsorption est relativement importante vis-à-vis de la réaction de dégradation alors cinétiquement déterminante, il convient de considérer que l'équation (Eq-6) soit à l'équilibre [50]:

$$r_1 = r_{-1} \quad (\text{Eq-8})$$

$$k_1 \cdot C_A \cdot \theta^* = k_{-1} \cdot \theta_A \quad (\text{Eq-9})$$

Où :

- k_1 , la constante cinétique d'adsorption (min^{-1}) ;
- k_{-1} , la constante cinétique de désorption ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;
- C_A , la concentration en molécule de A au sein de la solution (mole.L^{-1}) ;
- θ_A , la fraction de sites occupés par la molécule A;
- θ^* , la fraction de sites vides;

Or $\theta_A + \theta^* = 1$, ce qui donne :

$$K_{\text{ads}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta_A}{\theta^* \cdot C_A} = \frac{\theta_A}{(1-\theta_A) \cdot C_A} \quad (\text{Eq-9})$$

$$\theta_A = \frac{K_{\text{ads}} \cdot C_A}{1 + K_{\text{ads}} \cdot C_A} \quad (\text{Eq-10})$$

Avec :

- K_{ads} , la constante d'équilibre d'adsorption (L.mole^{-1}).

Du côté de la réaction relative à la photodégradation, la cinétique peut s'exprimer comme suit :

$$r = k_{LH} \cdot \theta_A \quad (\text{Eq-11})$$

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

$$r = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (\text{Eq-12})$$

Avec :

- r , la vitesse de dégradation de la molécule A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

- k_{LH} , la constante cinétique apparente de dégradation ($\text{mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Où encore :

$$r = \frac{k_{obs} \cdot K_L \cdot C_A}{1 + K_L \cdot C_A} \quad (\text{Eq-13})$$

Avec:

$$k_{obs} = k_{LH} \quad (\text{Eq-14})$$

$$K_L = K_{ads} \quad (\text{Eq-15})$$

De plus, s'il s'avère que des sous-produits de dégradation persistent et peuvent s'adsorber (adsorption considérée à l'équilibre), ceux-ci doivent être pris en compte :

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C_A}{1 + \sum_i K_i \cdot C_i + K_{ads} \cdot C_A} \quad (\text{Eq-16})$$

Où :

- C_i , représentation la concentration en l'élément i ($\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

- K_i , la constante d'équilibre d'adsorption (de Langmuir) pour le composé i ($\text{L} \cdot \text{mole}^{-1}$).

II.3 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

II.3.1 Les avantages

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [34] :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie

II.3.2 Les inconvénients

Les avantages de la photocatalyse sont entravés par quelques inconvénients majeurs. Comme indiqué précédemment, le photocatalyseur est seulement activé par irradiation UV, ce qui limite l'efficacité de cette technologie dans le visible et pour les applications intérieures. La recombinaison de charges photogénérées entre le moment de leur formation et leur diffusion à la surface du semi-conducteur, peut également diminuer l'efficacité du processus.

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

Pour remédier à ces problèmes et augmenter l'activité photocatalytique, de nombreux travaux visent à modifier les propriétés électroniques et optiques d'oxydes photocatalyseurs par l'incorporation d'éléments dopants dans leur matrice [51].

II.4 Le catalyseur TiO₂

II.4.1 Historique

Découvert en 1791 par William Gregor, le dioxyde de titane TiO₂ est présent comme composant de l'ilménite de formule Fe²⁺ - TiO₃. C'est en 1910 que le chimiste américain Hunter met au point une méthode de production du TiO₂ pur mais c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photoactivité liée au TiO₂ a été observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil.

En 1972, Fujishima et Honda découvrirent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ et sous éclairage ultraviolet, ce qui a ouvert la porte à une multitude d'applications du TiO₂ faisant appel à ses propriétés photocatalytiques. A partir de là, le TiO₂ n'a cessé d'être étudié et employé dans diverses applications, entre autres: la photocatalyse, la production d'hydrogène, les dispositifs photovoltaïques, les détecteurs de gaz etc...[52].

II.4.2 Définition

Le titane est un métal, corps simple réduit, son oxyde habituel est le dioxyde de titane de formule chimique TiO₂, appartenant à la famille des oxydes métalliques de transition. C'est un produit réfractaire ayant une température de fusion de 1892 °C sous oxygène et de 1843 °C sous air. TiO₂ est inodore, incombustible, non toxique qu'on se procure à faible coût. Il possède un indice de réfraction élevé et est insensible à la lumière visible en raison de sa large bande interdite 3,2 eV à la température ambiante, ce qui ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet [52].

II.4.3 Domaines d'applications

Le dioxyde de titane est largement employé dans un large champ d'applications.

Industriellement, il est utilisé comme additif dans les produits alimentaires, comme adjuvant pharmaceutique, dans les pommades et les dentifrices. Le TiO₂ pouvant absorber la lumière UV, il est aussi utilisé dans les crèmes solaires. Jusqu'à récemment, il n'y avait que peu de publications sur la toxicité du TiO₂. En 2008, une étude épidémiologique portant sur plus de 20 000 travailleurs dans l'industrie de la fabrication du dioxyde de titane en Amérique

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

du Nord et en Europe n'indiquait aucune association avec un risque accru de cancer ou d'autres effets nocifs sur les poumons.

Le TiO_2 est utilisé aussi dans le domaine des pigments et des peintures, en raison de sa luminosité, son opacité élevée et son très fort indice de réfraction. Afin d'obtenir les meilleures performances optiques, la taille des particules de TiO_2 pour cette application est idéalement la moitié de la longueur d'onde de la lumière à dispersée, soit entre 200 et 350 nm.

Le TiO_2 peut être utilisé dans la dissociation de l'eau, « water splitting », pour le dihydrogène. En 1972, Fujishima et Honda [39] ont découvert le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 (rutile) monocristalline et sous éclairage ultraviolet. Le principe est identifié à celui de la photocatalyse sauf que, dans ce cas, les paires électron-trou photogénérées sont utilisées pour décomposer l'eau:



Le dispositif comporte souvent deux électrodes : une électrode de TiO_2 et une de platine (Pt). Cette décomposition s'effectue normalement en présence d'acide ou d'alcool.

A la suite de la découverte du phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau, de nombreuses études photo-physiques ont été effectuées sur le TiO_2 . La photocatalyse s'impose ici progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau par photo-minéralisation des polluants organiques et biologiques tels que les pesticides, les colorants, les détergents ou les antibiotiques. Plus récemment, la photocatalyse a été appliquée à la purification et la désodorisation de l'air. La gamme de polluants dégradés est large, en particulier les composés organiques volatils (COV) majoritairement responsables des mauvaises odeurs. D'autres applications en photocatalyse ont été découvertes telles que la photo-stérilisation ou la photo-désinfection par destruction des microorganismes (bactéries et virus) [39].

II.4.4 TiO_2 en suspension ou supporté

La photocatalyse hétérogène appliquée au traitement des eaux usées peut se faire en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté. Seulement, son utilisation sous forme de poudre pose des problèmes d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique ainsi que la nécessité d'utilisation d'une microfiltration coûteuse en vue de sa séparation des eaux traitées. Une des solutions à ce problème consiste à immobiliser le photocatalyseur sur un support inerte. C'est ainsi plusieurs supports sont proposés dans la littérature pour un seul but est le maintien du catalyseur dans le réacteur. Ainsi, la gamme et la nature des média

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

supports développées s'étalent sur une gamme très large et vont des fibres de verres, à des supports basés sur l'utilisation de l'alumine, l'acier inoxydable jusqu'aux polymères.

Plusieurs techniques ont été employé pour l'élaboration de matériaux à base de TiO_2 supporté : méthode sol-gel, immobilisation par dépôt, spray pyrolysis, pyrosol, technique CVD (chemical Vapour Deposition)[50] ou CVI (Chemical Vapour Infiltration). Dans ce qui suit, on va définir quelques unes de ces méthodes [53].

II.4.4.1 Immobilisation par dépôt

La méthode la plus simple pour immobiliser le TiO_2 consiste à mettre le support en contact avec une suspension aqueuse de TiO_2 préparé par thermohydrolyse ou par réacteur à flamme puis de le sécher et de le calciner à des températures comprises entre 343 et 873 K. Les supports employés sont divers : céramique, monolithes en cordiérite en forme de nids d'abeilles, fibres de verre, fibres optiques, verre, métaux, polymères, etc. le TiO_2 pulvérulent le plus couramment utilisé dans les études laboratoire est le TiO_2 Degussa (P25) qui possède une bonne activité [54]

II.4.4.2 Méthode sol-gel

Ce procédé consiste à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent habituels des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très soluble dans les solvants habituels. Leurs taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques [54].

Tableau II.1 Liste des travaux effectués sur l'immobilisation du TiO_2 [55]

Système photocatalytique TiO_2	Polluants (concentration)	Source d'éclairage	Performance photocatalytique (%)
Nanoparticules de TiO_2 et d'Ag immobilisées sur du polypropylène non-tissé	C.I. Acid Orange 7 (10 ppm)	Lumière UV	60%
TiO_2 immobilisé sur du carbone Manihot	Indigo Carmine (8 ppm)	Lumière UV	100%
TiO_2 immobilisé sur du coton comme gabarit	Phénol (14 ppm)	Lumière visible	92%

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

TiO ₂ dopé à l'azote immobilisé sur des sphères de verre	Bleu de méthylène (MB) et Eriochrome Noir-T (EBT) (10 ppm)	Lumière UV	52% (pour MB) et 41% (pour EBT)
TiO ₂ immobilisé sur un substrat de type maille	Formaldéhyde gazeux Et Benzène (6 ppm)	Lumière UV	~99%

II.4.4.3 Immobilisation de TiO₂ sur substrat organique

Les études menées sur l'immobilisation de composés inorganiques sur des supports organiques ont considérablement augmenté ces dernières années, principalement par le développement de composites hybrides, couramment préparé avec des protéines, de l'amidon, des gommes et des polymères essentiellement le chitosane en combinaison avec ZnO, Ag, CuO, et nanoparticules de TiO₂. Selon Miyazaki et al [56], les méthodes les plus courantes pour la préparation de ces composites hybrides organiques-inorganiques sont : par agitation mécanique (figure II.8.a), qui est réalisée par un simple métal piégé sur une matrice polymère (peut inclure des interactions chimiques entre Composants) où les propriétés technologiques sont liées au rapport de mélange du polymère et de l'oxyde métallique; procédé de revêtement (figure II.8.b), où l'oxyde métallique est déposé à la surface polymère par dépôt électrochimique et / ou physique; et la méthode nanocomposite (figure II.8.c), où le polymère et l'oxyde métallique sont liés chimiquement. Néanmoins, l'oxyde métallique peut agir comme agent de réticulation, renforçant les propriétés mécaniques de la solution polymérique et / ou filmogène [57].

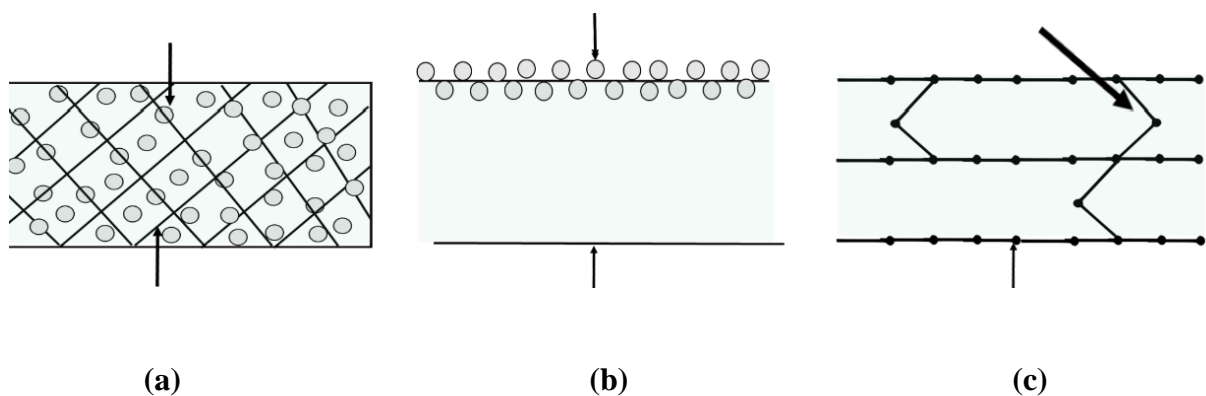


Figure II.8 représentation schématique d'une préparation composite hybride : (a) agitation mécanique, (b) enrobage surface, et (c) nanocomposite

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

TiO₂ peut être incorporé à différentes matrices organiques telles que les amidons de maïs et de pomme de terre, la carboxyméthylcellulose, le sésame les protéines de lactosérum, le gluten de blé, la cellulose, l'acide polylactique, le xanthane et le gellane Gims, et le chitosane (seul ou en combinaison), à partir de composites hybrides ayant des applications industrielles potentielles, comme indiqué dans le tableau (II.2) [57].

Tableau II.2 Application de certains polymères et protéines fonctionnalisés avec des nanoparticules TiO₂ [57]

Matériel	Application
<ul style="list-style-type: none"> • Fécule de maïs • Carboxyméthylcellulose contenant extrait de miswak • Extrait de protéine de sésame • Extrait de protéine/PVA • Chitosan /fécule de pomme de terre • Chitosan/amidon • Cellulose • Bi2WO6-TiO₂ /fécule de maïs • KC/X/G • Alginate • Fécule de pomme de terre • Composite amylose-halloysite • Blé/cellulose • Amidon de maïs /PVA • Alginate • Poly(acide L-lactique) • Protéine de lactosérum • Polyuréthane hydrophile 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioplastique pouvant être utilisé comme matériau d'emballage • Nanocomposite pouvant être utilisé comme emballage alimentaire • Des films de photodécoloration • Application potentielle dans les industries alimentaires et non alimentaires en tant qu'UV pour emballage des matériaux • Dans les industries alimentaire et non alimentaire comme UV • Films pouvant être utilisés comme emballage alimentaire • Elimination des polluants de l'eau • Films avec activité de piégeage de l'éthylène, utilisation potentielle pour la conservation des fruits et légumes • Application potentielle dans les industries alimentaires et non alimentaires en tant que matériaux d'emballage à protection UV • Elimination des polluants de l'eau • Films pouvant être utilisé comme de bons emballages • Composite avec des applications environnementales potentielles comme traitement des eaux usées • Films aux propriétés antibactériennes • Nanocomposite pouvant être utilisé comme matériau d'emballage • Application médical comme régénération des tissus • Utilisation potentielle comme système d'administration de médicaments • Biopolymère pouvant être comme matériau d'emballage

Chapitre II Les paramètres influençant l'activité photocatalytique

	<ul style="list-style-type: none">• Films avec accessoires antibactériens
--	---

PVA : alcool polyvinylique ; KC/X/G : mélange de K-Carraghénane(KC), gomme de xanthane(X), gomme de gellane(G)

Amin et al. [58] ont indiqués que l'incorporation de TiO_2 dans les films d'amidon de maïs améliorerait leur résistance mécanique (résistance à la traction) et thermique (température de transition vitreuse). Les mêmes résultats ont été renforcés par les travaux de Sverkumar et al [59]. Ces derniers ont travaillé sur des films d'amidon de pomme de terre, où une amélioration des propriétés fonctionnelles (résistance à la traction et allongement à la rupture et teneur en humidité) par l'incorporation de nanoparticules de TiO_2 a été constatée [60]. En outre, il a été signalé que les films nanocomposites $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$ /amidon montraient une bonne dégradation de l'éthylène (in vitro) en présence d'irradiation UV [57]. González-Calderon et al. [61] et Li et al. [62] ont remarqués des tendances similaires lorsque le TiO_2 a été incorporé dans un film d'amidon-Cs, cela améliore la barrière des propriétés mécaniques, physico-chimiques, thermiques et UV du composite. La plupart des effets positifs favorisés par l'ajout de TiO_2 sur les revêtements/films d'amidon ont été attribués à la forte interaction interfaciale entre le TiO_2 et la région amorphe de la chaîne d'amidon [58]. Cependant, il faut prendre en considération qu'une concentration excessive de nano- TiO_2 sur la matrice du biopolymère pourrait provoquer l'agrégation de particules inorganiques sur la surface du composite, affectant ainsi les propriétés mécaniques et celles liées à la vapeur [57].

Rani et al [63] ont mentionné qu'un alginate- TiO_2 (composite en aiguille) a montré une utilisation potentielle pour une application d'ingénierie tissulaire. Ce composite ne présente aucun signe de toxicité sur les ostéosarcomes, les fibroblastes et les cellules souches mésenchymateuses humaines lignes, avec gonflement et dégradation bien contrôlés par rapport à l'échafaudage témoin [57].

En général, l'incorporation de TiO_2 améliore les performances physico-chimiques, mécaniques et thermiques, les caractéristiques des protéines et/ou des polysaccharides à base de films, et favorisent les effets antimicrobiens et UV et les propriétés barrières, leur conférant un grand potentiel pour l'alimentation, la pharmacie ou le biomédical, et les applications environnementales [57].

Chapitre III

Le chitosane

III.1 Historique

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. C'est en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler. Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables. Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [64].

III.2 Définition

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé, obtenu à partir de la transformation de la chitine.

Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N-acétyl- D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables, et liées entre elles par Des liaisons β (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [65].

La chitine est présente dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans les carapaces des crustacés (crabe, crevette), et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites) [66].

III.3 Procédés d'obtention du chitosane

La production typique du chitosane provenant des crevettes et des crabes, est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation.

- **Déminéralisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse acide.
- **Déprotéinisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer les protéines liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse basique.
- **Décoloration (ou blanchiment)** : C'est une étape qui vise à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine.
- **Désacétylation** : La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [64].

III.4 Les propriétés physico-chimiques du chitosane

III.4.1 Le degré de désacétylation (DD)

Le degré de désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions [67].

III.4.2 La cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles.

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible (DD), sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort (DD), forme amine libre) [67].

III.4.3 La solubilité

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de (DD), de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines. Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs

et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1-1 %) [67].

III.4.4 Polyélectrolyte en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques et il est une base faible présentant un pKa voisin de 6,3. Il se dissout en milieu acide par protonation des fonctions amine présentes sur la macromolécule. En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée. Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ et du (DD). En général, la valeur du pKa augmente quand le (DD) diminue [67].

III.4.5 La viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimétrie [68].

III.4.6 Autres propriétés physico-chimiques

Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution [68]. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à ses groupes amines primaires libres qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de NH_2 en NH_3^+ en milieu acide). De plus la présence de la fonction amine permet de réaliser des réactions chimiques spécifiques telles que la N-alkylation ou la N-carboxylation.

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué :

Aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses, à la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité.

À la structure flexible des chaînes de polymères (qui dépend du pH et de la température).

Le chitosane possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption [66].

Le chitosane est un agent de floculation dans le traitement des eaux polluées grâce à son association sélective avec les espèces anioniques, il peut aussi former des complexes polyanion-polycation menant à la préparation de membranes [68].

Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique β (1-4) est un polymère semi-rigide et augmente fortement la viscosité de la solution.

La possibilité de formation de ponts hydrogène inter-chaînes augmente encore ses performances et la nature des liaisons glycosidiques confère au chitosane d'excellentes propriétés filmogènes [67].

III.5 Propriétés biologiques

Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Il ne présente aucun compartiment antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. En plus de ces propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections, il présente des propriétés immunologiques antitumorales, antibactériennes et antifongiques [68].

III.6 Applications générales du chitosane

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...). Dans le tableau (III.1) sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

Tableau III.1 Domaine d'application du chitosane [69]

Domaine d'exploitation	Applications
Potentiel biomédical	Structure chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
Agriculture	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourd, colorants...) Diminution de turbidité
Alimentaire	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes

	Traitement de l'acné Produits hydratants
Biopharmaceutique	Anticoagulants Bactériostatiques Immunostimulants

III.7 Avantages et inconvénients

Le chitosane offre plusieurs avantages et quelques inconvénients qui sont présentés dans le tableau suivant [65] :

Tableau III.2 Avantages et inconvénients de quelques matériaux utilisés pour le traitement des eaux [65]

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> - l'adsorbant le plus efficace - très poreux - surface spécifique élevée - capacité et taux d'adsorption élevés - effluent traité de haute qualité 	<ul style="list-style-type: none"> - coûteux - performance dépend du type de carbone utilisé - exige des agents complexant pour améliorer sa performance d'adsorption - non sélectif - problèmes avec les substances Hydrophiles
Résine échangeuse d'ion	<ul style="list-style-type: none"> - bonne superficie - adsorbant efficace 	<ul style="list-style-type: none"> - coûteux - performance dépend du type de la résine utilisée - dépend du pH - exige une modification pour augmenter l'absorption de l'eau
Matériau à base de Chitosane	<ul style="list-style-type: none"> - polymère naturel peu coûteux - capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants - rendement et sélectivité élevés en détoxification des 	<ul style="list-style-type: none"> - capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation - dépend du pH - exige de la modification chimique pour améliorer sa

	solutions très diluées ou concentrées - excellentes propriétés de diffusion - effluent traité de haute qualité	capacité d'adsorption
--	--	-----------------------

III.8 Composite chitosane-TiO₂ (Cs-TiO₂)

Le composite hybride Cs-TiO₂ est reconnue comme un matériau prometteur avec une large gamme d'application essentiellement grâce à ses propriétés structurales, texturales, mécaniques et optiques ; sa capacité à de par sa fonction de barrière à l'eau et à l'oxygène ; et par sa stabilité thermique et sa biodégradabilité.

Dans ce contexte, l'effet de l'incorporation de TiO₂ dans une matrice de Cs sur les propriétés ci-dessus a été étudié dans le tableau (III.3) [57].

Tableau III.3 Effet de l'incorporation du TiO₂ sur les propriétés du chitosane [57]

Paramètre	Caractérisation technique	Résultats
Propriétés structurales	<ul style="list-style-type: none"> • SEM • EDX • AFM • XRD • UV-Vis • Potentiel zeta 	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne dispersion des nanoparticules de TiO₂ dans le films . • TiO₂ est uniformément réparti sur la surface du composite. • Le composite présentait une surface rugueuse et poreuse. • Caractéristiques des pics (2θ) pour le TiO₂ (25.4°) et Cs(20.4°) ont été signalés sur le composite CS-TiO₂. • Le composite présentait une forte plage d'absorption à 300-500 nm. • Le revêtement Cs-Ag-TiO₂ présentait une bonne stabilité après 60 jours de stockage.
Propriétés de texturales	<ul style="list-style-type: none"> • Ads- Des isotherme • SSA • Volume des 	<ul style="list-style-type: none"> • Le composite est classé comme un matériau macroporeux. • La SSA du composite dépend du rapport Cs :TiO₂. Une présence important de CS promet une diminution de l'ASS. • Diminution du volume des pores

	<p>pores</p> <ul style="list-style-type: none"> • Taille de pore 	<p>de Cs à partir de $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ à $0.15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ dans composite Cs-TiO₂.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Le TiO₂ diminue la taille des pores du composite.
Propriété thermiques	<ul style="list-style-type: none"> • DSC • TGA 	<ul style="list-style-type: none"> • La présence de TiO₂ améliore la stabilité thermique du Cs. • Le film composite a présenté une dégradation moindre qu'un film Cs.
Propriété mécanique	<ul style="list-style-type: none"> • L'épaisseur • Module de young • Résistance à la traction • Ténacité • Viscosité • Densité 	<ul style="list-style-type: none"> • Le TiO₂ favorise une augmentation de l'épaisseur du film composite. • TiO₂ améliore la flexibilité du composite (*11.8 module de young) • TiO₂ améliore l'allongement à la rupture de 70%. • Le TiO₂ améliore la ténacité du composite. • La viscosité de la solution filmogène de Cs-TiO₂ est influencé par la teneur en TiO₂. • Le films composite présentait une faible densité (0.33 mg mm^{-3}).
Pare-vapeur propriété		<ul style="list-style-type: none"> • L'incorporation de TiO₂ dans le CS favorise une diminution de la vapeur d'eau la perméabilité. • La présence de TiO₂ a considérablement réduit la perméabilité à l'oxygène. Cependant son efficacité dépend de la concentration en TiO₂. • Le TiO₂ n'a pas influencé le comportement de solubilité dans l'eau Cs-TiO₂ de composite.
Propriété optique	<ul style="list-style-type: none"> • Couleur • Transmission de la lumière 	<ul style="list-style-type: none"> • La solution filmogène Cs est devenue plus blanche lorsque du TiO₂ a été ajouté, affectant la couleur et la transparence du film composite. • La présence de TiO₂ réduit la transmission optique du films composite.

MEB : microscopie électronique à balayage ; EDX : spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie ; AFM : microscopie à force atomique ; XRD : diffraction des rayons X ; UV-Vis :

spectroscopie à réflectance diffuse ; Ads-Des : isotherme d'adsorption- désorption ; SSA : surface spécifique ; DSC : calorimètre différentielle à balayage ; TGA : analyse thermogravimétrique.

En général, les propriétés structurales de la Cs sont améliorées par l'incorporation de TiO_2 , présentant une bonne dispersion et une bonne uniformité en surface des films Cs obtenus en devenant plus rugueux et plus poreux, mais il favorise une légère augmentation de l'épaisseur (70 μm) par rapport au Cs (66 μm). D'autre part, le pic cristallin de Cs ($2\theta = 20.40^\circ$) a été élargi par l'effet de TiO_2 , ce qui a entraîné une diminution de la cristallinité du composite Cs- TiO_2 , indiquant une interaction majeure entre TiO_2 et Cs [57].

III.8.1 Préparation et application des matériaux hybrides Cs- TiO_2

Le composite Cs- TiO_2 est préparé sous différentes formes à fin d'obtenir un rendement photocatalytique le plus important. Plusieurs études ont donc été réalisées dans ce sens et on va citer quelques unes dans ce qui va suivre :

Parichat et al. [70] ont réalisé des films Cs- TiO_2 , en mélangeant une quantité de TiO_2 connue à une solution de chitosane préparé dans l'acide acétique, le rapport massique Cs/ TiO_2 est un paramètre important dans l'élaboration de ces films. Le mélange chitosane- TiO_2 est laissé sous agitation jusqu'à ce qu'il soit exempt de bulles. Le mélange est ensuite coulé dans des moules en acrylique. Les films de Cs- TiO_2 d'une épaisseur de 0.3 mm ainsi formés sont laissés à l'air libre toute la nuit pour sécher. Une fois l'eau complètement évaporée, les films ont été soigneusement retirés des moules. Les films de chitosane- TiO_2 ont été conditionnés par neutralisation avec une solution de NaOH à 1%. Ensuite, les films sont soigneusement rincés avec l'eau distillée pour éliminer le NaOH résiduel. Les films sont séchés dans un four thermostaté à 50°C pendant 24 heures avant de réaliser les tests photocatalytiques. Les films élaborés sont utilisés pour l'élimination des colorants.

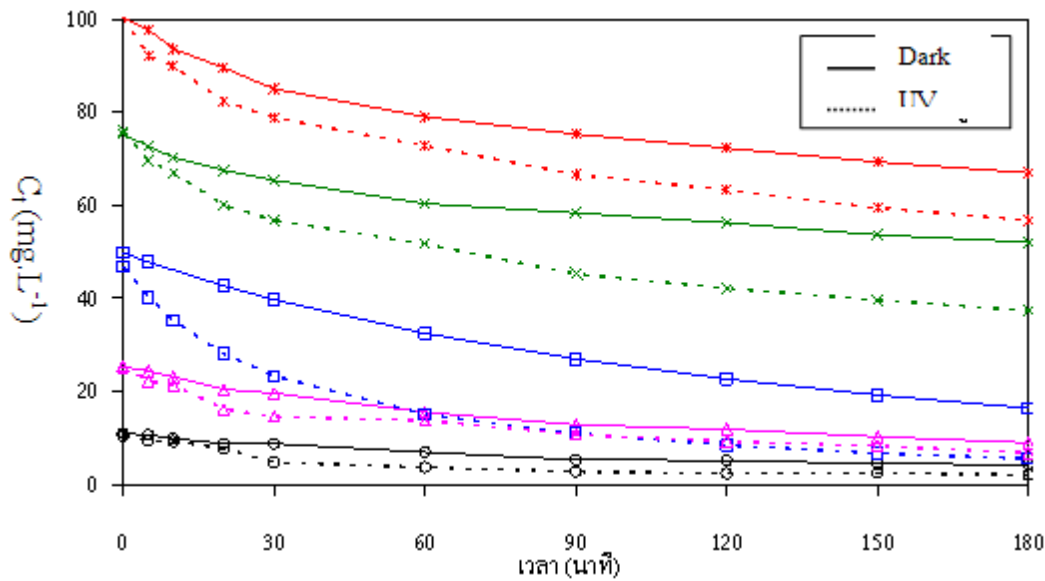


Figure III.1 Cinétique d’adsorption du colorant RR120 à pH = 9, rapport Cs/TiO₂ = 1%
 (* Co = 100 ppm, × Co = 75 ppm, □ Co = 50 ppm, Δ Co = 25 ppm, ○ Co = 10 ppm)

Une étude similaire a été réalisée pour l’élaboration des films Cs-TiO₂ en utilisant le même protocole décrit précédemment [4]. Les films élaborés ont été utilisés pour l’élimination d’un antibiotique qui est la tétracycline hydrochloride (TC) par photocatalyse hétérogène.

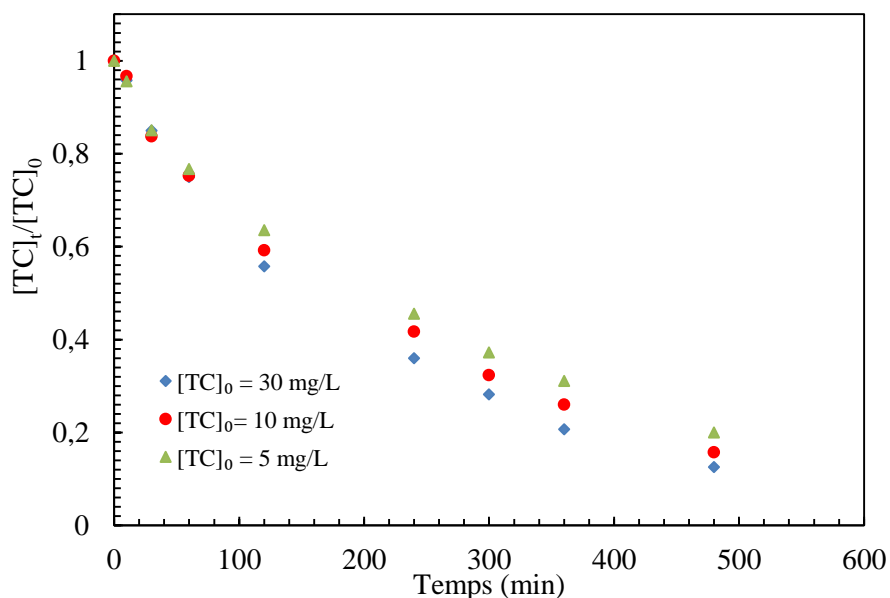


Figure III.2 Effet de la concentration initiale en TC sur sa cinétique de dégradation
 Conditions : pH=4, T=25°C, masse de TiO₂(P25) =0.12g et Chitosane/TiO₂(P25) = 2 [4]

Dahnya et al. [71] ont élaboré des billes Cs-TiO₂ en utilisant la méthode d'encapsulation : Les nanoparticules de TiO₂ ont été immobilisées par une méthode d'encapsulation dans des billes de chitosane, qui est semi-perméable. On prélève une solution contenant du chitosane dans de l'acide acétique et on y ajoute des nanoparticules de TiO₂ (2,0% en poids) et du glutaraldéhyde et on agite pendant 30 min. La solution est ajoutée goutte à goutte à la solution de NaOH. La taille des billes de gel sphériques formées est de 1,5 à 2 mm. Ces billes ont ensuite été lavées à l'eau distillée. Les Billes Cs-TiO₂ ainsi élaboré ont été utilisé pour la dégradation des colorants textiles. Tels que le methyl orange et Alizarine red S.

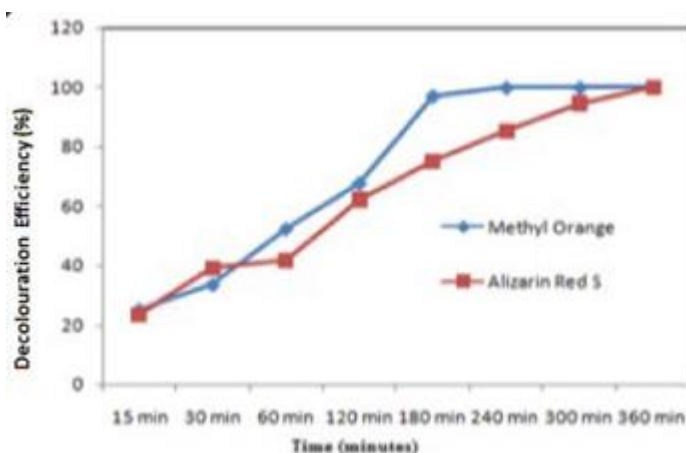


Figure III.3 courbes cinétiques de disparition de la couleur pour le methyl orange et l'Alizarine red S

D'autres chercheurs ont travaillé sur l'immobilisation du catalyseur Cs-TiO₂ sur des substrats en verre et son utilisation dans la photodégradation pour l'élimination de colorants tel que le methyl orange. Muhammad Nur Iman [72] a élaboré ce matériau en suivant le protocole suivant : une quantité de Cs (0,25 g) est dissoute dans une solution prémélangée d'acide acétique (CH₃COOH) (30 ml; 0,1 M) et de chlorure de sodium (NaCl) (4 ml; 0,2 M). La solution visqueuse a été agitée en continu pendant 12 heures pour dissoudre complètement le Cs. Ensuite, les particules de TiO₂ (0,25 g) ont été ajoutées dans la solution visqueuse transparente de Cs. La suspension est maintenue sous agitation pendant 24 heures pour obtenir une solution visqueuse trouble blanche. Le catalyseur Cs-TiO₂ ainsi formé est immobilisé sur un substrat en verre de dimension 25/75mm par la méthode Deep-coating.

Le substrat en verre entier a été plongé manuellement dans la solution visqueuse de Cs-TiO₂ à une vitesse d'immersion uniforme, ce qui a donné un diamètre revêtu de (25 x 55 mm).

Le substrat en verre trempé a été séché à 100 ° C pendant 4 heures en alternance après chaque processus de trempage. Le processus d'immersion a été répété pendant 2, 4, 6 et 8 cycles de photocatalyseur Cs-TiO₂ sur le substrat en verre. Le photocatalyseur ainsi obtenu est utilisé pour l'élimination du méthyl orange .

III.8.2 Domaines d'application des matériaux Cs-TiO₂

Le composite hybride Cs – TiO₂ a été largement utilisé pour diverses applications technologiques telles que les agents antimicrobiens, les emballages, les films et / ou les matériaux de revêtement pour la conservation des aliments, la cicatrisation et la régénération de la peau, le glucose, la détection des foetoprotéines et la dégradation des polluants . La figure (III.4) illustre les principales applications du composite hybride Cs – TiO₂ [57].

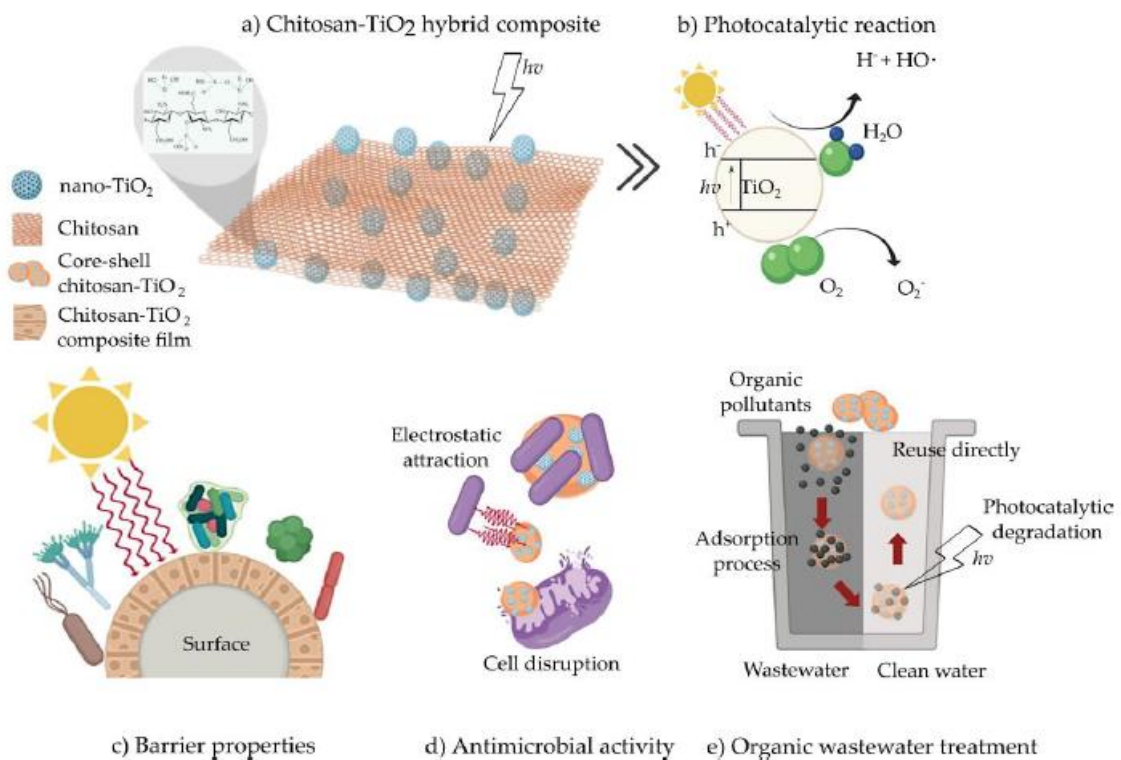


Figure III.4 Composites hybrides chitosane-TiO₂ et leurs applications (a), propriété photocatalytique, (b) barrière potentielle (c), antimicrobien (d) et eaux usées (e).

III.8.3 Application environnementale

Récemment un nombre croissant de polluants organiques a été rejeté dans toutes sortes d'eaux libres. Par conséquent, une grande importance a été accordée au traitement de l'eau, principalement en ce qui concerne la dégradation des polluants. La photocatalyse hétérogène basée sur des photocatalyseurs à semi-conducteur est une solution viable alternative car il

s'agit d'une méthode écologique et rentable de dégradation des polluants de l'eau. Néanmoins, dans des travaux récents, des recherches ont démontré que l'incorporation de TiO_2 dans une matrice polymère, telle que Cs et formant ainsi un composite hybride (Cs-TiO_2) a fourni une stabilisation majeure du matériau semi-conducteur (TiO_2), ce qui a entraîné une dégradation plus élevée des polluants que les composants individuels. Cela peut être attribuable aux propriétés adsorbantes et chélatantes du Cs, qui présentaient un grand potentiel pour le traitement de l'eau, et aux propriétés photocatalytiques du nano- TiO_2 comme illustré sur la figure précédant. Le tableau montre l'activité photocatalytique d'un composite Cs-TiO_2 pour différentes dégradations de polluants de l'eau [57].

Tableau III.4 Activité photocatalytique d'un composite Cs-TiO_2 pour différentes dégradations de polluants de l'eau [57]

polluant	Matériel	Composition	Résultats
Méthyl orange	Composite Cs-TiO_2	Différents rapports pondéraux de TiO_2 ont été évalués (75 :25, 50 :50, 25 :75) étant le 1% composite du volume total d'eau polluée.	Le composite TiO_2 -Cs (75 :25 w/w) a montré une grande efficacité de dégradation contre le colorant méthylorange et le matériau résultant du recyclage montre une stabilité efficace.
violet de thymol	Couche de revêtement $\text{TiO}_2/\text{Cs}/\text{CMM}$	Cs (1,3,5% w/t), TiO_2 (2%), CMM	Les composites $\text{TiO}_2/\text{Cs}/\text{CMM}$ pourraient adsorber le violet de thymol pour son élimination de l'eau.
Ion de métaux lourds Cu(II) et Pb(II)	Composite Cs-TiO_2	Cs (7% w/v), TiO_2 (1% w/v)	Le Cs-TiO_2 présentait un potentiel plus élevé de sorption des ions métalliques par rapport à Cs
Bleu de méthylène	Nanohybrid Cs-TiO_2	Cs (1% w/v), TiO_2 (1% w/v)	Dégradation élevée de l'activité photocatalytique du colorant bleu de méthylène sous éclairage UV même après cinq cycles de réutilisation.
Cr (VI)	Billes Cs-TiO_2	Cs (1% w/v), TiO_2 (1% w/v)	Le composite Cs-TiO_2 a montré une forte réduction du Cr (VI) dans l'eau par rapport au Cs.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination des antibiotiques par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂. Elle est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs tels que le pH, la température, la concentration initiale du réactif....

Lorsqu'un catalyseur composé une poudre TiO₂ est utilisé en suspension, une étape de filtration est alors indispensable à la fin du procédé photocatalytique.

Afin d'éviter la filtration ou la décantation, des catalyseurs utilisant du TiO₂ supporté ont été développées en utilisant plusieurs techniques à savoir :

- Immobilisation par dépôt.
- Méthode sol-gel.
- Immobilisation de TiO₂ sur substrat organique.
- Immobilisation sur le biopolymère chitosane.

L'incorporation de TiO₂ dans la matrice de chitosane (Cs) est un moyen viable d'améliorer les propriétés technologiques et biologiques des deux composés. En général, le Cs-TiO₂ présente de meilleures caractéristiques physico-chimiques mécaniques et thermiques que le chitosane pur, avec une biocompatibilité élevée et de faibles effets cytotoxiques sur différentes lignées cellulaires. C'est un matériau attrayant avec de hautes performances, peu coûteux, efficace, réutilisable et écologique pour diverses applications industrielles en raison de ses caractéristiques antimicrobienne, photocatalytiques, biomédicales et notamment dans le domaine environnemental pour le traitement des eaux usées.

Références

- [1] E.S. ELMOLLA, M.CHAUDHURI, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis Desalination, vol. 252, no. 1–3, pp. 46–52, 2010.
- [2] Z.MANAA, Elimination des composés pharmaceutiques par photo-Fenton hétérogène (goethite et argile synthétiques). Étude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution, mémoire de magistère, université FERHAT Abbas, Sétif, Algérie, 2015.
- [3] M.DORSAF, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : électro-fenton – traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, thèse de doctorat, université de Rennes1, Algérie, 2015.
- [4] A.HAMICHE, T. BENDELLALI, élaboration et caractérisation d'un film composite de chitosane/ TiO₂(P25) : application pour la dégradation de la tétracycline hydrochloride (TC) par le procédé photocatalytique hétérogène, mémoire de fin de cycle, université A.MIRA, Bejaïa, Algérie, 2019.
- [5] S.AIT-MOUHOUB, l'automédication aux antilithiques en médecine générale : étude quantitative auprès de patients, thèse de doctorat, université de PICARDIE Jules Verne, Amiens, France, 2015.
- [6] S.BOUNOUA, étude de quelques modèles des bactéries résistantes aux antibiotiques, mémoire de fin de cycle, université BELKAID Abou Bekr , Tlemcen, Algérie, 2018.
- [7] N.MAMERI, étude de la sensibilité aux antibiotiques des bacilles à gram négatif isolés au niveau de l'EPSP de Boghni,Tizi Ouzou, mémoire de fin de cycle, université A.MIRA, Bejaïa, Algérie, 2012.
- [8] L.BENJIRA, étude de la prescription d'antibiotique chez l'enfant, mémoire de fin de cycle, université SIDI MOHAMMED Ben Abdellah , Maroc, 2016.
- [9] T-A.BENABBOU, antibiorésistance des bactéries lactique isolées de produits artisanaux algériens, mémoire de fin de cycle, université Oran, Algérie 2012.
- [10] D.YALA, A.S.MERAD, D.MOUHAMED, M.N. OUAR KORICH, classification et mode d'action des antibiotiques, Médecine du Maghreb n°91, pp. 5-12, 2001.

- [11] S.ABBOU, étude de stabilité et contrôle qualité sur << Augmentin PPSB 60 ml>>, mémoire de fin de cycle, université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2016.
- [12] I.TLILI, développement analytique et suivi dans l'environnement des traces des antibiotiques à usage humain et vétérinaire, thèse de doctorat, université de Lille1, France, 2016.
- [13] N.ARIZA CASTRO, occurrence et produits de transformation des résidus de médicaments dans l'environnement aquatique (milieu et organismes) par approche ciblée et non-ciblée en spectrométrie de masse, thèse de doctorat, université de Montpellier, France, 2019.
- [14] M.BOCALY, impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, mars 2010.
- [15] J-M. PEPIN, impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, mémoire pour l'obtention du grade de maître en environnement, université Sherbrooke, Canada, 2006.
- [16] B.MAYHEW, environmental impact of antibiotics and tetracycline on environmentalsystems, 2005.
- [17] F.AKKOUCHE, K. ALOUI, synthèse de catalyseurs Bentonite-Cuivre pour l'élimination de la tétracycline par le procédé de Fenton : modélisation et optimisation par plans d'expériences, mémoire de fin de cycle, université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2013.
- [18] M.DUBAR, C.SECKINGER, D.ANASTASIO, coloration coronaire et radiculaire des troisièmes molaire dues aux tétracyclines : cas clinique et revue de littérature, Med Buccale Chir Buccale, n°. 20, pp. 279-283, 2014.
- [19] I.CHOPRA, M.ROBERTS, tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance, vol.65, n°.2, pp.232-260, 2001.
- [20] H.ZIADI, essai d'amélioration du taux de rétention de la tétracycline dans un polymère à empreinte moléculaire formé de co-polymères fonctionnalisés de l'acide lactique, mémoire fin de cycle, université de Montréal, Canada, 2010.

- [21] J.ACAR, M.GLAUSER, Ph.MOREILLON, antibiotiques agents antibactériens et antifongiques, 32 rue bargue 75740 Paris cedex 15, ellipses édition marketing S.A, p. 80, 1999.
- [22] C.HAO, Z.YAN, K.LIU, J.QIU, dégradation de la tétracycline contaminante pharmaceutique en solution aqueuse par un réacteur à plasma DBD de type coaxial, vol.48, n°.2, 2018.
- [23] A.A.BORGHI, M.S.A.PALMA, Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 50, n°.1, pp. 25–40, 2014.
- [24] F. OUCHENE, étude de la dégradation d'un polluant pharmaceutique (amoxiciline) par des procédés d'oxydation avancée, mémoire fin de cycle, université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie, 2014.
- [25] S.BELHADJ, étude paramétrique et optimisation de la minéralisation de la molécule pharmaceutique atenolol par le procédé d'oxydation anodique, mémoire fin de cycle, université Houari Boumediene, Algérie, 2014.
- [26] A.DIRANY., étude cinétique et mécanistique d'oxydation/ minéralisation des antibiotiques sulfachloropyridazine (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, thèse de doctorat, université Paris Est, France, 2010.
- [27] F.APPIA, contribution à l'étude de la dégradation de trois produits pharmaceutiques (l'amoxicilline, le ceftriaxone et le télébrix) par les méthodes chimique et électrochimique d'oxydation avancée : application au traitemnt des eaux usées du CHU de Treichville, thèse de doctorat, université Felix Houphouet-Boigny, 2018.
- [28] S.HAMMAMI, étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, université Paris Est, France, 2008.
- [29] F.ZAVISKA, P.DROGUI, G.MERCIER, J.BLAIS, procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires, vol.22, n°.4, pp. 535-564, 2009.

- [30] Y.KERZABI, dégradation du triéthylènetétramine par photolyse et photocatalyse en solution aqueuse, mémoire fin de cycle, université Aboubeker Belkaid , Tlemcen, Algérie, 2015.
- [31] S.TRICHE, M.OUZANI, étude paramétrique et cinétique de la dégradation et minéralisation de l'Aténolol par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL de Médéa), mémoire de fin de cycle, université D. Bounaama de Khemis Miliana, Algérie, 2019.
- [32] S.HELALI, application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèse de doctorat, université de Lyon1, France, 2012.
- [33] G.CARRE, compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminant, thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2013.
- [34] H.MELIEH, S.CHAHDA, décontamination par photocatalyse : réalisation d'un dispositif d'élimination de polluant persistant dans l'eau, mémoire fin de cycle, université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2015.
- [35] A.ALOUI, étude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO_2 en solution aqueuse, mémoire fin de cycle, université de Constantine, Algérie, 2010.
- [36] N.PEHUET, la photocatalyse, une technique prometteuse en émergence, la revue industrielle du réseau ecrin, n°.60, mai 2005.
- [37] G.VINCENT, procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, Algérie, 2008.
- [38] M.HAMADI, élaboration et caractérisation d'oxyde de titan de morphologie contrôlée-application à la photodégradation de polluants organiques, thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon 1, France, mai 2017.
- [39] A.ATYAOUI, élaboration de TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : électrochimie et performance photocatalytique, thèse doctorat, université Pierre et Marie curie, France, mars 2013.

- [40] N.LAID, dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène, mémoire de magistère, université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.
- [41] I.ROUIBAH, Dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BNLE- Utilisation du TiO₂ supporté sur papier cellulosique, mémoire de fin de cycle, université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 2017.
- [42] F.HELLAL, étude de la dégradation photocatalytique des colorants organiques par des catalyseurs, mémoire de fin de cycle, université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, Algérie, 2018.
- [43] J.C.SIMON, B. DAUBY, S. NONET, GRAMME, CEBEDEAU, Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), ISILF n°.22, 2008.
- [44] S.HAKIMI, dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux, mémoire de fin de cycle, université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2019.
- [45] A.QUEFFEULOU, étude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, France, 2009.
- [46] N.HADJ SALAH, étude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, thèse de doctorat, université de Grenoble et université Mentouri de Constantine, Algérie, 2006.
- [47] P.C.HIEMENZ, Principles of solid and surface chemistry, New York, third edition, revised and expanded, 1997.
- [48] P.SABATIER, apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, thèse de doctorat, université Toulouse III, France, 2012.
- [49] M.N.GHAZZALI, développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂, thèse de doctorat, université Paul Verlaine de Metz, France, 2008.

- [50] J.GERVASI, conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, thèse de doctorat, université de Mons, France, 2018.
- [51] I.SAYAH, étude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane, nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, thèse de doctorat, université de Belfort-Montbéliard Abdelmalek Essaadi, Algérie, 2014.
- [52] S.GAZOUT, S.DJEBABRA, étude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pure et dopées par Ag préparées par sol-gel, mémoire de fin de cycle, université Larbi Ben Mhidi Oum El Boughi, Algérie, mai 2018.
- [53] M.NUR, I.BIN AMIR, chitosan-titanium dioxide (Cs-TiO₂) catalyst synthesized on glass substrate for photodegradation, *Materials Science*, 2016.
- [54] H.BENCHERAI, Gh.BOUMENDJEL, étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolithe, mémoire de fin de cycle, université A.MIRA, Béjaia,, Algérie, 2013.
- [55] M.BIN AMIR, chitosan-titanium dioxide (Cs-TiO₂) catalyst synthesized on glass substrate for photodegradation, university of Malaya Kuala Lumpur, 2016.
- [56] T.MIYAZAKI, K.ISHIKAWA, Y. SHIROSAKI, C.OHTSUKI, organic-inorganic composites designed for biomedical applications. *Biol. Pharm. Bull*, vol. 36, pp. 1670–1675, 2013.
- [57] L.M.ESPARZA, J.M.R.GÓMEZ, C.I.M.VERDUGO, N.G.SILVA, R.R.TOLED0, S.A.AGUIRRE, A.P.LARIOS, E.M. GONZÁLEZ, chitosan-TiO₂: a versatile hybrid composite, *Materials*, vol. 13, pp.1-27, 2020.
- [58] K.A.M. AMIN, M.I.H. PANHIUS, reinforced materials based on chitosan, TiO₂ and Ag composites. *Polymers*, vol. 4, pp. 590–599, 2012.
- [59] P.A. SREEKUMAR, M.A. AL-HARTCHI, S.K. De, reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend using nano-titanium dioxide. *J. Compos. Mater*, vol. 46, pp. 3181–3187, 2012.
- [60] S.A. OLEYAEI, Y. ZAHEDI, B. GHANBARZADEH, A.A. MAOYEDI, modification of physicochemical and thermal properties of starchfilms by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol*, vol. 89, pp. 256–264, 2016.

- [61] J.A.GONZÁLEZ-CALDERON, J.VALLEJO-MONTESINOS, H.N. MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, R.CERECERO-ENRÍQUEZ, L.E.LÓPEZ-ZAMORA, effect of chemical modification of titanium dioxide particles via silanization under properties of chitosan/potato starch film. *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 18, pp. 913–927, 2019.
- [62] W.LI, K.ZHENG, H.CHEN, S.FENG, W.WANG, C.QIN, influence of nano titanium dioxide and clove oil on chitosan–starch film characteristics. *Polymers*, vol. 11, pp. 1418, 2019.
- [63] A.A.D.RANI, R.RAMACHANDRAN, K.P. CHENNAZHI, H.TAMURA, S.V.NAIR, Jayakumar, R. Fabrication of alginate/nanoTiO₂ needle composite scaolds for tissue engineering applications. *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, pp. 858–864, 2011.
- [64] A.DHANYA, K.APARNA, synthesis and evaluation of TiO₂/Chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation, *procedia technology*, vol. 24, pp. 611-618, 2015.
- [65] D.LOPES, K.ALEXEI, A.CARLOS, A.EDUARDO, M.MARQUES, immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration process, universidad do Estado do Rio de Janerio, Brazil, 2018.
- [64] A.BENALI A., préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master en chimie, l'université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [65] M.KEDDOU, élaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, mémoire de magister, université de Boumerdes, Algérie, 2008.
- [66] Y.YAHIAOUI, F.IDIR, élaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination de naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée, mémoire fin de cycle, université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2017.
- [67] A.ALJAWISH, fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères, thèse de doctorat, université de Lorraine, France, 2013.
- [69] F.ARAREM , synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister, université d'Oran, Algérie, 2010.

[70] M.FERHAT, co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.

[71] P. NORRANATTRAKUL, K. SIRALERTMUKUL, R. NUISIN, fabrication of chitosan/titanium dioxide composites film for the photocatalytic degradation of dye, Journal of Metals, Materials and Minerals, vol. 23, n°.2, pp. 9-22, 2013.

[72] A.DHANYA, K.APARNA, synthesis and Evaluation of TiO₂/Chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of Azo and Anthraquinone Dye under UV Light Irradiation, ScienceDirect, Procedia Technology, vol. 24, pp. 611 – 618, 2016.

Résumé

La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique, est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. Les procédés classiques ont été utilisés pour le traitement des eaux usées, mais ne semblent pas assez efficaces pour l'élimination des résidus d'antibiotiques, en raison de la récalcitrance importante de ces composés. Par conséquent, le développement de méthodes efficaces pour le traitement de ces polluants est nécessaire. Dans notre travail on s'est intéressé aux procédés d'oxydation avancée plus particulièrement à la photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 . Vu les coûts élevés générés par la microfiltration des nanoparticules de TiO_2 en suspension, plusieurs composites hybrides ont été élaborés notamment le composite Chitosane- TiO_2 qui a donné des résultats plus que satisfaisant pour la dégradation des résidus d'origine pharmaceutique.

Mots clés : antibiotiques, eaux usées, procédés d'oxydation avancée, photocatalyse hétérogène, Chitosane- TiO_2 .

Abstract

The presence of antibiotics for human and veterinary use in the aquatic ecosystem has become a serious ecological problem. In fact, these substances are resistant to treatment by sewage treatment plants, which leads to their introduction and accumulation in the environment. Conventional processes have been used for the treatment of wastewater, but do not seem to be efficient enough for the elimination of antibiotic residues, due to the high recalcitrance of these compounds. Therefore, the development of effective methods for the treatment of these pollutants is necessary. In our work we were interested in advanced oxidation processes more particularly heterogeneous photocatalysis in the presence of TiO_2 . In view of the high costs generated by the microfiltration of TiO_2 nanoparticles in suspension, several hybrid composites have been developed, in particular the Chitosan- TiO_2 composite which gave more than satisfactory results for the degradation of residues of pharmaceutical origin.

Key words : antibiotics, wastewater, advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, Chitosane- TiO_2 .

