

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

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° de Série : 03/CH/2024

N° d'ordre : 49/D3C/2024

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE (LMD)**

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique par des nanomatériaux à base de bentonite pontée par du fer et du TiO₂ sous irradiation artificielle et solaire

Présentée par : M^{elle} SANGARE Sadio

Devant Le Jury :

Président	T. SEHILI	Pr.	Université Mentouri - Constantine 1
Rapporteur	S. BELAIDI	MCA	Université Mentouri - Constantine 1
Examineur	K. GHECHI	Pr.	Université Badji Mokhtar - Annaba
Examineur	S. BEKKOUCHE	MCA	Université Salah boubnider - Constantine 3
Examineur	H. BOUCHELOUKH	Pr.	Université M. Seddik Ben Yahia - Jijel
Examineur	N. SERAGHNI	MCA	Université Mentouri - Constantine 1

**Soutenu publiquement
Le : 14/07/2024**

Sommaire

Sommaire.....	I
Liste des figures	VII
Liste des tableaux.....	XII
Liste des abréviations	XIV
Résumé graphique	XV

INTRODUCTION GENERALE.....	1
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	6

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITE SUR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES.....	9
I.1.1. Impact des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	9
I.1.1.1. Impact et occurrence dans les systèmes aquatiques.....	9
I.1.1.2. Impact sur la faune et la flore.....	10
I.1.2. Béta-bloquants.....	11
I.1.3. Travaux antérieurs sur la dégradation du tartrate de métoprolol (MET).....	11
I.2. PHOTOCATALYSE ET MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS.....	12
I.2.1. Procédés d'oxydation avancés (POAs).....	12
I.2.2. Photocatalyse hétérogène.....	14
I.2.2.1. Généralité et principe	14
I.2.2.2. Paramètres influençant la réaction photocatalytique.....	15
I.2.3. Photocatalyse solaire.....	16
I.2.4. Matériaux semi-conducteurs	17
I.2.5. Dioxyde de titane	18
I.2.5.1. Structure et Propriétés Physiques	19
I.2.5.2. Rôle de TiO ₂ dans la dégradation des polluants organiques	21
I.2.6. Méthodes de synthèse des matériaux	23
I.2.7. Principaux procédés de synthèse	23
I.2.7.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique.....	23

I.2.7.2. Principe de base de la méthode Sol-gel (solution/gélification).....	24
I.2.7.3. Combinaison des méthodes sol-gel-hydrothermale.....	25
I.3. PRESENTATION DES ARGILES.....	26
I.3.1. Définition et structure des argiles.....	26
I.3.2. Classification des argiles	28
I.3.2.1 Phyllosilicates	29
I.3.2.2. Minéraux interstratifiés	30
I.3.2.3. Minéraux fibreux.....	30
I.3.3 Smectites	30
I.3.4. Propriétés des argiles	31
I.3.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	31
I.3.4.2. Capacité de gonflement.....	32
I.3.4.3 Charge des surfaces argileuses	32
I.3.4.4 Surface spécifique.....	32
I.3.4.5. Degré d'hydratation	32
I.3.5. Bentonite	32
I.3.5.1 Différents types de Bentonite	33
I.3.5.2. Bentonites activées.....	33
I.3.6. Argiles comme adsorbants naturels	35
I.3.7. Adsorption des produits pharmaceutiques sur les argiles.....	38
I.3.8. Méthodes de modification des argiles	39
I.3.8.1. Nano argiles (Nanoclays).....	39
I.3.8.2. Activation acide.....	40
I.3.8.3. Activation avec Na ⁺	42
I.3.8.4. Argiles pontées	42
I.3.9. Oxyde de titane supporté sur l'argile.....	43
I.3.10. Activité photocatalytique impliquant les nanocomposites TiO ₂ /Argile	44
I.4. EFFET ANTIBACTERIEN DU TiO₂ ET DES ARGILES	46
I.4.1. Bactéries.....	46
I.4.2. Classification en fonction la structure de la paroi : Bactéries Gram ⁺ et Gram ⁻ ..	47
I.4.3. Photocatalyse et inactivation bactérienne.....	48
I.4.3.1. En présence de TiO ₂	50
I.4.3.2. En présence des argiles.....	51

I.4.3.3. En présence des nanocomposites TiO ₂ /Argile.....	52
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	53

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. PRODUITS ET REACTIFS.....	61
II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	61
II.3. DISPOSITIFS D'IRRADIATION.....	62
II.3.1. Irradiation monochromatique à 254 nm.....	62
II.3.2. Irradiation polychromatique (300 nm λ_{irr} <math>< 450\text{ nm}</math>)	62
II.3.3. Irradiation solaire simulée (Suntest)	63
II.3.4. Irradiation sous lumière solaire	63
II.4. DEMARCHE EXPERIMENTALE	64
II.4.1. Processus d'adsorption.....	64
II.4.2. Processus de photochimie.....	65
II.5. TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	65
II.5.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides.....	65
II.5.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	65
II.5.1.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	66
II.5.1.3. Carbone Organique Total (COT).....	66
II.5.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides.....	67
II.5.2.1 Caractérisation de la bentonite naturelle de maghnia (BN).....	67
II.5.2.1.1 Propriétés physico-chimique de la bentonite naturelle.....	67
II.5.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	68
II.5.2.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	69
II.5.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS	70
II.5.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET).....	71
II.5.2.6. Spectroscopie Raman.....	72
II.5.2.7. Spectrophotométrie UV-visible	72
II.6. SYNTHESE DES MATERIAUX.....	73
II.6.1. Activation de la bentonite.....	73
II.6.2. Synthèse de la bentonite à piliers de fer(III)	73
II.6.3. Synthèse des nanoparticules de TiO ₂	73

II.6.4. Synthèse des nanocomposites TiO ₂ /bentonite.....	74
II.7. TESTS ANTIBACTERIENS.....	74
II.7.1. Méthode de diffusion en puits.....	74
II.7.2. Méthode du flacon agité (dans l'eau saline).....	75
II.8. PRESENTATION DU SUBSTRAT.....	76
II.8.1. Propriétés physico-chimiques.....	76
II.8.2. Courbe d'étalonnage du tartrate de métoprolol.....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	78

CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU METOPROLOL ET DES MATERIAUX SYNTHETISES

III.1. CARACTERISATION DU TARTRATE DE METOPROLOL.....	79
III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible	79
III.1.1.1. Stabilité du tartrate de métoprolol.....	80
III.1.1.2. Influence du pH sur les spectres UV-Visible du tartrate de métoprolol....	81
III.1.2. Spectre infrarouge du tartrate de métoprolol.....	82
III.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES.....	83
III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia.....	83
III.2.2. Diffraction des rayons X(DRX)	84
III.2.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR).....	87
III.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS.....	89
III.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET).....	91
III.2.6. Spectroscopie Raman.....	93
III.2.7. Spectroscopie UV-Visible	94
III.2.8. Détermination du point de charge nulle pH _{PZC}	96
III.3. CONCLUSION	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	99

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ADSORPTION DU MET SUR LA BENTONITE MODIFIEE

IV.1. ETUDE DU TEMPS DE CONTACT.....	103
---	------------

IV.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'EFFICACITE DE L'ADSORPTION SUR FeBA	104
IV.2.1. Influence de la dose d'adsorbant.....	105
IV.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat.....	106
IV.2.3. Influence du pH.....	107
IV.2.4. Influence de la température	108
IV.2.5. Thermodynamique d'adsorption.....	109
IV.2.6. Influence des anions.....	111
IV.3. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION	112
IV.3.1. Etude des isothermes d'adsorptions.....	112
IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorptions.....	113
IV.3.3. Etude cinétique d'adsorption.....	116
IV.3.3.1. Modèle du pseudo-premier-ordre	116
IV.3.3.2. Modèle du pseudo-second-ordre.....	117
IV.4. CONCLUSION	119
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	120

CHAPITRE V : ETUDE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DU MET

V.1. ETUDES PRELIMINAIRES	122
V.1.1. Photolyse directe.....	122
V.1.1.1. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photolyse du MET....	122
V.1.1.2. Influence du pH sur la photolyse du MET à 365 nm.....	124
V.1.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	124
V.2. PHOTODEGRADATION DU MET PAR TiO₂/FeBA	125
V.2.1. Dégradation photocatalytique du MET à 365 nm.....	125
V.2.2. Effet de la charge du catalyseur.....	127
V.2.3. Influence de la concentration initiale du MET.....	128
V.2.4. Influence de la valeur initiale du pH.....	129
V.2.5. Effet des ions inorganiques.....	130
V.2.5.1. Effet des ions carbonates et bicarbonates.....	131

V.2.5.2. Effet des ions chlorure.....	133
V.2.5.3. Effet des ions sulfates.....	134
V.2.6. Effet de la longueur d'onde d'irradiation	135
V.2.7. Effet de la température de calcination	137
V.3. ETUDE MECANISTIQUE	139
V.3.1. Implication des espèces réactives oxydantes.....	139
V.3.1.1. Implication des radicaux Hydroxyle (*OH)	140
V.3.1.2. Implication des radicaux superoxydes (O ₂ *-)......	140
V.3.1.3. Implication des trous positifs (h ⁺).....	141
V.3.2. Mécanisme de dégradation du MET dans le système TiO ₂ /FeBA.....	142
V.4. EFFICACITE DU PROCESSUS DANS DES MATRICES REELLES.....	144
V.5. DEGRADATION ET MINERALISATION DU MET.....	148
V.6. EFFICACITE DU CATALYSEUR RECYCLE.....	150
V.7. CONCLUSION.....	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153

CHAPITRE VI : ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTÉRIENNE DES MATERIAUX

VI.1. TESTS ANTIBACTÉRIENS.....	157
VI.1.1. Méthode de diffusion en puits.....	157
VI.1.2. Méthode du flacon agité	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	166
CONCLUSION GENERALE.....	168
PERSPECTIVES	172

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE		
Figure I.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	15
Figure I.2	Motif de la maille de TiO ₂	19
Figure I.3	Structures cristallines du TiO ₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c)	20
Figure I.4	Structures de tétraèdre siliceux et d'octaèdre alumineux	27
Figure I.5	Représentation schématique de la structure d'une smectite	28
Figure I.6	Représentation d'un feuillet de type T-O	29
Figure I.7	Représentation d'un feuillet de type T-O-T	29
Figure I.8	Représentation d'un feuillet de type T-O-T-O	29
Figure I.9	Méthode de préparation des argiles pontées	34
Figure I.10	Anatomie d'une bactérie	46
Figure I.11	Structures de la membrane et de la paroi chez les bactéries Gram ⁺ /Gram ⁻	48
Figure I.12	Proposition du mécanisme bactéricide en présence de TiO ₂	50
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES		
Figure II.1	Dispositif d'irradiation à 254 nm et le spectre d'émission de la lampe germicide 30 W	62
Figure II.2	Dispositif d'irradiation à 300 nm < λ_{irr} < 450 nm et spectre d'émission de la lampe polychromatique.	63
Figure II.3	Dispositif d'irradiation solaire simulée (290 nm < λ_{irr} < 800 nm) et spectre d'émission de la lampe xénon.	64
Figure II.4	Dispositif d'irradiation en lumière naturelle.	64
Figure II.5	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	69
Figure II.6	Schéma de fonctionnement d'un MEB	71
Figure II.7	Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide	72
Figure II.8	Illustration de la méthode de diffusion en puits.	75

Figure II.9	Courbe d'étalonnage du MET	77
	CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU METOPROLOL ET DES MATERIAUX SYNTHETISES	
Figure III.1	Spectre d'absorption UV-visible du MET en solution aqueuse (3×10^{-5} M, pH = 6,2)	80
Figure III.2	Evolution spectrale d'une solution du MET (3×10^{-5} M, pH = 6,2) pendant 9 jours.	81
Figure III.3	Spectre UV-visible du [MET] = 3×10^{-5} M à différents pH (a) et diagramme de spéciation du MET en fonction de pH (b).	82
Figure III.4	Spectre infrarouge du tartrate de métoprolol	82
Figure III.5a	Diffractionogrammes des échantillons de bentonite : BN, BA et FeBA	85
Figure III.5b	Diffractionogrammes des nanocomposites TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA et TiO ₂ /FeBA et les NPs de TiO ₂ .	86
Figure III.6a	Spectres FTIR des échantillons de bentonites : BN, BA et FeBA	88
Figure III.6b	Spectres FTIR des échantillons des nanocomposites TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA TiO ₂ /FeBA et des NPs TiO ₂ .	89
Figure III.7	Images MEB des échantillons de bentonite : (a) BN, (b) BA et (c) FeBA, (d) TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA et (f) TiO ₂ /FeBA nanocomposites.	90
Figure III.8	Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ des différents matériaux	93
Figure III.9 :	Spectre Raman du MET adsorbé sur les NPs de TiO ₂ et les nanocomposites TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA, TiO ₂ /FeBA.	93
Figure III.10a	Spectres de réflexion diffuse UV-Vis de TiO ₂ , TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA et TiO ₂ /FeBA.	94
Figure III.10b	Energie de la bande interdite de TiO ₂ , TiO ₂ /BN, TiO ₂ /BA et TiO ₂ /FeBA	96
Figure III.11	Détermination du point de charge nulle : (a) des différentes bentonites et (b) des NPs et nanocomposites de TiO ₂ .	97
	CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ADSORPTION DU MET SUR LA BENTONITE MODIFIEE FeBA	
Figure IV.1	Cinétiques de l'adsorption du MET en présence des différentes bentonites (1 g L ⁻¹), [MET]= 3×10^{-5} M ; T = 20 ± 1 °C.	103
Figure IV.2	Influence de la dose de FeBA sur la rétention du [MET] = 3×10^{-5} M T = 20 ± 1 °C.	105

Figure IV.3	Influence de la concentration initiale du MET sur sa rétention sur FeBA ; Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = \text{g L}^{-1}$.	107
Figure IV.4	Influence du pH initial sur l'adsorption du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) sur FeBA Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$.	108
Figure IV.5	Influence de la température sur l'adsorption du MET [$3 \times 10^{-5} \text{ M}$] sur FeBA (1 g L^{-1}) ; $\text{pH} = 5$.	109
Figure IV.6	Effet de la température sur les constantes d'équilibre.	110
Figure IV.7	Influence des sels [$5 \times 10^{-3} \text{ M}$] sur l'adsorption du MET= [$3 \times 10^{-5} \text{ M}$] sur FeBA Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$.	112
Figure IV.8	Isotherme d'adsorption du MET sur FeBA (1 g L^{-1}).	113
Figure IV.9	Modèle linéaire pour le MET, (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$.	115
Figure IV.10	Application du modèle de pseudo 1 ^{er} à l'adsorption du MET sur FeBA	117
Figure IV.11	Application du modèle de pseudo 2 ^{ème} ordre à l'adsorption du MET sur FeBA.	118
CHAPITRE V : ETUDE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DU MET		
Figure V.1a	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de disparition du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$) par photolyse.	123
Figure V.1b	Recouvrement du spectre d'absorption du MET par diverse sources lumineuses	123
Figure V.2	Influence du pH sur la photolyse du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) à 365 nm.	124
Figure V.3	Cinétiques d'adsorption du MET en présence des catalyseurs synthétisés (1 g L^{-1}), $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.	125
Figure V.4	Photolyse et photodégradation de MET en présence des catalyseurs (1 g L^{-1}) sous irradiation à 365 nm, $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$, $T = 20^\circ\text{C}$.	126
Figure V.5	Effet de la concentration de TiO_2/FeBA sur la photodégradation du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$) à 365 nm.	127
Figure V.6	Effet de la concentration initiale de la dégradation du MET sous irradiation UV en présence de TiO_2/FeBA (1 g L^{-1}).	128
Figure V.7	Influence du pH initial sur la photodégradation du MET dans le système MET/ TiO_2/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}).	130
Figure V.8a	Spéciation des ions carbonate et bicarbonate en fonction du pH.	132
Figure V.8b	Effet des ions carbonates et bicarbonates sur la photodégradation du MET dans le système MET/ TiO_2/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}).	132
Figure V.9	Effet des ions chlorures sur la photodégradation du MET dans le système MET/ TiO_2/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}).	134

Figure V.10	Effet des ions sulfates sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1 g L ⁻¹).	135
Figure V.11	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du MET MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹ , pH=6,2).	137
Figure V.12a	Rendement de l'activité photocatalytique des échantillons calcinés à différentes températures dans le système MET/TiO ₂ /FeBA (3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹ , pH=6,2).	138
Figure V.12b	Spectre Raman des échantillons calcinés à différentes températures.	139
Figure V.13	Effet de l'isopropanol sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹).	140
Figure V.14	Effet du chloroforme sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹).	141
Figure V.15 :	Effet du triéthanolamine sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹).	142
Figure V.16	Schéma illustrant le mécanisme photocatalytique potentiel proposé du nanocomposite TiO ₂ /FeBA lors d'une irradiation par lumière UV et visible/solaire	143
Figure V.17	Site de prélèvement Oued Boumerzoug (stade Chahid Hamlaoui)	145
Figure V.18	Dégradation photocatalytique du MET dans des matrices environnementales réelles sous (a) lumière UV et (b) lumière solaire.	148
Figure V.19a	Chromatogramme HPLC d'une solution aqueuse de MET (3×10 ⁻⁵ M ⁻¹)	149
Figure V.19b	Chromatogrammes HPLC d'une solution aqueuse de MET/TiO ₂ /FeBA(3×10 ⁻⁵ M, 1g L ⁻¹).	149
Figure V.20	Pourcentages de Photodégradation du MET suivi par CLHP et COT sous différentes sources d'irradiation.	150
Figure V.21	Cycles de dégradation du MET en présence du catalyseur TiO ₂ /FeBA.	151
CHAPITRE VI : ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTÉRIENNE DES MATERIAUX		
Figure VI.1	Zone d'inhibition d'E. coli et de S. aureus incubés dans de l'agar nutritif à pH=10 : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO ₂ /BA (4), TiO ₂ /BN (5), TiO ₂ /FeBA (6) et TiO ₂ (7).	158
Figure VI.2	Zone d'inhibition d'E. Coli et de S. aureus incubés dans de l'agar nutritif à pH=3: BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO ₂ /BA (4), TiO ₂ /BN (5), TiO ₂ /FeBA (6) et TiO ₂ (7).	159

Figure VI.3	Zone d'inhibition d' <i>E. coli</i> et de <i>S. aureus</i> incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 20 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO ₂ /BA (4), TiO ₂ /BN (5), TiO ₂ /FeBA (6) et TiO ₂ (7).	160
Figure VI.4	Zone d'inhibition d' <i>E. coli</i> et de <i>S. aureus</i> incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 30 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO ₂ /BA (4), TiO ₂ /BN (5), TiO ₂ /FeBA (6) et TiO ₂ (7).	161
Figure VI.5	Zone d'inhibition d' <i>E. coli</i> et de <i>S. aureus</i> incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 50 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO ₂ /BA (4), TiO ₂ /BN (5), TiO ₂ /FeBA (6) et TiO ₂ (7).	162
Figure VI.6	Effet antibactérien de TiO ₂ /FeBA contre (a) <i>E. coli</i> et (b) <i>S. aureus</i> ; Photolyse (bactérie seule à différents temps d'irradiation), adsorption (bactérie + TiO ₂ /FeBA à l'obscurité) et photocatalyse (bactérie + TiO ₂ /FeBA à différents temps d' irradiation).	164

LISTE DES TABLEAUX

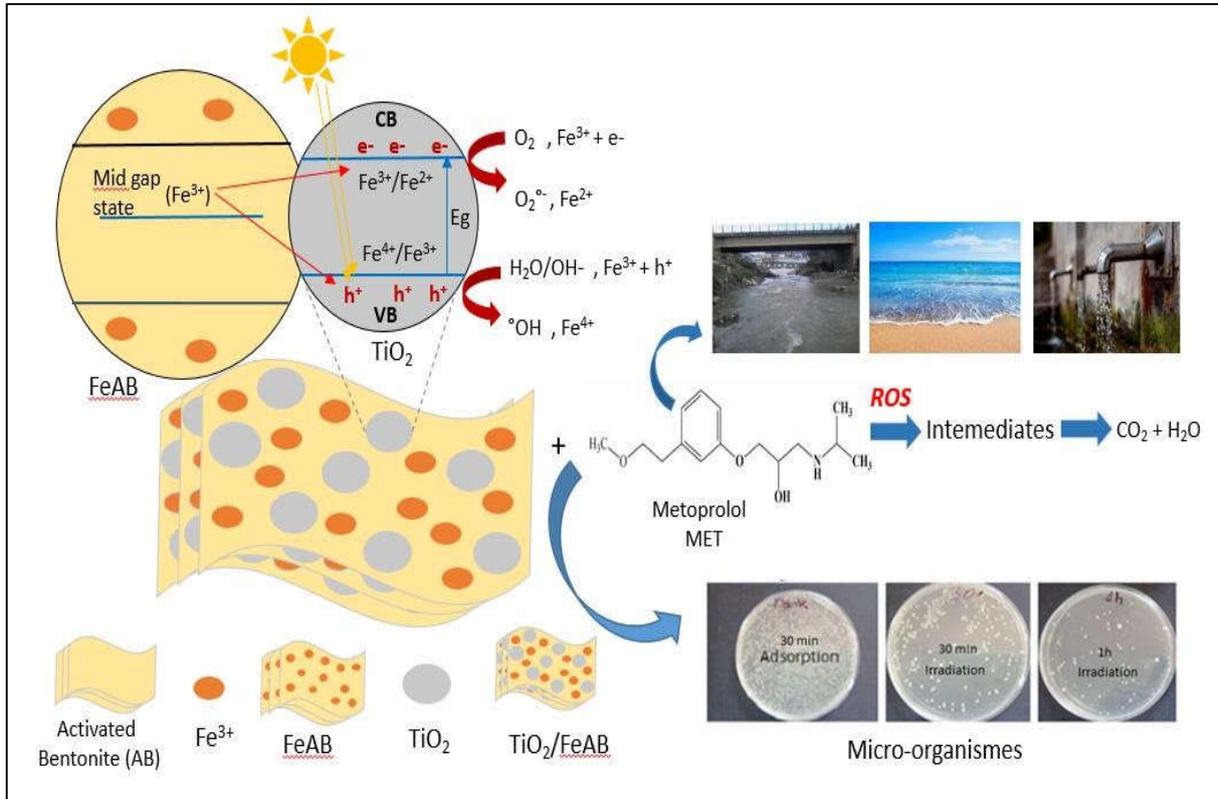
Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Caractéristiques du dioxyde de titane	21
Tableau I.2	Classification des principaux groupes de minéraux argileux	30
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques du tartrate de métoprolol	76
Tableau III.1	Propriétés physico-chimique de la bentonite de Maghnia	84
Tableau III.2	Taille moyenne des cristallites de la bentonite naturelle et des échantillons synthétisés	87
Tableau III.3	Composition élémentaire (en % massique) des échantillons déterminés par EDS	91
Tableau III.4	Surface spécifique et volume total des pores pour les différents matériaux par la méthode de BET.	92
Tableau III.5	Estimation de la valeur de la bande interdite E_g et les longueurs d'onde correspondantes.	96
Tableau III.6	valeurs du pH_{PZC} des différents matériaux	97
Tableau IV.1	Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MET sur FeAB	111
Tableau IV.2	Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin	116
Tableau IV.3	Paramètres cinétiques des modèles pseudo 1 ^{er} et 2 ^{ème} ordres	118
Tableau V.1	Valeurs de la constante de vitesse pour les différentes concentrations de MET	129
Tableau V.2	Constantes de vitesse (k) et le pourcentage de dégradation pour le MET à différentes concentrations d'anions inorganiques.	131
Tableau V.3	Taux de dégradation, constante de vitesse et coefficient de corrélation du MET	137
Tableau V.4 :	Composition chimique des matrices d'eau réelles sélectionnées.	144
Tableau V.5	Constantes de vitesse et pourcentages de dégradation du MET dans les systèmes environnementales réelles.	145
Tableau VI.1	Zone d'inhibition (en mm) des échantillons pour E. coli et S. aureus (V=30 μ l).	161
Tableau VI.	Zone d'inhibition (en mm) des échantillons pour E. coli et S. aureus (V=50 μ l).	162

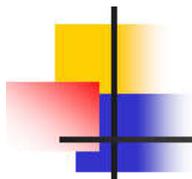
Liste des abréviations

UNOP	Union Nationale des Opérateurs de Pharmacies
AIPEA	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
CMS	Clay Mineral Society
STEP	Stations de traitement des eaux polluées
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
PP	Produits pharmaceutiques
NPs	Nanoparticules
MET	Tartrate de métoprolol
ATE	Aténolol
PRO	Propranolol
IPA	Isopropanol
TEA	Triéthanolamine
DMSO	Diméthyle sulfoxyde
TiO ₂	Dioxyde de titane
BN	Bentonite naturelle
BA	Bentonite activée
FeBA	Fer-bentonite
TiO ₂ / FeBA	Dioxyde de titane/ Fer-bentonite
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
ROS	(reactive oxygen species) espèces réactives de l'oxygène
COT	Carbone organique total
OPW	Offshore produced water
MAN	Minéraux d'argile naturelle
pKa	Constante d'acidité
Kow	coefficient de partage octanol/eau
PILC	(Pillared Clay) Argile pontée
·OH	Radical hydroxyle
e ⁻	Electron
h ⁺	Trou positif
CLHP	Chromatographie liquide à haute performance
Eg	Energie de la bande gap
BV	Bande de valence

BC	Bande de conduction
A	Absorbance
UV	Ultra-violet
Suntest	Dispositif de simulation d'irradiation solaire
V	Volt
E°	potentiel standard d'oxydo-réduction
λ	la longueur d'onde
ϵ	coefficient d'absorption molaire
Θ	l'angle de diffraction des rayons X
M	Mole/litre
Kapp	Constante de vitesse apparente
R ²	Coefficient de corrélation
1/n	Facteur d'hétérogénéité
q _e	Capacité d'adsorption à l'équilibre
q _m	Capacité maximale d'adsorption
DRX	Diffraction des Rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	(Energy dispersive X-ray spectroscopy) spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
BET	Brunauer-Emmet-Teller
T	Couche Tétraédrique
O	Couche Octaédrique
CEC	Capacité d'échange cationique
PZC	Point de Zéro Charge
Eq.	Equation
Gram ⁺	Gram positif
Gram ⁻	Gram négatif
E. coli	Escherichia coli
S. aureus	Staphylococcus aureus
LPS	Lipopolysaccharide
UFC/mL	unité de formation de colonies/mL.

Résumé Graphique





INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La croissance de la population mondiale et l'expansion des activités humaines, notamment industrielles, mettent en péril les réserves d'eau potable en introduisant des substances nocives. Les produits pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens deviennent un danger environnemental croissant. La consommation de produits pharmaceutiques atteint 420 millions de boîtes annuellement en Algérie, sur un total de 730 millions de boîtes produites, d'après l'Union Nationale des Opérateurs de Pharmacies (UNOP) [1]. Certains pays connaissent une stagnation de la consommation de médicaments, tandis que dans d'autres États, une augmentation significative de la consommation est enregistré d'année en année [2].

Récemment, on a observé une augmentation de la détection de médicaments dans les eaux de surface, les eaux souterraines, et même dans l'eau potable. Ces médicaments peuvent avoir des conséquences néfastes sur la faune, la flore, et perturber les écosystèmes [3]. Ils représentent un nouveau type de polluants qui suscitent l'intérêt du public et des scientifiques. Les émissions provenant des sites de fabrication, de l'industrie, des déchets directs de médicaments non utilisés dans les foyers, ainsi que l'excrétion suite à l'administration de médicaments aux humains et aux animaux, contribuent tous à cette pollution [4],[5].

Plusieurs micropolluants organiques ne sont pas correctement éliminés par les stations d'épurations traditionnelles (STEP) qui utilisent des méthodes telles que l'adsorption physique ou la biodégradation. Certains de ces composés persistants s'accumulent dans l'environnement. Les taux d'élimination de certaines molécules au sein des stations d'épuration restent inférieurs à 30%, notamment les bêta-bloquants, parmi les substances pharmaceutiques les plus détectées dans l'environnement [6] ,[7]. Dans cette étude, le tartrate de métoprolol (MET) a été sélectionné comme polluant modèle. Le tartrate de métoprolol est l'un des bêta-bloquants les plus courants. Il est utilisé pour le traitement de différentes maladies cardiovasculaires telles que l'hypertension, la maladie coronarienne et les arythmies [8] [9]. Ce bêta-bloquant est considéré comme très nuisible pour l'environnement en raison de sa solubilité dans l'eau et de sa stabilité dans les systèmes aquatiques. Il a été détecté à des teneurs de l'ordre de ng/L - µg/L dans les eaux de surface [10] [4]. Par exemple, en Europe, l'aténolol et le métoprolol représentent plus de 80% de l'utilisation totale des bêta-bloquants [11]. Néanmoins, les proportions de divers bêta-bloquants dans la consommation totale varient d'un pays à l'autre et au fil du temps [11]. Il a été observé que le métoprolol est relativement persistant dans les

environnements aqueux, avec des demi-vies mesurées 39 fois supérieures à celles du propranolol, un autre bêta-bloquant largement utilisé [5]. Par conséquent, l'étude de l'élimination efficace de ce produit pharmaceutique des systèmes aquatiques est d'un grand intérêt en raison de ses propriétés mentionnées ci-dessus.

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) semblent constituer une bonne alternative pour surmonter les lacunes des traitements conventionnels. Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène, basée sur des photocatalyseurs semi-conducteurs, est une technologie respectueuse de l'environnement, efficace et économique pour l'élimination des composés organiques [12]. Le radical hydroxyle créé par la paire e^-/h^+ produite lorsque le semi-conducteur est exposé à la lumière UV est utilisé pour oxyder les molécules organiques en utilisant un semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO_2) [4]. Le TiO_2 a été largement utilisé et est devenu un photocatalyseur pour une grande variété de décontaminations de polluants récalcitrants [13],[14]. L'activité photocatalytique du TiO_2 dépend de nombreux aspects tels que la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la porosité [15]. Cependant, l'activité photocatalytique du TiO_2 est entravée par plusieurs facteurs tels qu'une petite surface spécifique, une faible capacité d'adsorption et une agglomération des particules conduisant à une efficacité photocatalytique réduite. Dans certains cas, les agglomérats pourraient bloquer la pénétration de la lumière dans la solution. Il pourrait également être très difficile de récupérer les poudres après la réaction.

De nombreuses approches et matériaux ont été utilisés pour palier à ces lacunes, notamment des ajustements morphologiques tels que l'augmentation de la surface et de la porosité, ainsi que des modifications chimiques impliquant l'incorporation de composants supplémentaires dans la structure du TiO_2 [16]. Parmi ces matériaux, les argiles ont suscité une attention considérable en raison de leur abondance dans la croûte terrestre, de leurs caractéristiques non toxiques, de leur inertie chimique, de leur porosité, de leur morphologie en couches et de leur stabilité mécanique [16],[17]. Le procédé de pontage des argiles implique l'utilisation d'une argile à feuillets, appelée silicate lamellaire, comme structure hôte. Entre ces feuillets, des espèces polymériques organiques et/ou minérales de taille importante sont insérées par échange cationique, afin de produire des matériaux plus microporeux et caractérisés par un espacement interfoliaire important. La rigidité du matériau est obtenue par calcination, les transformant en piliers fixes. Les complexes inorgano-argileux sont formés d'argiles homosodiques dans lesquelles des polycations métalliques tels que Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} et titane Ti^{4+} ont été intercalés. Les argiles pontés par des oxydes métalliques présentent des propriétés remarquables en termes

d'absorption, de catalyse et de photocatalyse, ce qui a suscité un intérêt considérable à l'échelle mondiale. Elles ont été efficacement utilisées pour éliminer la pollution organique des eaux. [18],[19],[20], [21],[22]. Les argiles expansibles modifiées par Fe^{3+} ont également fait l'objet d'études approfondies au cours de la dernière décennie, principalement en vue de leur utilisation comme catalyseurs hétérogènes de type like-Fenton en présence de H_2O_2 [23],[24],[25].

Une autre propriété, également très importante, du dioxyde de titane et des argiles est leur application dans l'inactivation des bactéries. . Outre leur activité photocatalytique qui permet la minéralisation des molécules organiques toxiques en H_2O et CO_2 , les films de TiO_2 sont largement utilisés comme revêtements photocatalytiques dans diverses applications. Ainsi, les matériaux revêtus de TiO_2 , tels que les dispositifs médicaux, les tissus, les implants dentaires, les matériaux de construction et les revêtements d'emballage alimentaire, jouent un rôle efficace dans le contrôle des infections pathogènes [26],[27],[28],[29]. Sous la lumière visible, les espèces réactives de l'oxygène (reactive oxygen species) (ROS) photo-générées à la surface du TiO_2 sont responsables de la destruction d'une large gamme de microorganismes dans l'eau, l'air et sur les surfaces [30],[31],[32]. Tout comme le TiO_2 , des propriétés antibactériennes ont également été observées chez certains minéraux géologiques naturels, suggérant des possibilités pour de nouveaux composés thérapeutiques [33],[34],[35]. Certains minéraux argileux libèrent des métaux de transition solubles lorsqu'ils sont hydratés, ayant la capacité de tuer les bactéries pathogènes émergentes [36],[37]. Des recherches ont montré que certains ions présents dans les argiles, notamment Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , et Fe^{2+} , sont responsables de cette activité antibactérienne, indépendamment du pH [38].

L'argile étudiée dans ce travail, est une bentonite du gisement de Roussel à Hammam Boughrara, Maghnia, l'une des argiles les plus répandues en Algérie. Elle a été l'objet de diverses études de recherche portant sur son efficacité dans l'élimination de polluants organiques ou inorganiques [39],[40]. Cette argile naturelle contient une proportion élevée de montmorillonite, un aluminosilicate hydraté. Les substitutions isomorphes dans sa structure cristalline confèrent une charge négative permanente à la surface des couches, permettant à la montmorillonite d'échanger des cations (CEC) et d'absorber des molécules d'eau (capacité d'inflation) [41],[42].

Ce travail présente la synthèse par combinaison des deux méthodes sol-gel et hydrothermale, la caractérisation, ainsi que l'activité photocatalytique et antibactérienne des nanocomposites de la bentonite intercalée par des solutions de Fe^{3+} et de TiO_2 (TiO_2/Fe -Bentonite).

Contrairement à la plupart des études existantes qui utilisent les ions Fe^{3+} et TiO_2 séparément, peu de recherches ont été menées sur la synthèse et les applications photocatalytiques et antibactériennes des nanocomposites TiO_2/Fe -bentonite. L'originalité de cette étude réside aussi dans l'utilisation de l'énergie solaire avec les nanocomposites TiO_2/Fe -bentonite pour la dégradation des produits pharmaceutiques présents dans les eaux, rendant ainsi le système plus respectueux de l'environnement. L'efficacité photocatalytique des matériaux synthétisés a été évaluée pour la dégradation du tartrate de métoprolol (MET), tandis que l'activité antibactérienne des échantillons a été testée contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*, représentant respectivement les bactéries à Gram négatif et à Gram positif.

Nous avons choisi le plan ci-dessous pour améliorer la présentation des expériences menées et des résultats obtenus :

Le premier chapitre de la thèse est dédié à une étude bibliographique, il comprend quatre parties qui explorent différents aspects. La première partie examine l'impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement, en mettant l'accent sur les β -bloquants. La deuxième partie se concentre sur la photocatalyse hétérogène, en détaillant le principe, les propriétés physiques du TiO_2 , les méthodes de synthèse et le rôle de TiO_2 dans le traitement des polluants organiques persistants. Elle présente également un aperçu sur le traitement photocatalytique solaire. La troisième partie explore l'utilisation des argiles dans la dépollution de l'eau, en soulignant leur capacité à adsorber les produits pharmaceutiques, ainsi que le potentiel des nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{argile}$ dans le développement de matériaux photocatalytiques avancés. Enfin, la quatrième partie examine l'effet antibactérien de l'oxyde de titane et de la bentonite, en fournissant une synthèse bibliographique des travaux dans ce domaine.

Le second chapitre traitera des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées dans cette étude. Dans un premier temps, la méthode de synthèse des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et de fer supportés sur la bentonite ($\text{TiO}_2/\text{fer}/\text{bentonite}$) est détaillée. Ensuite, les principes des différents appareils de caractérisation physico-chimique utilisés sont exposés afin d'obtenir le maximum d'informations sur les propriétés structurales et morphologiques des photocatalyseurs élaborés.

Les résultats de cette thèse sont répartis entre les chapitres trois, quatre, cinq et six. Dans le troisième chapitre, nous commencerons par une caractérisation du métoprolol réalisée par spectrophotométrie UV-visible et spectrométrie infrarouge (IR). Ensuite, nous procéderons à une caractérisation de la bentonite naturelle (BN), bentonite activée (BA) et la bentonite activée

et pontée par le Fe^{3+} (FeBA), ainsi que des nanocomposites synthétisés (TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA) par diverses techniques DRX, FTIR, BET, MEB/EDS et la spectroscopie UV-Visible.

Étant donné la nature adsorbante des argiles, en particulier de la bentonite, le chapitre quatre s'est focalisé sur l'étude de l'adsorption du MET sur la bentonite modifiée par l'acide et le fer (FeBA), qui a démontré une efficacité meilleure par rapport à la bentonite naturelle et à la bentonite activée. L'étude de l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption ainsi que le calcul de quelques paramètres thermodynamiques ont été élaborés.

Quant au cinquième chapitre, nous exposons une étude précise de la dégradation du MET dans le système TiO_2/FeBA sous irradiation UV et solaire. Nous avons suivi la cinétique de disparition du MET et étudié l'influence de divers paramètres (le pH, la concentration du substrat et du catalyseur, la présence des ions inorganiques, la longueur d'onde d'irradiation ...) sur l'orientation et la vitesse de la réaction. Enfin, l'efficacité du processus dans les matrices environnementales réelles sous irradiation UV et solaire sont déterminés ainsi que la minéralisation (suivi par COT) et la régénération du catalyseur.

Le chapitre final explorera l'activité antibactérienne des échantillons de bentonite et des matériaux synthétisés en utilisant l'inactivation des bactéries *Escherichia coli* (bactéries à Gram négatif) et *Staphylococcus aureus* (bactéries à Gram positif), choisies comme modèles d'agents pathogènes. Les tests antibactériens ont été effectués en utilisant (i) la méthode de diffusion en puits et (ii) la méthode de dénombrement des micro-organismes en milieu liquide (eau saline).

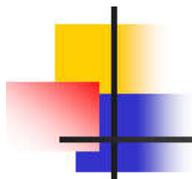
Le manuscrit se termine par une conclusion générale résumant les résultats principaux de cette thèse, suivie par des perspectives pour de futures recherches.

Références bibliographiques

- [1] « Algérie Eco, toute l'actualité de l'économie en Algérie », Algeria Eco. Disponible sur: <https://www.algerie-eco.com/>
- [2] « OECD, European Union, 2014. Health at a Glance: Europe 2014, Health at a Glance: Europe. OECD Publishing. -
- [3] F.-A. Weber *et al.*, « Les produits pharmaceutiques dans l'environnement-perspective à l'échelle mondiale », *IWW Rhein.-Westfaelisches Inst. Für Wasser*, p. 3-4, 2014.
- [4] V. Romero, P. Marco, J. Gimenez, et S. Esplugas, « Adsorption and photocatalytic decomposition of the-blocker metoprolol in aqueous titanium dioxide suspensions: kinetics, intermediates, and degradation pathways », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013, <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/138918/abs/>
- [5] Y. Yu, Y. Liu, X. Wu, Z. Weng, Y. Hou, et L. Wu, « Enhanced visible light photocatalytic degradation of metoprolol by Ag-Bi₂WO₆-graphene composite », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 142, p. 1-7, 2015.
- [6] A. nationale de Pharmacie, « Médicaments et environnement », *Rapp. L'Académie Natl. Pharm. Sept.*, 2008.
- [7] L. Sun *et al.*, « Transcriptional responses in adult zebrafish (*Danio rerio*) exposed to propranolol and metoprolol », *Ecotoxicology*, vol. 24, p. 1352-1361, 2015.
- [8] M. L. Wilde, S. Montipo, et A. F. Martins, « Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation », *Water Res.*, vol. 48, p. 280-295, 2014.
- [9] B. Abramović, S. Kler, D. Šojić, M. Laušević, T. Radović, et D. Vione, « Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways », *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, p. 123-132, 2011.
- [10] M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, et D. Barceló, « Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes », *Environ. Int.*, vol. 36, n° 1, p. 15-26, 2010.
- [11] A. C. Alder, C. Schaffner, M. Majewsky, J. Klasmeier, et K. Fenner, « Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland », *Water Res.*, vol. 44, n° 3, p. 936-948, 2010.
- [12] B. Szczepanik, « Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review », *Appl. Clay Sci.*, vol. 141, p. 227-239, 2017.
- [13] Y. Zhang, M. Zhao, J. Huang, N. Zhao, et H. Yu, « Controllable synthesis, photocatalytic property, and mechanism of a novel POM-based direct Z-scheme nano-heterojunction α -Fe₂O₃/P₂Mo₁₈ », *Molecules*, vol. 28, n° 18, p. 6671, 2023.
- [14] N. Zhang *et al.*, « Crystal Engineering of TiO₂ for Enhanced Catalytic Oxidation of 1,2-Dichloroethane on a Pt/TiO₂ Catalyst », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, n° 17, p. 7086-7096, mai 2023, doi: 10.1021/acs.est.3c00165.
- [15] X. Feng, B. Wang, G. Gao, S. Gao, C. Xie, et J.-W. Shi, « MnCo₃-yO_x bimetallic oxide prepared by ultrasonic technology for significantly improved catalytic performance in the reduction of NO_x with NH₃ », *Fuel*, vol. 352, p. 129159, 2023.
- [16] J.-H. Yang, H. Piao, A. Vinu, A. A. Elzatahry, S.-M. Paek, et J.-H. Choy, « TiO₂-pillared clays with well-ordered porous structure and excellent photocatalytic activity », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 11, p. 8210-8215, 2015.
- [17] B. Rhouta *et al.*, « Surfactant-modifications of Na⁺-beidellite for the preparation of TiO₂-Bd supported photocatalysts: II—Physico-chemical characterization and photocatalytic properties », *Appl. Clay Sci.*, vol. 115, p. 266-274, 2015.

- [18] N. Bouanimba et R. Zouaghi, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », 2014,
- [19] D. Bamba, M. Coulibaly, et D. Robert, « Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO₂ », *Sci. Total Environ.*, vol. 580, p. 1489–1504, 2017.
- [20] B. Babić *et al.*, « Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 1, p. 635–640, 2012.
- [21] A. Akyol et M. Bayramoğlu, « Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst », *J. Hazard. Mater.*, vol. 124, n° 1–3, p. 241–246, 2005.
- [22] R. M. Mohamed, I. A. Mkhallid, E. S. Baeissa, et M. A. Al-Rayyani, « Photocatalytic degradation of methylene blue by Fe/ZnO/SiO₂ nanoparticles under visiblelight », *J. Nanotechnol.*, vol. 2012, 2012,
- [23] Y. Gao, Y. Guo, et H. Zhang, « Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH », *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, p. 105–113, 2016.
- [24] L. C. Oliveira, R. V. Rios, J. D. Fabris, K. Sapag, V. K. Garg, et R. M. Lago, « Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water », *Appl. Clay Sci.*, vol. 22, n° 4, p. 169–177, 2003.
- [25] Q. Shen, S. Mao, Y. Zhou, Y. Xie, et P. Tang, « The adsorption and Fenton catalytic degradation of tetracycline by Fe³⁺ and Fe²⁺ modified bentonite », *Ferroelectrics*, vol. 594, n° 1, p. 90–97, juill. 2022, doi: 10.1080/00150193.2022.2078119.
- [26] A. A. Tireli, I. D. R. Guimarães, J. C. D. S. Terra, R. R. Da Silva, et M. C. Guerreiro, « Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, n° 2, p. 870–881, janv. 2015, doi: 10.1007/s11356-014-2973-x.
- [27] M. A. Vargas et J. E. Rodríguez-Páez, « Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 459, p. 192–205, 2017.
- [28] S. Malmir, A. Karbalaeei, M. Pourmadadi, J. Hamedi, F. Yazdian, et M. Navaee, « Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite », *Carbohydr. Polym.*, vol. 234, p. 115835, 2020.
- [29] M. Moosavi, « Bentonite clay as a natural remedy: a brief review », *Iran. J. Public Health*, vol. 46, n° 9, p. 1176, 2017.
- [30] D. Plachá, K. Rosenbergová, J. Slabotínský, K. M. Kutlákova, S. Študentová, et G. S. Martynková, « Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection », *J. Hazard. Mater.*, vol. 271, p. 65–72, 2014.
- [31] K. D. Morrison, J. C. Underwood, D. W. Metge, D. D. Eberl, et L. B. Williams, « Mineralogical variables that control the antibacterial effectiveness of a natural clay deposit », *Environ. Geochem. Health*, vol. 36, n° 4, p. 613–631, août 2014, doi: 10.1007/s10653-013-9585-0.
- [32] L. B. Williams et S. E. Haydel, « Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents », *Int. Geol. Rev.*, vol. 52, n° 7–8, p. 745–770, mai 2010, doi: 10.1080/00206811003679737.
- [33] C. C. Otto et S. E. Haydel, « Exchangeable ions are responsible for the in vitro antibacterial properties of natural clay mixtures », *PLoS One*, vol. 8, n° 5, p. e64068, 2013.
- [34] H. M. Yadav, T. V. Kolekar, S. H. Pawar, et J.-S. Kim, « Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO₂ nanoparticles under fluorescent light », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 27, n° 3, p. 57, mars 2016, doi: 10.1007/s10856-016-5675-8.

- [35] R. Djellabi, M. Fouzi Ghorab, C. L. Bianchi, G. Cerrato, et S. Morandi, « Removal of crystal violet and hexavalent chromium using TiO₂-bentonite under sunlight: effect of TiO₂ content », *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 7, n° 01, p. 1-8, 2016.
- [36] F. Mahammedi, « Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto bentonite Maghnia », *Arab J Chem Env. Res*, vol. 8, p. 83-96, 2021.
- [37] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, et M. A. Vicente, « A review on characterization of pillared clays by specific techniques », *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, n° 2, p. 97-105, 2011.
- [38] S. Yang, G. Liang, A. Gu, et H. Mao, « Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intragallery templating method », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 10, p. 3948-3954, 2013.
- [39] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, et Z. Dang, « Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n° 2-3, p. 901-908, 2009.
- [40] J. Marques, T. D. Gomes, M. A. Forte, R. F. Silva, et C. J. Tavares, « A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO₂ nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor », *Catal. Today*, vol. 326, p. 36-45, 2019.
- [41] F. BELHOCINE et M. BOUFATIT, « L'Adsorption sélective des Effluents Inorganiques avec la Bentonite (Maghnia) Activée »
<https://www.asjp.cerist.dz/en/downArticlepdf/284/4/1/15174>
- [42] V. Kimambo, J. Y. N. Philip, et E. H. Lugwisha, « Suitability of Tanzanian kaolin, quartz and feldspar as raw materials for the production of porcelain tiles », *Int. J. Sci. Technol. Soc.*, vol. 2, n° 6, p. 201, 2014.



CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITE SUR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

Parmi les différentes catégories de micro-polluants organiques identifiées à l'échelle mondiale, il y a eu une attention croissante de la part des scientifiques et du public sur les résidus environnementaux et les caractéristiques toxicologiques des produits pharmaceutiques et de soins personnels [1]. Les médicaments, comprenant des produits tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les hormones, les bêta-bloquants, les régulateurs lipidiques sanguins et les antiépileptiques, ainsi que les produits de soins personnels, tels que les antimicrobiens, les filtres ultraviolets, les conservateurs et les répulsifs pour insectes, constituent une gamme de substances chimiques utilisées dans les activités quotidiennes de la vie humaine [2]. Ils représentent une catégorie de composés chimiques largement utilisés dans les domaines de la santé humaine, de la cosmétique, de l'agriculture et de la médecine vétérinaire. Ils sont répandus dans les environnements aquatiques et terrestres à l'échelle mondiale et ont été impliqués dans la cause d'effets néfastes tant sur les êtres humains que sur les organismes non ciblés [3] conduisant à l'émergence de pathogènes hautement résistants [4]. La majorité des médicaments sont caractérisés par une forte polarité et une faible volatilité, ce qui les conduit à se déplacer vers l'environnement aquatique [5].

I.1.1. Impact des produits pharmaceutiques dans l'environnement

I.1.1.1. Impact et occurrence dans les systèmes aquatiques

Rivière : Les stations d'épuration, mal appropriées pour certains produits organiques, relâchent des effluents chargés en produits pharmaceutiques dans les rivières, entraînant une pollution. De nombreuses études ont évalué cette pollution des cours d'eau, qui deviennent ainsi le réceptacle de nombreux produits issus des activités humaines dans les bassins versants qu'ils traversent. Une grande partie des stations d'épuration déversent directement leurs effluents dans les rivières, les rendant donc sensibles aux polluants typiquement anthropiques, comme par exemple, les principes actifs [6].

Eau souterraine : Bien que certaines nappes phréatiques semblent préservées de la pollution en raison des formations géologiques qui agissent comme des barrières aux transferts de polluants, d'autres, peu profondes et sans formation imperméable, appelées nappes libres, peuvent être directement exposées aux eaux de surface et donc contaminées par les micropolluants. Ainsi, la détection de substances telles que les produits pharmaceutiques dans les eaux souterraines augmente lorsque la pollution de la surface est constatée [7]. Des études

ont révélé la présence de micropolluants dans les aquifères, principalement en zones urbaines où l'impact humain est maximal. Les concentrations peuvent être élevées, dépassant parfois les centaines de ng/L (par exemple, diclofénac, ibuprofène) voire les µg/L (par exemple, acide salicylique), avec des fréquences de détection importantes. Certaines molécules comme la carbamazépine ou l'acide salicylique peuvent être détectées en permanence. La contamination des nappes a plusieurs origines, notamment les fuites des réseaux d'eaux usées et d'égouts mal entretenus, l'infiltration des eaux fluviales chargées en produits pharmaceutiques, et la nature des couches géologiques [8].

Eau potable : En raison des enjeux et des risques pour la santé publique, les eaux destinées à la consommation sont soumises à des contrôles et à un traitement beaucoup plus strict et coûteux que celles rejetées dans l'environnement. Pour atteindre les objectifs de potabilisation de l'eau, plusieurs étapes sont nécessaires, telles que l'oxydation, la floculation, la filtration et la désinfection, avant sa distribution à la population. Ces processus permettent de réduire de manière significative la présence de micropolluants dans l'eau.

Malgré tout, il n'est pas rare de pouvoir détecter certaines molécules pharmaceutiques dans les eaux potables [9]. Les niveaux mesurés de contamination par des molécules persistantes comme la carbamazépine et l'ibuprofène dépassent parfois les centaines de ng/L. Bien que les taux de détection restent relativement bas par rapport à ceux trouvés dans les eaux fluviales, estuariennes ou marines, il est important de noter que ces mesures concernent l'eau traitée destinée à la consommation directe. Cette possibilité de détecter ces substances actives dans des eaux aussi critiques soulève des inquiétudes quant à leur impact sur notre santé [7].

I.1.1.2. Impact sur la faune et la flore

Étant donné que les médicaments sont fréquemment introduits dans l'environnement par de nombreux vecteurs, leur absorption par les plantes est répandue, comme l'ont récemment signalé de nombreux chercheurs [10].

Les recherches visant à évaluer la toxicité des produits pharmaceutiques sur les organismes vivants se divisent en deux catégories. Premièrement, il y a les études de létalité, également appelées études de toxicité aiguë, au cours desquelles un organisme est exposé à des concentrations croissantes de polluants jusqu'à ce qu'il meure. Le deuxième type comprend les études d'observation ou de simulation du milieu naturel, qui examinent la toxicité chronique en utilisant des concentrations de produits pharmaceutiques similaires à celles observées dans l'environnement. Les micropolluants organiques, notamment les perturbateurs endocriniens, peuvent montrer une toxicité exponentielle lorsque plusieurs composés sont combinés. Malgré

des concentrations faibles dans l'environnement ou en laboratoire, ces mélanges ne suffisent pas à expliquer les perturbations observées chez certains organismes vivants sans prendre en compte une toxicité combinée [6].

I.1.2. Bêtabloquants

Les bêtabloquants sont une classe de médicaments largement utilisée pour traiter les troubles cardiovasculaires, y compris les rythmes cardiaques anormaux, l'hypertension artérielle et l'angine de poitrine. Depuis leur invention il y a plus de 50 ans, les bêtabloquants demeurent l'un des groupes de médicaments les plus utiles en pratique clinique [11]. Les bêtabloquants, dont l'aténolol, le métoprolol, le nadolol, le pindolol, l'acébutolol et le propranolol, prescrits à l'échelle mondiale, sont également fréquemment détectés dans l'environnement [3].

Leur utilisation varie en termes de type et de quantité selon les différents pays. Par exemple, la consommation annuelle de métoprolol en Chine a augmenté de 27 961 kilogrammes en 2011 à 63 837 kilogrammes en 2015, marquant une augmentation presque 10 fois plus élevée par rapport à la Finlande [12,13].

De plus, des concentrations de bêtabloquants allant de 2198 ng/L à 5824 ng/L ont été détectées en Tunisie et en Chine, respectivement. Ces résultats indiquent que les pays en développement en Afrique et en Asie sont parmi les plus touchés par les médicaments pharmaceutiques dans les environnements. Cela pourrait être attribué à un assainissement insuffisant, des stations d'épuration des eaux usées défectueuses et une gestion inadéquate des déchets dans les établissements de santé, entre autres facteurs [14].

L'Aténolol (ATE), le Métoprolol (MET) et le Propranolol (PRO) sont les bêta-bloquants les plus largement utilisés. Ce sont des bases faibles avec une constante d'acidité (pKa) d'environ 9,6, avec une protonation se produisant à un pH environnemental (pH 6-8), et ils sont modérément hydrophiles [15].

I.1.3. Travaux antérieurs sur la dégradation du tartrate de métoprolol (MET)

Le tartrate de métoprolol (MET) est un bloqueur sélectif des récepteurs bêta-1 utilisé pour traiter diverses maladies cardiovasculaires, telles que l'hypertension, la maladie coronarienne et les arythmies. Le MET se caractérise par une utilisation croissante ces dernières années et, par conséquent, on s'attend à ce que sa présence dans les effluents aqueux augmente également [16]. Le métoprolol n'est pas efficacement éliminé dans les stations d'épuration des eaux usées, et il a été trouvé non seulement dans les effluents traités mais aussi dans les sources d'eau naturelle. Par conséquent, comprendre son comportement dans l'environnement est crucial,

avec la photodégradation émergeant comme une voie de dégradation significative. Cependant, la photodégradation directe du métoprolol par la lumière solaire n'est pas significative. Beaucoup d'étude ont été mené sur l'élimination des bêta-bloquants, notamment le métoprolol.

Ye et al ont utilisé des réseaux de nanotubes de TiO_2 (TNAs) en tant que catalyseur et le LED UV comme source lumineuse (UV-LED/TNAs) pour la dégradation photocatalytique du MET en solution aqueuse et la plus haute dégradation a été obtenue lorsque qu'un mélange d'anatase et de rutile était présent dans les TNAs [17].

L'objectif du travail mené par **Romero et al.** était d'étudier et de comparer l'élimination du métoprolol (MET) par photolyse, photocatalyse/ TiO_2 , UV-Vis/ H_2O_2 et les processus UV-Vis/ H_2O_2 / TiO_2 en utilisant deux dispositifs expérimentaux différents : un solarbox (SB) avec une lampe Xe et un réacteur pilote solaire avec des collecteurs paraboliques composés (CPCs). Pour les différents processus décrits, les meilleurs résultats en termes de dégradation du MET ont été obtenus avec UV-Vis/ H_2O_2 / TiO_2 (0,4 g/L de TiO_2 et 150 mg/L de H_2O_2), permettant une dégradation complète du MET en 120 minutes et une minéralisation de presque 40% du carbone organique total (COT) dans le solarbox. Dans les CPCs, une conversion de 95,6% du MET et une minéralisation de 38,3% du COT ont été obtenues après 180 minutes [18].

Dans l'étude conduite par **Yu et al.**, un composite Ag– Bi_2WO_6 –Graphene synthétisé a permis d' éliminé le métoprolol après 2 heures d'irradiation avec de la lumière solaire simulée [19].

Une étude de **Šojic' et al** sur la dégradation du thiaméthoxam (THIA) et du métoprolol (MET) a été menée en utilisant la photolyse UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), l'ozonation, et une combinaison de ces méthodes. Des trois traitements appliqués, la photolyse UV et la combinaison UV/ O_3 se sont révélées les plus efficaces dans la dégradation du THIA, tandis que le processus UV/ O_3 semblait être le plus efficace en termes de décomposition du MET [20].

I.2. PHOTOCATALYSE ET MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

I.2.1. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

De nombreux micropolluants organiques sont mal éliminés dans les stations d'épuration conventionnelles (STEP) utilisant des techniques telles que l'adsorption physique ou la biodégradation. Certains ingrédients actifs sont persistants et bioaccumulables dans l'environnement. Dans le but de restreindre l'arrivée de ces divers types de polluants dans l'environnement, des méthodes de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont été proposés comme méthodes alternatives pour

l'élimination de nombreuses substances organiques toxiques contenues dans les eaux usées, l'air et le sol. Ils permettent la destruction des polluants cibles contrairement aux procédés conventionnels de séparation ou de transfert de matière produisant des déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.) [21]. Ces procédés d'oxydation avancée sont généralement utilisés dans des systèmes de traitement avancés tels que l'ozonation avancée, la peroxydation avancée, l'oxydation photocatalytique et d'autres combinaisons de méthodes pour traiter les eaux usées, les effluents industriels et d'autres types de pollution de l'eau. Ils offrent des avantages tels qu'une efficacité élevée de dégradation des polluants, une large gamme de réactivité et la possibilité de traiter une grande variété de contaminants organiques et inorganiques.

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être regroupés en quatre groupes :

- ✓ **Les procédés photocatalytiques en phase hétérogène ou homogène** : TiO_2/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- ✓ **Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène** : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$;
- ✓ **Les procédés d'oxydation par sonification** ;
- ✓ **Les processus d'oxydation électrochimique.**

Le principe des POAs est de produire le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) dans l'eau, un très puissant oxydant capable d'oxyder une large gamme de composés organiques [22, 23]. Les radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) sont des espèces chimiques hautement réactives qui jouent un rôle clé dans de nombreux processus chimiques et environnementaux. Ils sont composés d'un atome d'oxygène (O) et d'un atome d'hydrogène (H) liés par une liaison covalente, avec un électron non apparié sur l'atome d'oxygène, ce qui leur confère une grande réactivité. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyle avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^6 et $10^{10} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [21]. Il a un caractère électrophile. C'est un acide faible. Dans un milieu alcalin fort, le radical $\cdot\text{OH}$ existe sous sa forme basique conjuguée : le radical $\text{O}^{\cdot-}$ réagissant plus lentement par attaque nucléophile [24]. Son pK_a est égal à 11,9 dans le couple ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$). A des pH plus acides et neutre, c'est la forme acide qui prédomine et réagit ainsi sur la matière organique par attaque électrophile [21].



Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont des oxydants forts en solution aqueuse où ils participent à de nombreuses réactions dont trois prédominantes, à savoir :

1. L'abstraction d'un atome d'hydrogène :



2. L'addition électrophile sur une liaison non saturée :



3. Transfert électronique :



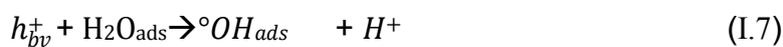
I.2.2. Photocatalyse hétérogène

I.2.2.1. Généralité et principe

La photocatalyse implique l'activation d'un catalyseur (habituellement un semi-conducteur) par l'absorption de photons (rayonnement lumineux), ce qui entraîne la production d'agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Si le photocatalyseur et les polluants se trouvent dans des phases physiques différentes, on parle de photocatalyse hétérogène. [25]. Le semi-conducteur utilisé dans la photocatalyse hétérogène est généralement un matériau tel que le dioxyde de titane (TiO₂) ou certains matériaux à base de métaux de transition. Ces matériaux ont la propriété d'absorber la lumière et de générer des paires d'électrons et de trous d'électrons excités. Pour que des électrons puissent passer de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c), l'énergie des photons doit être au moins égale à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v). Ce processus crée des lacunes électroniques, connues sous le nom de trous positifs (h⁺), dans la bande de valence. (**Eq (I.5)**). Les paires électron-trou (e⁻ / h⁺) produites par la lumière sont à l'origine des réactions d'oxydo-réduction, générant ainsi différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques.



La voie la plus directe de formation du radical $\cdot OH$ est l'oxydation par un trou de H₂O ou d'un ion OH⁻ adsorbés. Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O₂ [26] . Les paires électron-trou rentrent dans des réactions REDOX avec les molécules adsorbées à la surface de TiO₂. Les électrons ainsi créés peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



Enfin, une recombinaison (e^-/h^+) reste possible. Elle peut avoir lieu et s'accompagne d'un dégagement de chaleur [27].

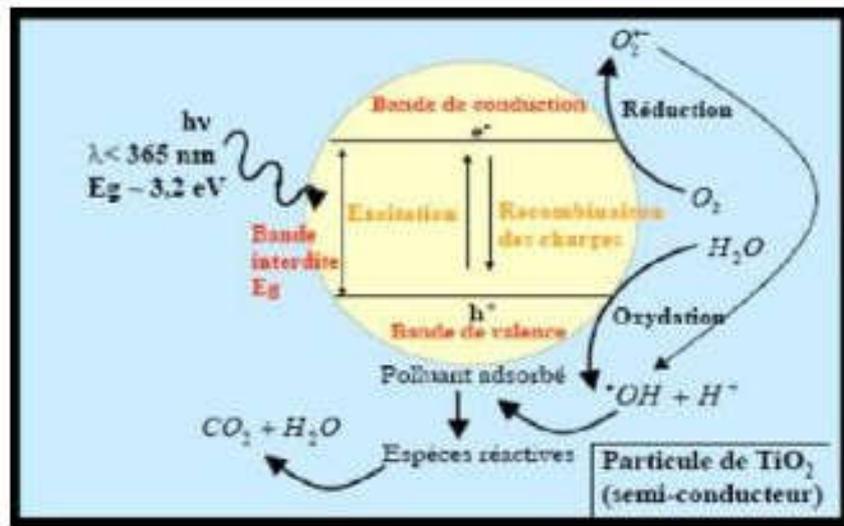


Figure I.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est utilisée dans de nombreuses applications, notamment la dégradation des polluants organiques dans l'eau et dans l'air, la production d'hydrogène à partir de l'eau, la synthèse de composés organiques complexes, et même dans certains processus de production d'énergie solaire. Elle présente plusieurs avantages, tels qu'une efficacité élevée, une faible consommation d'énergie et une dégradation non sélective des polluants, ce qui en fait une technologie prometteuse dans le domaine de l'environnement et de la chimie verte.

I.2.2.2. Paramètres influençant la réaction photocatalytique

En laboratoire, ou plus récemment à une échelle préindustrielle, il a été déterminé que cinq facteurs exercent une influence sur les cinétiques d'oxydation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse. [28]: la masse de catalyseur, la longueur d'onde, l'intensité du rayonnement lumineux, la concentration du substrat et la température de la solution.

En pratique, divers facteurs liés aux conditions expérimentales influent également sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Parmi eux, on trouve le pH du milieu, la présence d'espèces dissoutes telles que des ions ou des métaux, ainsi que l'addition d'espèces oxydantes. Le dopage, qui consiste à introduire de manière contrôlée des impuretés telles que Pt, Fe ou Cu dans le réseau cristallin du TiO_2 , vise à conférer de nouvelles propriétés à ce matériau, comme l'absorption de rayonnement dans le visible et l'augmentation de son activité photocatalytique. [29].

I.2.3. Photocatalyse solaire

La lumière du soleil, une ressource naturelle d'une qualité exceptionnelle, a suscité un intérêt considérable en tant que source d'énergie propre, économique, non polluante, abondante et renouvelable à l'infini, à mesure que la société prend de plus en plus conscience de l'impact environnemental néfaste des activités humaines. La capture de l'énergie solaire est désormais un défi scientifique majeur du XXI^e siècle. Bien que l'idée d'utiliser l'énergie solaire pour préserver l'environnement ne soit pas nouvelle, elle reste pertinente aujourd'hui.

Lorsqu'il s'agit d'utiliser l'énergie solaire pour favoriser les réactions catalytiques, la technologie de la photocatalyse est le premier choix [30].

De nombreux photocatalyseurs ont été créés et évalués pour leur efficacité dans le traitement des eaux usées. Initialement, la plupart de ces photocatalyseurs étaient actifs uniquement dans la plage des UV. Récemment, des efforts soutenus ont été déployés pour développer des photocatalyseurs actifs dans le spectre visible/solaire. Cette évolution nécessite une exploration approfondie des propriétés physiques et chimiques du photocatalyseur [31].

Pour aborder cette problématique, de nombreuses modifications ont été apportées au TiO₂ et des résultats prometteurs ont été rapportés. Certains chercheurs ont travaillé sur le chargement du TiO₂ avec du carbone, du charbon actif, du graphite, différentes formes d'oxyde de graphène, des nanofeuilles, etc, tandis que d'autres ont concentré leur attention sur l'inclusion de divers additifs métalliques et non métalliques (comme N, S, Fe, La, I) [31].

Lal et al. (2022) ont étudié un photocatalyseur à base de TiO₂ dopé au Nd (nitrate de néodyme) synthétisé par sol-gel ultrasonique et testé pour sa capacité à dégrader le bleu de méthylène dans une solution aqueuse exposée à des rayonnements UV et solaires. Les analyses DRX ont montré que les échantillons non traités contenaient à la fois du TiO₂ anatase et rutile (16,97 nm), tandis que les échantillons dopés au Nd (6,41 nm) ne présentaient que du TiO₂ anatase. Le dopage au Nd a réduit la largeur de la bande interdite énergétique de 3,23 eV à 3,16 eV, entraînant une amélioration significative de l'activité photocatalytique. Irradié pendant 60 minutes sous UV, le taux de dégradation du bleu de méthylène par le TiO₂ dopé au Nd a atteint 99,11 %, et sous lumière solaire pendant 180 minutes, il a été mesuré à 96,42 %. Une amélioration attribuée à la réduction de la taille des particules, qui a augmenté la surface spécifique du photocatalyseur, renforçant ainsi son efficacité de dégradation [32].

Rashid Al-Mamun et al. (2022) ont utilisé une technique de sol-gel modifiée pour préparer des nanoparticules de TiO₂ poreuses de haute pureté avec une méthode de traitement thermique.

La dégradation du colorant orange de méthyle (MO) en tant que contaminant modèle pour les effluents textiles en présence d'une irradiation UV/solaire a été étudiée. L'énergie de bande interdite calculée (3,12 eV) se situe dans la région de la lumière visible, ce qui indique l'activation des nanoparticules en présence d'une irradiation UV/solaire. Les expériences photocatalytiques ont été réalisées sous plusieurs conditions opérationnelles en utilisant des nanoparticules de TiO₂ pour le traitement du colorant MO. La photodégradation du colorant MO était plus efficace sous irradiation lumineuse solaire simulée que sous irradiation UV [33].

Nagaraj et al. (2021) ont amélioré l'activité de photodégradation en préparant des nanoparticules de TiO₂ dopées à l'argent. Le dopage à l'argent a réduit la bande interdite énergétique du TiO₂ (passant de 2,87 eV à 2,7 eV), améliorant ainsi son absorption de la lumière visible et diminuant la recombinaison des électrons-trous. Les résultats ont montré une photodégradation de 100 % du colorant MB avec les nanoparticules de TiO₂ dopées à l'argent, comparé à seulement 10 % pour le TiO₂ standard. Cette amélioration résulte de l'augmentation de l'adsorption, de l'inhibition de la recombinaison des charges et de la réduction de la bande interdite, grâce à l'effet synergique du TiO₂ et du dopage à l'argent [34].

I.2.4. Matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont des matériaux qui présentent des propriétés électriques entre celles des conducteurs et des isolants. Contrairement aux conducteurs, tels que les métaux, les semi-conducteurs ne conduisent pas facilement l'électricité, mais ils le font mieux que les isolants. Ces matériaux jouent un rôle crucial dans l'industrie électronique et sont largement utilisés pour la fabrication de composants électroniques tels que les diodes, les transistors et les circuits intégrés. Voici quelques caractéristiques importantes des matériaux semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs ont une structure atomique qui leur permet de réguler la conduction électrique. Ils ont une bande interdite, une plage d'énergie qui sépare la bande de valence, où les électrons sont liés aux atomes, de la bande de conduction, où les électrons peuvent se déplacer plus librement. La largeur de cette bande interdite influence les propriétés électriques du matériau. La conductivité des semi-conducteurs peut être modifiée en introduisant des impuretés dans le matériau, un processus connu sous le nom de dopage. Il existe deux types de dopage : le dopage de type N, où des impuretés ajoutent des électrons libres, et le dopage de type P, où des impuretés créent des trous, des positions où les électrons peuvent se déplacer.

En photocatalyse, les matériaux semi-conducteurs jouent un rôle essentiel en exploitant l'énergie lumineuse pour initier des réactions chimiques.

Certains des matériaux semi-conducteurs couramment utilisés en photocatalyse comprennent :

- ✓ **Oxydes métalliques** : Des oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de tungstène (WO_3) sont largement utilisés en photocatalyse. Le TiO_2 est particulièrement populaire en raison de sa stabilité chimique, de son abondance et de son efficacité dans la génération de paires électron-trou sous l'effet de la lumière UV.
- ✓ **Sulfures métalliques** : Certains sulfures métalliques, tels que le disulfure de molybdène (MoS_2) et le disulfure de tungstène (WS_2), sont également des matériaux semi-conducteurs largement étudiés pour leurs propriétés photocatalytiques.
- ✓ **Oxydes mixtes et composés semi-conducteurs** : Des oxydes mixtes, tels que les oxydes de bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), et des composés semi-conducteurs, tels que le bismuth oxyhalide (BiOX , où X est un halogène comme le Cl, le Br, ou l'I), ont montré des performances prometteuses en photocatalyse.

Il convient de noter que la recherche dans ce domaine est en constante évolution, avec des scientifiques explorant de nouveaux matériaux et méthodes pour améliorer l'efficacité des processus photocatalytiques et élargir leur champ d'application. L'utilisation de matériaux semi-conducteurs en photocatalyse offre ainsi des perspectives passionnantes pour le développement de technologies plus propres et durables.

1.2.5. Dioxyde de titane

Le TiO_2 est un composé chimique inorganique qui se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il a été Découvert en 1791 par William Gregor, il est présent comme composant de l'ilménite, une espèce minérale constituée d'un oxyde de fer et de titane de formule $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$. Il est largement utilisé dans divers domaines en raison de ses propriétés physiques et chimiques particulières. Le TiO_2 est utilisé comme pigment blanc dans de nombreuses applications, notamment dans la fabrication de peintures, de revêtements, de plastiques, de papiers et d'autres produits. Sa capacité à disperser la lumière et à réfléchir les rayons ultraviolets en fait un choix populaire pour donner une blancheur et une opacité aux produits. En raison de son efficacité à réfléchir les rayons ultraviolets, le TiO_2 est également utilisé dans les crèmes solaires et d'autres produits de protection solaire pour protéger la peau contre les effets néfastes des rayons UV. Le TiO_2 est considéré comme l'un des meilleurs photocatalyseurs en raison de son activité photocatalytique élevée, de sa stabilité chimique et de sa disponibilité à faible coût. Il est chimiquement inerte, ce qui signifie qu'il ne réagit généralement pas avec d'autres substances. Cette inertie chimique lui confère une excellente stabilité et une résistance à la corrosion.

I.2.5.1. Structure et Propriétés Physiques

Le TiO_2 est un oxyde composé de titane et d'oxygène. Sa structure cristalline peut prendre différentes formes, les plus courantes étant l'anatase, le rutile et le brookite. Chacune de ces phases cristallines présentes des propriétés spécifiques. La structure de la maille élémentaire se compose d'un octaèdre (TiO_6) qui peut être plus ou moins déformé. Ce motif consiste en un atome de titane occupant le site octaédrique, entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre. [35].

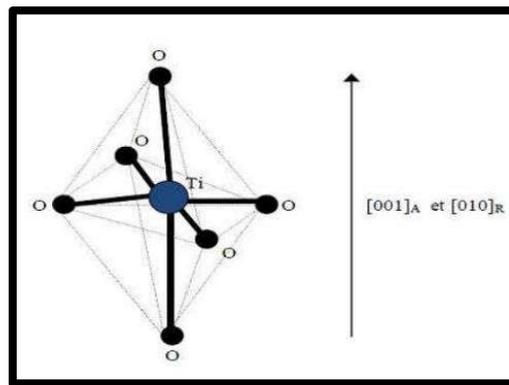


Figure I.2 : Motif de la maille de TiO_2 [35]

Les trois phases cristallines sont toutes constituées de la maille élémentaire d'octaèdre de formule TiO_6 centré sur l'atome de titane et ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et par les distorsions de chacun d'eux. Les propriétés physico-chimiques du TiO_2 sont différentes selon la nature de la phase. Les formes anatase et rutile ont une activité photocatalytique.

L'anatase est souvent utilisé en photocatalyse en raison de son efficacité élevée dans la génération de paires électron-trou lorsqu'il est exposé à la lumière ultraviolette. La largeur de la bande interdite de l'anatase est de 3,2 eV et celle du rutile est de 3 eV [27].

Pour le rutile, les cations Ti^{4+} sont situés aux sommets et au centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est entouré par six anions O_2^- . [36]. Les octaèdres d'oxygène TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. Le rutile est la forme la plus dense et stable du dioxyde de titane. Dans cette configuration, le TiO_2 est un isolant. Il présente une forte réfraction de la lumière, caractérisée par un indice élevé, généralement compris entre 2,7 et 3,1. Bien qu'il ne soit pas très dur, il conserve des propriétés optiques et structurales importantes. [25]. L'anatase est constituée d'une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Elle est formée à partir d'une maille quadratique qui contient quatre motifs TiO_2 qui se partagent leurs sommets, son indice de réfraction est compris entre 2.55 et

2.75. L'anatase est beaucoup utilisée dans toutes sorte d'applications telles qu'en pigment (peinture) mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures : papier, plastique, céramique, dentifrices, etc.

Le brookite est peu abondant dans la nature par rapport au rutile. Le brookite cristallise dans le système orthorhombique. La recherche sur la préparation et l'étude des propriétés du brookite pur est limitée. Étant une phase métastable, sa préparation pure en laboratoire est difficile, mais il peut être trouvé comme une phase secondaire en présence d'anatase et de rutile. [35].

La stabilité du dioxyde de titane découle des liaisons très fortes entre les cations Ti^{4+} tétravalents et les anions O^{2-} bivalents. En conséquence, c'est un matériau chimiquement inerte, se dissolvant uniquement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique. [25].

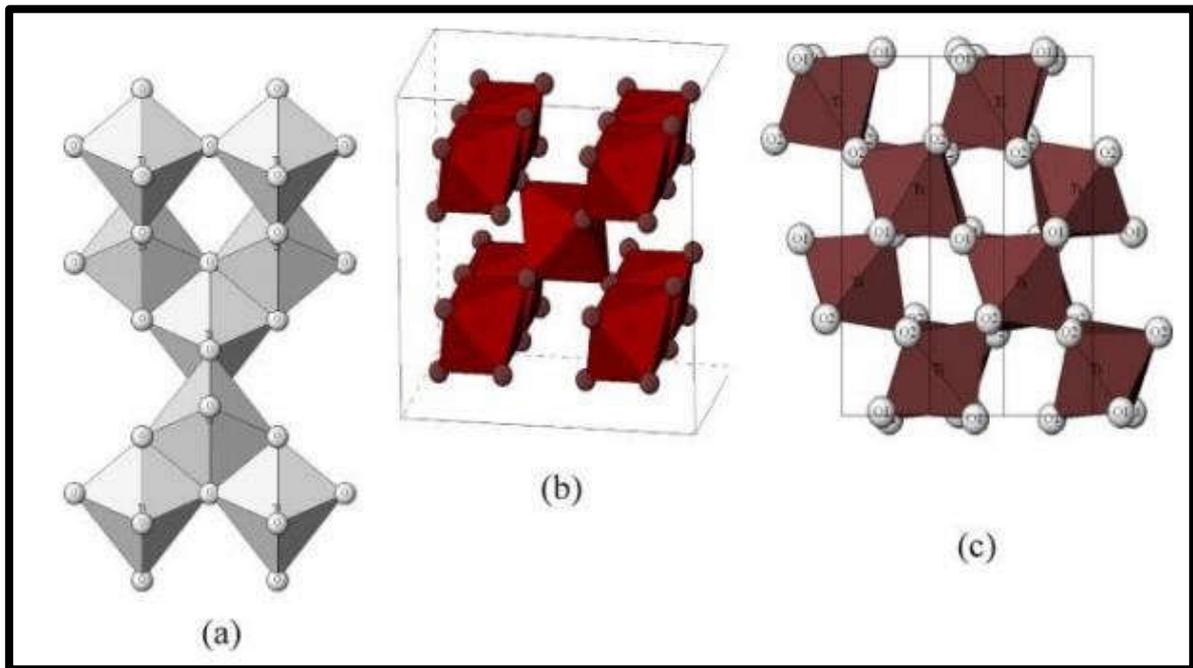


Figure I.3 : Les structures cristallines du TiO_2 anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [25]

Le **tableau I.1** regroupe quelques propriétés physiques du TiO_2 .

Tableau I.1 : Caractéristiques du dioxyde de titane [37].

Nom	Dioxyde de titane		
Apparence	Solide blanc		
Odeur	Inodore		
Propriétés Physico-Chimiques			
Formule brute	TiO ₂		
Masse molaire	79,890 g/mol		
Masse volumique	3,9 à 4,3 g /cm ³		
Solubilité	Insoluble dans l'eau/solvants organiques		
T. de fusion	1855°C		
T. d'ébullition	2755°C		
Stabilité	Très stable		
Combustible	Non combustible		
inflammabilité	Non inflammable		
Cristallographie			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité	4,27	3,89	4,12

I.2.5.2. Rôle de TiO₂ dans la dégradation des polluants organiques

Malgré sa longue histoire en tant que semi-conducteur, le TiO₂ continue de susciter un intérêt considérable en raison de sa capacité à répondre aux défis contemporains grâce à ses propriétés uniques et à ses multiples applications potentielles. Sa polyvalence en tant que photocatalyseur en fait un choix privilégié pour dégrader les polluants organiques dans les milieux aqueux et atmosphériques. Les recherches récentes se concentrent sur la modification de la morphologie du TiO₂ pour optimiser ses performances dans des domaines tels que la production d'énergie solaire, la dépollution de l'eau et de l'air, ainsi que dans des applications biomédicales et environnementales.

Navidpour et al. [38] en 2024 ont étudié la dégradation photocatalytique des composés pharmaceutiques propranolol, mébévérine et carbamazépine en utilisant différentes nanostructures de dioxyde de titane en suspension dans l'eau sous irradiation UV et UV-visible. Parmi les trois photocatalyseurs, la dégradation la plus efficace est obtenue en utilisant le TiO₂ Degussa P25, suivi par le Hombikat UV100 et le TiO₂ Aldrich. Les performances photocatalytiques dépendaient du dosage du photocatalyseur, avec une concentration optimale

de 150 mg L⁻¹. De plus, la photocatalyse des produits pharmaceutiques était améliorée par la présence de nitrate, mais inhibée par la présence de 2-propanol, ce qui indique l'importance des radicaux hydroxyle. Dans des conditions optimales, les produits pharmaceutiques étaient rapidement dégradés, avec des temps de demi-vie de 1,9 min, 2,1 min et 3,2 min pour le propranolol, la mébévérine et la carbamazépine, respectivement. Dans le traitement des échantillons d'effluent d'une eau usée, les constantes de vitesse photocatalytiques pour le propranolol (0,28 min⁻¹), la mébévérine (0,21 min⁻¹) et la carbamazépine (0,15 min⁻¹) étaient similaires à celles des échantillons d'eau, démontrant ainsi le potentiel de la photocatalyse comme technologie propre pour l'élimination efficace des produits pharmaceutiques des effluents d'égout.

Les photocatalyseurs à base de TiO₂ sont les candidats les plus populaires pour détruire les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans les milieux aqueux. Soni et al. [39] ont étudié la dégradation photocatalytique du pyrène et du phénanthrène par le TiO₂ dans des solutions aqueuses sous irradiation UV par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les résultats ont indiqué que la méthode photocatalytique en présence de nanoparticules de TiO₂ est un choix recommandé pour le traitement des eaux usées polluées par les HAPs dans la nature.

Une autre étude par **Liu et al.** [40] en 2021, a intégré un système d'ozonation photocatalytique avec des nanotubes de TiO₂ (TNs) et une irradiation par diode électroluminescente UV (UV-LED) et appliqué au traitement des eaux produites en offshore (Offshore produced water (OPW)). Les OPW constituent un flux d'eaux usées huileuses unique, avec une forte salinité, où ses principaux composants sont des produits organiques dissous (par exemple, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des phénols et des acides organiques), des ions inorganiques (par exemple, des métaux et des halogénures), et des particules insolubles [40]. Des efforts expérimentaux et de modélisation ont été déployés pour évaluer les efficacités de dégradation des HAPs, et étudier les intermédiaires d'oxydation ainsi que la toxicité et la biodégradabilité associées. Les résultats ont indiqué que l'ozone augmentait significativement les taux d'oxydation et que le TNs montrait une forte capacité photocatalytique.

En dernier, les TiO₂ en suspension, immobilisés sur différents supports et dopés par différents métaux, pour étendre la bande d'absorption vers la région visible, ont été largement examinés sous irradiation UV, visible ou solaire [40-44]. L'amélioration de l'activité photocatalytique en présence des TiO₂ modifiés peut être corrélée avec l'absorption étendue dans la lumière visible, favorisant la capacité de séparation des charges et inhibant les recombinaisons électron-trou.

I.2.6. Méthodes de synthèse des matériaux

Actuellement, un grand nombre de chercheurs se concentrent sur l'élaboration de nouvelles méthodes pour synthétiser et stabiliser les nanoparticules. Divers métaux, oxydes métalliques, sulfures, polymères et nanoparticules composites peuvent être fabriqués en utilisant une gamme variée de techniques de synthèse.

D'une façon générale, on trouve dans la littérature deux types d'approches pour les procédés de synthèse des nanostructures.

- **Les méthodes physiques**, connues sous le nom de méthodes « **Top-Down** », impliquent généralement la réduction de la taille du matériau massif pour atteindre des dimensions plus petites. Les particules produites par ces méthodes ont tendance à présenter une diversité
- **Les méthodes chimiques**, souvent désignées comme des approches « **Bottom-Up** », commencent à l'échelle moléculaire en utilisant des atomes métalliques comme les blocs de construction pour former les particules. Ces méthodes sont diverses et multiples.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux méthodes chimiques que nous allons développer un peu plus.

I.2.7. Principaux procédés de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes chimiques de synthèses des nanomatériaux telles que les méthodes pyrolytiques, la co-précipitation, la synthèse par imprégnation, la méthode hydrothermale et la synthèse par sol-gel.

I.2.7.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique

➤ Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode de préparation de matériaux qui implique l'utilisation d'un solvant à des températures et des pressions élevées. Cette technique est souvent utilisée pour produire des matériaux nanoparticulaires, des composés cristallins ou des matériaux à structure spécifique.

Des précurseurs chimiques appropriés sont choisis en fonction du matériau que l'on souhaite synthétiser. Ces précurseurs peuvent être des sels métalliques, des complexes organométalliques ou d'autres composés chimiques. Les précurseurs sont ensuite dissous dans un solvant approprié. Ce solvant peut être de l'eau, des solvants organiques ou une combinaison des deux. Le choix du solvant dépend du matériau cible et des conditions de synthèse

souhaitées. Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave ou un réacteur à haute pression. L'autoclave permet de maintenir des températures et des pressions élevées, créant ainsi des conditions favorables à la réaction de synthèse. Il est chauffé à des températures élevées, souvent au-dessus du point d'ébullition du solvant à la pression donnée. La combinaison de la température et de la pression élevées favorise la dissolution complète des réactifs et permet la réaction chimique nécessaire pour former le matériau souhaité.

La synthèse hydrothermale offre un contrôle précis sur la taille des particules et la morphologie des matériaux produits, ce qui en fait une méthode utile pour la fabrication de nanomatériaux et de matériaux à structure contrôlée. Elle est couramment utilisée en chimie des matériaux pour produire des catalyseurs, des pigments, des nanostructures, et d'autres composés avancés.

➤ **Méthode sol-gel**

Ce processus est généralement utilisé pour la préparation des oxydes métalliques à partir de la réaction d'hydrolyse des précurseurs métalliques, qui sont utilisés comme réactifs et conduisent à la formation de l'hydroxyde correspondant. L'élimination d'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque toutes les fonctions hydroxydes sont liées, la gélification est terminée et un gel poreux se forme. En éliminant les molécules de solvant et en réalisant un séchage approprié du gel, on obtient une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. [45].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- **La méthode inorganique (colloïdale)** implique l'utilisation de sels métalliques tels que les chlorures, les nitrates ou les oxychlorures en solution aqueuse. Bien que peu coûteuse, cette méthode est difficile à contrôler, ce qui explique son utilisation limitée. Néanmoins, elle reste la méthode de prédilection pour la production de matériaux céramiques.
- **La méthode métallo-organique (polymérique)** utilise des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Bien que cette méthode soit relativement coûteuse, elle offre un contrôle assez facile de la granulométrie. Le processus de réaction sol-gel se déroule en deux étapes : la synthèse du "**sol**", suivi de la formation du "**gel**".

I.2.7.2. Principe de base de la méthode Sol-gel (solution/gélification)

La méthode de synthèse sol-gel est un processus chimique utilisé pour fabriquer des matériaux inorganiques tels que des céramiques, des verres ou des nanoparticules.

Une solution colloïdale, appelée sol, contenant des précurseurs organométalliques, se transforme en un solide par une série de réactions chimiques de polymérisation. Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'initier la réaction. La réaction sol-gel implique une séquence de réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs, principalement des alcoxydes $M(OR)_n$ où M représente un atome métallique tel que Si ou Ti, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}), ou bien un sel métallique en solution.



Le gel est une structure tridimensionnelle semblable à un réseau, formée par les particules du sol. On peut favoriser cette transition sol-gel en ajoutant des agents de gélification ou en ajustant la température.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de "chimie douce", à des températures nettement relativement basses. Il fournit un moyen simple et facile de synthétiser des nanoparticules à température ambiante sous pression atmosphérique. Cette méthode permet de contrôler la taille des nanoparticules formés. Il permet l'élaboration d'une variété importante d'oxydes sous différentes formes (films minces, fibres, poudres) [37].

La méthode de synthèse sol-gel offre plusieurs avantages, notamment la possibilité de produire des matériaux avec une grande pureté, une homogénéité structurale et une bonne contrôlabilité de la composition.

Le procédé sol-gel présente également certains inconvénients par rapport à d'autres méthodes, tels que des temps de processus longs, des coûts de production parfois élevés et une maîtrise souvent délicate du procédé. Ces facteurs ont conduit à ce que le sol-gel reste peu utilisé dans l'industrie et ne soit que très peu diffusé commercialement.

I.2.7.3. Combinaison des méthodes sol-gel-hydrothermale

La méthode sol-gel, largement utilisée pour sa capacité à contrôler les propriétés des oxydes composites, repose sur l'hydrolyse et la polycondensation d'alcoxydes métalliques, conduisant à la formation d'hydroxyde ou d'oxyde. Dans le traitement sol-gel pour les nanomatériaux, le contrôle de l'hydrolyse est crucial pour obtenir des réseaux homogènes. Les précipités obtenus sont amorphes et nécessitent une calcination pour transformer la phase amorphe en anatase, bien que cela puisse entraîner l'agglomération des particules, la croissance des grains et une diminution de l'activité photocatalytique. Le traitement hydrothermal, alternative à la calcination, permet de contrôler la taille des grains, la morphologie et la phase cristalline des particules de TiO_2 , offrant une voie pour obtenir des nanoparticules d'anatase de titane bien

cristallines [46]. La combinaison des méthodes sol-gel et hydrothermale est souvent utilisée dans la synthèse pour avoir des nanoparticules plus petites [47] thermiquement plus stable [48].

Une étude comparative pour comprendre l'impact des différentes méthodes de préparation sur les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques des matériaux a été effectuée par **Li et al.** pour la synthèse de TiO₂-SiO₂. Les nanoparticules composites fabriquées par la méthode sol-gel-hydrothermale ont montré une stabilité thermique supérieure à celle des particules préparées par la méthode sol-gel uniquement, les préservant ainsi contre la transformation de phase de l'anatase en rutile, l'agglomération et la croissance des particules. Les différentes analyses ont révélé une interaction forte entre SiO₂ et TiO₂, et la formation de liaisons Ti-O-Si dans les deux méthodes. Cependant, les nanoparticules composites préparées par la méthode sol-gel-hydrothermale ont montré une formation accrue de liaisons Ti-O-Si par rapport à celles préparées par la méthode sol-gel. En conséquence, les nanoparticules composites de titane-silice obtenues par la voie sol-gel-hydrothermale ont démontré une activité photocatalytique plus élevée dans la dégradation du bleu de méthylène par rapport à celles préparées par la méthode sol-gel, même après avoir été soumises à une calcination à 1000 °C [46].

I.3. PRESENTATION DES ARGILES

I.3.1. Définition et structure des argiles

➤ Définition

Les argiles constituent une famille de minéraux très diversifiée. Le terme Argile dérive selon les grecs de <<Argos>> ou du latin <<Argilla>> qui signifie matière blanche. Il existe plusieurs définitions des argiles. En l'absence de moyens suffisamment performants d'observation, les argiles ont d'abord été classées comme silicates ayant des dimensions inférieures à 2 µm puis on y a ajouté leur comportement vis-à-vis de l'eau avec leur changement d'état depuis la roche dure jusqu'à une suspension en passant par les états visqueux ou pâteux [49].

Selon une prescription des comités de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et de la "Clay Mineral Society" (CMS), le terme "minéraux argileux" désigne des silicatés à structure feuilletée (groupe des phyllosilicates), ce sont en générale des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2µm) et représentant les entités cristallines qui confèrent à l'argile ses propriétés d'adsorption, de gonflement, sa plasticité et une ténacité lorsqu'elle est séchée ou cuite. Le terme « argile » quant à lui désigne un matériau naturel (roche) qui comprend une majorité de minéraux argileux ainsi que d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité (comme le

quartz, la dolomie, le calcium, les oxydes, les hydroxydes...) et ne peuvent toujours tolérer le séchage et la cuisson [50,51].

Les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques des argiles sont particulièrement intéressantes dans de nombreuses applications, telles que le traitement des eaux, la peinture, la production de céramiques, l'aménagement des routes dans les travaux publics, l'industrie pharmaceutique, les produits cosmétiques, les barrières anti-pollution, les adsorbants et les catalyseurs. [52].

➤ Structure des argiles

L'argile brute est typiquement composée d'un composant minéral de base tel que la kaolinite, la montmorillonite, etc., accompagné de diverses impuretés telles que des oxydes et hydroxydes de silicium, des minéraux ferrifères, des carbonates, des oxydes et hydroxydes d'aluminium, ainsi que des matières organiques [53].

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) qui font partis de la famille des phyllosilicates. Les entités fondamentales qui composent les diverses formes de minéraux argileux sont les tétraèdres et les octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle et les centres par des atomes adoptant respectivement un environnement tétraédrique (silicium, aluminium) et octaédrique (aluminium magnésium, fer ...)[54].

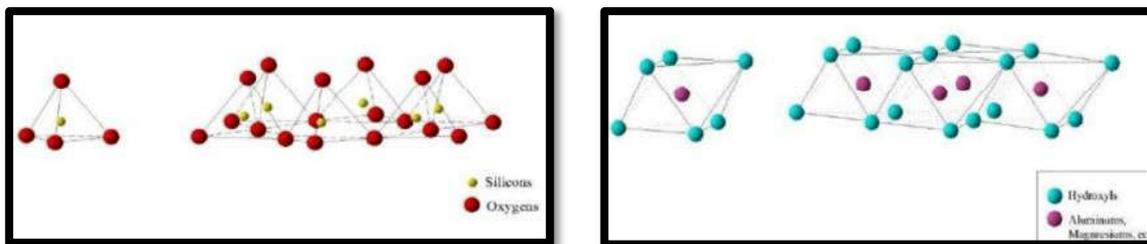


Figure I.4 : Structures de tétraèdre siliceux et d'octaèdre alumineux [51]

L'empilement de couches tétraédriques et octaédriques par mise en commun d'O et d'OH forme les feuillets d'où leur nom de phyllosilicates ou plus simplement silicates lamellaires [49,55]. L'espace entre deux feuillets parallèles est appelé espace interfoliaire ou interlamellaire. Cet espace peut être vide ou occupé par H₂O ou des cations alcalins ou alcalino-terreux [56].

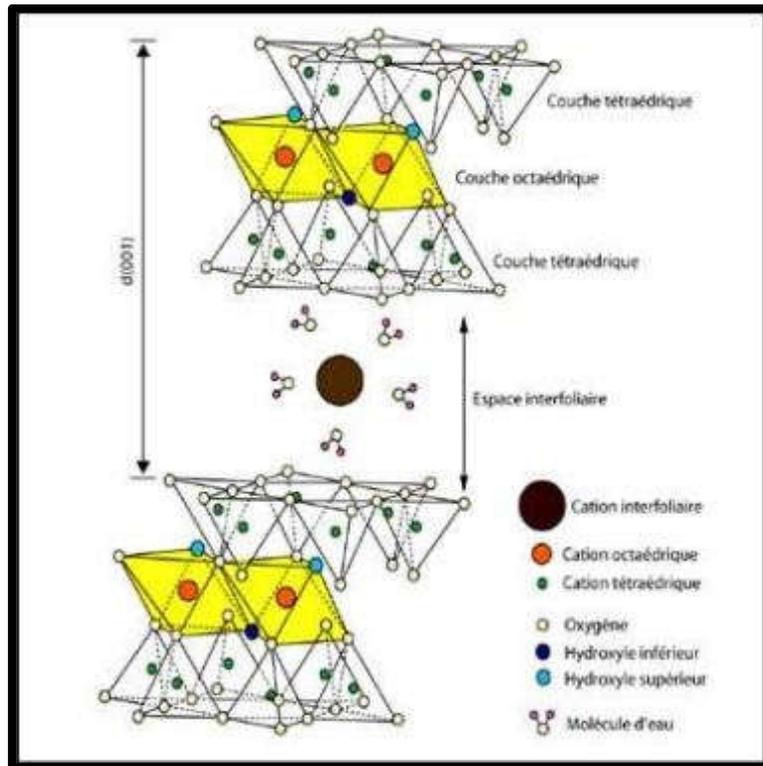


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure d'une smectite [52]

L'enchaînement octaédriques est caractérisé par [54] :

- **Un caractère dioctaédrique** lorsque 2 cavités octaédriques sur 3 sont occupées par des cations trivalents (Ex : Al^{3+})
- **Un caractère trioctaédrique** lorsque 3 sites octaédriques sur 3, soit la totalité, sont occupés par des cations divalents. L'espace interfoliaire peut alors être vide ou contenir des cations anhydres ou hydratés alcalins mobiles et échangeables, des oxydes ou hydroxydes de silicium ou d'aluminium.

I.3.2. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux est déterminée par divers facteurs, notamment la combinaison de feuilles (T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, H_2O ,...)[52]. La classification la plus simple est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. L'agencement des couches permet de distinguer trois principaux groupes de minéraux [51, 52, 57] : les argiles phylliteuses ou phyllosilicates, les minéraux interstratifiés et les minéraux fibreux.

I.3.2.1. Phyllosilicates

- ❖ **Type 1 :1 ou T-O** : Le feuillet d'une épaisseur de 7 Å est formé par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Cas des kaolinites, halloysites...

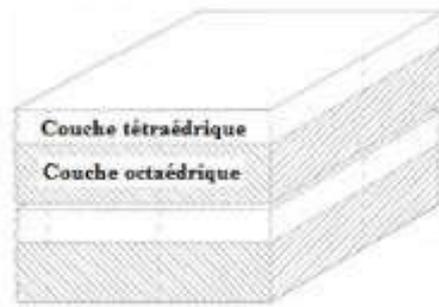


Figure I.6 : Représentation d'un feuillet de type T-O [58]

- ❖ **Type 2:1 ou T-O-T** : L'épaisseur du feuillet varie de 10 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. Il est constitué d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cas des illites, montmorillonites ...

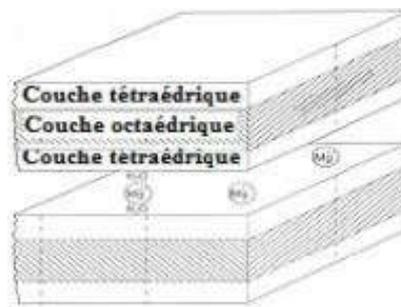


Figure I.7 : Représentation d'un feuillet de type T-O-T [58]

- ❖ **Type 2 :1 :1 ou T-O-T-O** : Similaire au type 2 :1 le feuillet d'une épaisseur de 14 Å est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T avec une 4ème couche octaédrique insérée dans l'espace interfoliaire. Cas des chlorites.

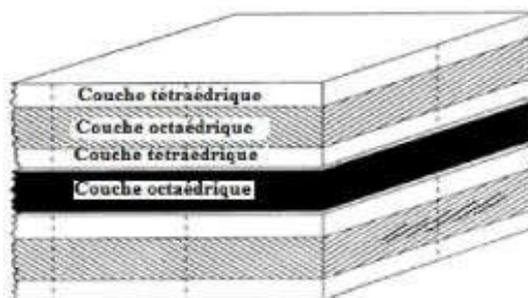


Figure I.8 : Représentation d'un feuillet de type T-O-T-O [58]

I.3.2.2. Minéraux interstratifiés

Ils ont un épaisseur du feuillet variable et résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Ils sont classés en trois types d'inter stratification :

- ❖ **Structure ordonnée ou régulière** : deux sortes d'argiles X et Y se suivent selon la loi : XY. XY. XY. Cas de la Réctorite (Pyrophyte, Vermiculite) et la Coroniste (Chlorite)
- ❖ **Structure irrégulière** : les argiles se suivent de façon complètement désordonnée : Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et l'Hyrobiote (vermiculite)
- ❖ **Structure à couche ségrégé** : ils ont une structure très complexe avec plusieurs paquets de phyllosilicates qui s'alternent.

I.3.2.3. Minéraux fibreux

Ils ont une la structure en ruban ou mono dimensionnelle différente de celle des phyllosilicates dont le réseau est bidimensionnel. Cas des Sépiolites et des Pallagorskites. Le **tableau I.2** montre une classification des principaux groupes de minéraux argileux.

Tableau I.2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux [57].

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T - couche de tétraèdres O - couche octaèdre						
Kaolinites	Kaolinite, Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T- O T- O						
Smectites	Montmorillonite Saponite, Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T						
Illites Vermiculites Micas	Illite, Vermiculite Muscovite Biotite	↑ H ₂ O Cations						
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O						
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite, (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px;">T-O-T</td> <td style="padding: 2px;"> </td> <td style="padding: 2px;">T-O-T</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"> </td> <td style="padding: 2px;">T-O-T</td> <td style="padding: 2px;"> </td> </tr> </table>	T-O-T		T-O-T		T-O-T	
T-O-T		T-O-T						
	T-O-T							

I.3.3. Smectites

Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1 gonflant. Les minéraux les plus importants sont la montmorillonite, la saponite, la beidellite, l'hectorite.

Elles portent à la surface une charge permanente, négative et indépendante du pH, due pour l'essentiel à des structures isomorphiques [57]. Cette charge est neutralisée par des cations dits compensateurs, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. La principale

source de charge de surface découle des substitutions isomorphiques, où les cations métalliques du réseau sont remplacés par des cations de taille similaire mais de charge inférieure. ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) ou ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} ou bien $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). La nature des cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité de ces argiles [36]. Ces cations compensateurs sont hydratés, ce qui crée un film d'eau entre les feuillets, contribuant à les écarter. C'est pourquoi on désigne ces minéraux comme expansibles. Ces minéraux ont pour propriété de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables [59].

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, sont utilisées pour classer les smectites [56].

I.3.4. Propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux proviennent de la petite taille des particules, la structure en feuillet et la charge négative des particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption. Les minéraux argileux sont caractérisés par cinq (5) propriétés principales [60] :

I.3.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative [60]. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets sont concernés. La capacité d'échange ionique a deux causes principales, l'une interne et l'autre externe. [59] :

- ❖ **Les substitutions isomorphiques (CEC interne)** : on a le plus souvent la substitution ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) dans la couche octaédrique, échange souvent observé pour une montmorillonite. Pour la montmorillonite [58], la distance entre les sites négatifs au niveau de la couche octaédrique et le cation compensateur à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Il est également possible d'avoir des substitutions ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) dans la couche tétraédrique.
- ❖ **Les phénomènes de bordure (CEC externe)** : Les valences du silicium et de l'oxygène dans une couche tétraédrique, d'une part, et de l'aluminium et de l'oxygène dans une couche octaédrique, d'autre part, aux bordures d'un feuillet. Pour compenser ces valences, les molécules d'eau s'hydrolysent, formant des groupements silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) pouvant capter ou libérer des protons selon le pH. Ces

derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et le type de charges à la périphérie d'une feuille dépendent du pH. Dans le cas des smectites, la charge négative des particules argileuses est essentiellement compensée par le sodium et le calcium.

I.3.4.2. Capacité de gonflement

Les liaisons unissant les couches élémentaires étant faibles et aisément brisées, en présence d'humidité, l'eau peut infiltrer l'espace interfoliaire[61].

La quantité d'eau présente à la surface des cristaux et dans les pores, ainsi que l'eau entre les feuillets détermine la quantité d'eau adsorbée[62]. Les feuillets se séparent jusqu'à atteindre une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression spécifique. Ce phénomène de gonflement résulte de la nature hydrophile de toute la surface de l'argile, car des cations hydratés présents dans les galeries interfoliaires permettent aux molécules d'eau de pénétrer entre les feuillets et de les écarter. L'intensité du gonflement dépend de la nature du cation compensateur (sa taille et son énergie d'hydratation), de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale[54].

I.3.4.3. Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est variable et dépend de la structure du feuillet. Dans le cas des smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques [60].

I.3.4.4. Surface spécifique

La surface spécifique comprend la somme de la surface externe (comprise entre les particules) et la surface interne (correspondant à l'espace interfoliaire). Elle est exprimée en m^2/g d'argile ; l'augmentation de la surface spécifique augmente le potentiel de gonflement[52].

I.3.4.5. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie en fonction de la famille argileuse. Certains minéraux argileux peuvent absorber des molécules d'eau dans leur structure, ce qui modifie la dimension de l'espace interfoliaire et entraîne leur gonflement. [60].

I.3.5. Bentonite

L'argile qui fait l'objet de notre étude est connue sous le nom de bentonite. Elle est constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites).

La bentonite tient son nom de Fort Benton, (Wyoming, Etats Unis). Sur le plan minéralogique, la bentonite est un silicate d'alumine hydraté essentiellement constituée de Montmorillonite (plus de 75%) accompagnée de minéraux accessoires comme le quartz, les feldspaths, la

calcite[55]. Ces formations proviennent de la transformation de matériaux volcaniques, soit par l'accumulation de cendres dans des environnements lacustres ou lagunaires, soit par la modification des roches volcaniques sous forme de filons. [63]. Elles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

En Algérie, les gisements de Bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). La Bentonite qui fait l'objet de notre étude provient du gisement de Maghnia (Hammam bouhrara). C'est une Bentonite de couleur beige grisâtre.

I.3.5.1. Différents types de Bentonite

On distingue, à l'état naturel, deux types de Bentonites en fonction de la nature du cation échangeable présent [63]:

- ❖ **La Bentonite Sodique** : le cation échangeable majoritaire est le sodium, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ❖ **La Bentonite Calcique** : le cation échangeable majoritaire est le calcium, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible par rapport aux Bentonites Sodiques.

I.3.5.2. Bentonites activées

Les propriétés d'adsorption des bentonites calciques peuvent être améliorées, le plus souvent par activation par du carbonate de sodium donnant ainsi de la Bentonite Calciques activée dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des Bentonites Sodiques. Les caractéristiques de ces Bentonites activées sont moins constantes dans la durée (entre 3 et 18 mois) et varient en fonction du processus d'activation ainsi que des concentrations de magnésium, de calcium et de sodium.

Les argiles à l'état naturel présentent des propriétés telles que la capacité d'adsorption, la surface spécifique, la capacité de gonflement ... assez médiocres. Des méthodes pour améliorer ces propriétés au sein même de la maille cristalline ont été proposées.

Les recherches menées sur les montmorillonites révèlent que les ions polluants sont facilement adsorbés par ces structures. Cependant, dès lors que le système argileux est remis en suspension aqueuse en présence d'autres ions, un échange se produit aisément entre les ions en solution et les polluants adsorbés. Comme cet échange ionique n'entraîne pas une fixation permanente, il devient crucial de développer des méthodes visant à immobiliser de manière irréversible ces ions toxiques dans la matrice minérale. C'est pourquoi l'utilisation d'argiles modifiées par

Le pontage s'avère intéressante pour la rétention de polluants organiques et inorganiques. Des analyses microscopiques ont révélé que les argiles pontées offrent des sites d'adsorption spécifiques pour les cations, où l'interaction avec ces polluants diffère de celle observée lors d'un simple échange ionique. En résumé, les matériaux composites constitués d'argiles pontées pourraient constituer d'excellents candidats pour réduire la mobilité des cations toxiques. Le processus de pontage des argiles implique l'insertion entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but de créer des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important.

L'idée du pontage repose sur l'utilisation d'un silicate lamellaire expansible comme hôte, dans lequel des espèces polymériques cationiques sont insérées par échange cationique. Ces espèces ont souvent une taille pouvant atteindre le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque, qui est d'environ 10 Å. Une fois insérées, ces espèces doivent demeurer en place après la calcination. La **figure I.9** représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées.

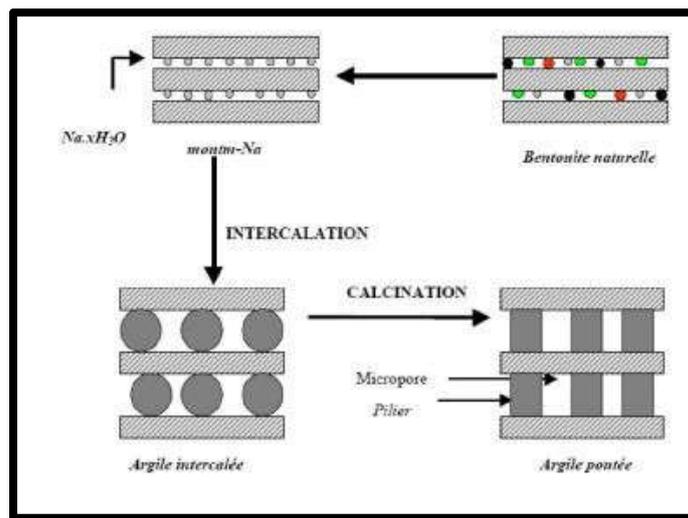


Figure I.9 : Méthode de préparation des argiles pontées [58]

Les objectifs visés lors du pontage avec des polycations métalliques sont les suivants :

- ✓ Maintenir un espacement entre les feuillets qui dépasse la taille des canaux des zéolites, tout en conservant une stabilité thermique.
- ✓ Accroître la surface accessible grâce au pontage, dépassant ainsi celle de l'argile non modifiée.
- ✓ Augmenter la porosité totale du matériau.
- ✓ Développer une acidité grâce à ces matériaux pontés, pouvant provenir de diverses sources et générant ainsi des sites actifs variés.

La nature du cation échangeable initial dans l'argile revêt une importance primordiale, car la première étape du traitement implique une intercalation par échange cationique. Souvent, ce cation est le sodium, ce qui assure une dispersion optimale de l'argile de départ et facilite l'échange ionique. La composition minéralogique de l'argile elle-même est également cruciale, notamment en ce qui concerne la composition des feuillets, l'origine et la densité de la charge, ainsi que sa répartition. Du point de vue textural, les dimensions et la forme des feuillets jouent un rôle significatif. Par ailleurs, la concentration de l'argile dans la suspension est généralement maintenue en dessous de 50 g/l [64].

En résumé, les minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, qui sont formés par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques. Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés assez médiocres pouvant être améliorées. L'échange cationique ne conduisant pas à une fixation irréversible, le pontage pourrait être un bon moyen pour diminuer la mobilité des cations toxiques.

I.3.6. Argiles comme adsorbants naturels

Les argiles sont des matériaux naturels indispensables et non polluants, et leurs vastes gammes d'applications incluent les polymères, l'eau, les cosmétiques, la céramique, les peintures, les produits pharmaceutiques, la pulpe et les industries papetières[65]. Les minéraux argileux, composés d'aluminosilicates hydratés, présentent la capacité de retenir des volumes significatifs d'eau, accompagnée d'autres caractéristiques telles que le comportement colloïdal, l'expansion et les capacités d'adsorption. Cette catégorie de minéraux se subdivise en kaolinite, illite, montmorillonite (smectite) et chlorite [66].

La montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite sont fréquemment utilisées en raison de leurs caractéristiques telles qu'une grande surface spécifique, une disponibilité, peu coûteux, une stabilité et une structure particulière. Ces minéraux, qui sont naturellement abondants et non toxiques, jouent un rôle majeur dans l'élimination des polluants présents dans les eaux usées, que ce soit par le biais d'un échange d'ions, d'un processus d'adsorption, ou des deux. En conséquence, ils sont principalement employés comme agents dépolluants [65].

Mahammedi et Benguella ont utilisé de l'argile naturelle comme adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène d'une solution aqueuse. Les résultats de leur étude peuvent être résumés ainsi: Le pH de la solution a un impact notable sur l'adsorption, qui augmente avec l'élévation du pH. La quantité d'adsorbant et la concentration initiale du colorant influent significativement

sur l'adsorption. Cette recherche trouve qu'environ 100 mg de bleu de méthylène sont adsorbés par gramme d'argile naturelle en 20 minutes à 25 °C [67].

Hajjaji et al ont exploré la décontamination de deux colorants, le bleu de méthylène (MB) et l'orange II (OII) présents dans des eaux usées synthétiques en utilisant l'adsorption et la photocatalyse avec des kaolins naturels. Dans le cas de l'adsorption du MB, les échantillons bruts riches en kaolinite ont démontré la plus grande capacité d'adsorption, atteignant 90% en 20 minutes. Les résultats expérimentaux se sont mieux ajustés en utilisant les paramètres du modèle d'isotherme de Langmuir par rapport au modèle de Freundlich, suggérant une adsorption correspondant à une couverture monocouche des molécules de MB sur la surface de la kaolinite. En ce qui concerne l'OII, ni le modèle de Langmuir ni le modèle de Freundlich n'ont produit des résultats fiables, car l'adsorption des molécules de colorant anionique par les particules argileuses n'était pas favorisée. Avec l'OII, le taux d'adsorption était faible (<10%) en raison de la nature anionique de ce colorant [68].

Des échantillons d'argile calcaire et de smectites de Tunisie ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer le cuivre et le zinc des solutions aqueuses, en systèmes simples et binaires. L'échantillon d'argile calcaire, débarrassé de carbonates par traitement à l'acide acétique, a démontré une forte capacité d'élimination des métaux. L'adsorption de Cu(II) et Zn(II) a suivi l'isotherme de Langmuir, avec une diminution de la capacité d'adsorption en système binaire due à la compétition entre les métaux, toutefois, avec un potentiel d'élimination supérieur en présence de Cu(II). L'étude a révélé d'excellentes capacités adsorptives sous des conditions opérationnelles spécifiques (60 minutes de temps de contact, pH 6, concentration d'argile de 1 g/L à 25 °C), mettant en avant l'influence prépondérante des impuretés de carbonates dans l'élimination du Cu(II) et Zn(II). En conclusion, l'utilisation de l'argile naturelle de la formation d'Aleg en Tunisie pour la création d'adsorbants économiques à base d'argile, avec une surface accrue et des capacités adsorptives puissantes, pourrait être une solution prometteuse pour traiter divers polluants environnementaux dans des systèmes aqueux [69].

Alshameri et al. Ont étudiés six minéraux d'argile naturelle (MAN) évalués pour leur efficacité dans l'adsorption de NH_4^+ à partir d'une solution aqueuse. Pour la première fois, les capacités d'adsorption de NH_4^+ de la kaolinite, de l'halloysite, de la montmorillonite, de la vermiculite, de la palygorskite et de la sépiolite ont été examinées et comparées dans la même étude. Les isothermes d'adsorption ajustées par le modèle de Langmuir ont montré que parmi tous les MAN étudiés, la vermiculite (50,06 mg/g) et la montmorillonite (40,84 mg/g) présentaient les capacités d'adsorption d'ammonium les plus élevées. Les capacités diminuent dans l'ordre de

Ver > Mt > Pal > Sep > Kaol > Hal. Les résultats ont révélé que l'échange cationique est le principal mécanisme pour l'adsorption de NH_4^+ . De plus, la surface chargée négativement, le processus d'absorption d'eau et la morphologie de surface des MAN pourraient également contribuer à la capacité d'adsorption élevée pour le NH_4^+ . Les résultats illustrent que les MAN ont un potentiel significatif en tant que matériaux adsorbants économiques, sûrs et efficaces pour l'adsorption de NH_4^+ à partir de solutions aqueuses [70].

Rida et al. ont mis en évidence que le kaolin algérien et la zéolite commerciale peuvent être utilisés comme des adsorbants économiques pour éliminer le bleu de méthylène de l'eau. La cinétique d'adsorption a été observée en suivant le modèle pseudo-second ordre, suggérant que la diffusion intercalaire n'est pas l'étape déterminante dans le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène. Les données d'équilibre ont été mieux représentées par les modèles de Temkin et de Dubinin–Radushkevich. Les paramètres thermodynamiques d'activation ont indiqué un processus endothermique. Dans l'ensemble, les résultats expérimentaux ont démontré que le kaolin et la zéolite sont des adsorbants appropriés pour l'élimination du bleu de méthylène [71].

Dans l'étude menée par **Chinoune et al.**, une bentonite recouverte de brucite (B- $\text{Mg}(\text{OH})_2$) a été élaboré avec succès pour éliminer des colorants anioniques : Procion blue HP (PB) et Remazol brilliant blue R (RB) de l'eau. Ce processus d'adsorption s'est avéré mieux s'ajuster avec le modèle de Langmuir. Les études thermodynamiques ont révélé une favorabilité accrue de l'adsorption des colorants à des températures plus élevées. La capacité d'adsorption de l'adsorbant était également réduite en présence d'électrolytes (NaCl ou Na_2SO_4). Une concentration plus élevée ou des valences plus élevées d'autres anions présents dans la solution de colorant diminueront de plus en plus l'efficacité de l'adsorbant pour éliminer le colorant réactif [72].

Lin et al ont étudiés une argile kaolin modifiée à faible coût (MKC) synthétisée et utilisée pour éliminer le $\text{Cr}(\text{VI})$ d'une solution aqueuse. L'efficacité d'adsorption s'est avérée élevée sur une large plage de pH, de 2,5 à 11,5 (dépassant les 90%), avec un équilibre atteint en 180 minutes. L'augmentation de la température et de la concentration en électrolyte a entraîné une diminution de l'adsorption. Le processus d'adsorption a suivi le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre, et l'isotherme de Langmuir s'est révélée mieux adaptée que l'isotherme de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques ont révélé la nature spontanée et exothermique de l'adsorption. L'étude FTIR a indiqué que les groupes hydroxyle, les ions NH_4^+ et les ions NO_3^- à la surface du MKC jouent un rôle clé dans l'adsorption du $\text{Cr}(\text{VI})$. Les résultats démontrent que le MKC constitue un adsorbant économique adapté à l'élimination du $\text{Cr}(\text{VI})$, avec une capacité

d'adsorption plus élevée et une vitesse d'adsorption plus rapide à un pH proche de celui généralement observé pour les polluants environnementaux [73].

I.3.7. Adsorption des produits pharmaceutiques sur les argiles

La présence de produits pharmaceutiques (PPs) dans de nombreux compartiments environnementaux suscite de sérieuses préoccupations quant à leur danger potentiel pour les organismes vivants [74,77]. L'adsorption est considérée comme une voie prometteuse si l'adsorbant sélectionné présente une capacité d'adsorption élevée et un coût modéré [78]. Le potentiel des minéraux argileux pour l'élimination des contaminants organiques a déjà été démontré par plusieurs études [79,80]. Leur capacité d'adsorption a longtemps été considérée comme limitée aux polluants cationiques et donc aux PPs cationiques [70,80]. Cependant, plusieurs études ont récemment montré une capacité d'adsorption significative des minéraux argileux bruts pour les PPs neutres et anioniques [81-84]. Nous détaillons quelques travaux sur l'adsorption des PPs sur les différents types d'argiles.

Mabrouki et Akretche ont étudié l'élimination du diclofénac potassium, un polluant pharmaceutique dangereux, en utilisant des argiles pontées au fer par rapport à la bentonite naturelle d'origine. L'objectif était d'améliorer le processus d'élimination par adsorption du diclofénac potassium en utilisant des argiles modifiées plutôt que la bentonite naturelle. Les argiles pontées, synthétisées à partir de la bentonite naturelle algérienne avec des oligocations de fer, ont montré une augmentation significative de leur capacité d'adsorption par rapport à la bentonite naturelle en raison des changements texturaux et structuraux induits par le processus de pontage. Les études d'adsorption ont révélé une capacité d'adsorption plus élevée de l'argile pontée au fer pour le diclofénac par rapport au matériau naturel, soulignant son potentiel en tant qu'adsorbant efficace[85].

Dordio et al. ont évalué la capacité de deux matériaux argileux (vermiculite exfoliée, LECA) à adsorber le gemfibrozil, l'acide méfénamique et le naproxène lors d'essais en lots à l'échelle du laboratoire. Les résultats indiquent que les deux adsorbants peuvent éliminer les produits pharmaceutiques du milieu aqueux. Bien que la vermiculite présente des capacités d'adsorption plus élevées par unité de masse d'adsorbant, le LECA conduit à des éliminations absolues plus importantes des produits pharmaceutiques en raison de sa plus grande masse d'adsorbant. Cependant, la capacité d'adsorption spécifique élevée de la vermiculite et sa cinétique d'adsorption nettement plus rapide suggèrent qu'il pourrait être avantageux de combiner les deux matériaux en une solution adsorbante composite [86].

Dans l'étude menée par **Mahouachi et al.**, l'argile naturelle la montmorillonite sodique a été caractérisée et testée pour son potentiel d'élimination de quatre composés modèles représentant différentes polarités et ionisations : i) acide diatrizoïque (DAT), ii) iopamidol (IOP), iii) metformine (MTF) et iv) carbamazépine (CBZ). Les résultats ont indiqué que l'argile était capable d'éliminer les produits pharmaceutiques du milieu aqueux avec une efficacité de 70 % pour le CBZ et la MTF. En revanche, l'argile a montré une élimination plus faible de 30 % pour le DAT et aucune élimination pour l'IOP. Les résultats indiquent que l'argile pourrait réduire rapidement et efficacement la concentration de CBZ et de MTF, ce qui pourrait fournir une solution pour éliminer certaines substances sans générer de sous-produits indésirables. Cependant, cette étude a clairement démontré que les taux d'élimination dépendent fortement du composé. Bien que la structure chimique puisse jouer un rôle dans le degré d'élimination, cette étude n'a pas pu expliquer complètement le mécanisme d'adsorption entre les interactions sorbant-sorbat [87].

Seki, et Yurdakoc ont examiné les aspects de la sorption du chlorhydrate de prométhazine (PHCl) sur la smectite riche en fer (IRS) à partir d'une solution aqueuse. Les études cinétiques ont montré que les cinétiques de sorption suivent un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la sorption du PHCl sur l'IRS. Les études thermodynamiques indiquent une nature exothermique et spontanée de la physisorption et de l'adsorption. Les expériences de sorption suggèrent que l'IRS peut être efficacement utilisée pour l'adsorption du PHCl [88].

I.3.8. Méthodes de modification des argiles

En raison des propriétés d'adsorption avantageuses des minéraux argileux, l'augmentation de la capacité d'adsorption peut améliorer la porosité du matériau argileux suite à des traitements chimiques et physiques. La modification des minéraux argileux a été réalisée à travers des méthodes telles que l'activation par des acides inorganiques, l'utilisation de bases, de sels, de traitements thermiques, le pontage par différents cations polyhydroxy ainsi que l'emploi de surfactants [89].

I.3.8.1. Nano-argiles (Nano-clays)

Les nano-clays se composent de nanoparticules formées de couches de silicate d'une épaisseur d'environ 1 nm et d'une largeur variant entre 70 et 150 nm. Ces particules présentent une stabilité interactive, une dispersion uniforme, ainsi qu'une résistance thermique et chimique élevée. La montmorillonite est le sous-groupe de minéraux argileux le plus reconnu pour la production de nano-clays. Le groupe inclut également l'héctorite et la saponite. Les couches de

montmorillonite ont une épaisseur d'environ 1 nm, avec des dimensions latérales variant de 30 nm à plusieurs microns. Ces matériaux présentent fréquemment des impuretés telles que des métaux oxydes/hydroxydes, d'autres phyllosilicates et des carbonates.

La recherche de **Barakan et Aghazadeh** se focalise sur les caractéristiques texturales, structurales et de surface d'une hétérostructure poreuse à échelles hiérarchiques en nano-bentonite, composée d'aluminium, de fer et de silice (PBH), dérivée de la nano-bentonite à piliers d'aluminium et de fer (Al, Fe-PILB). Ils ont réussi à élaborer cette hétérostructure en utilisant le précurseur Al, Fe-PILB, et en appliquant les technologies ultrasonique et micro-ondes pour réduire les temps de réaction, minimiser l'utilisation de tensioactif cationique, diminuer la pollution organique et simplifier la méthode de préparation. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré la formation d'une structure mésoporeuse de silice incorporée par des piliers oxyde d'aluminium et de fer. Les pics de diffraction ont démontré une séparation adéquate des couches de nano-bentonite par rapport à la méthode conventionnelle. Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ ont signalé une augmentation significative de la nouvelle structure mésoporeuse et microporeuse suite à la formation de la structure en silice et à l'insertion des espèces d'oxyde d'aluminium et de fer. Les avantages des PBH incluent une grande surface spécifique et une augmentation du volume de mésopores et de micropores [90].

I.3.8.2. Activation acide

Dans le processus d'activation acide de l'argile, la première étape implique l'intercalation de protons entre les espaces interlamellaires de l'argile. Dans la seconde étape, on observe une légère altération de la couche de silicate et une dissolution partielle de certains cations, tels que la dissolution partielle des cations de la couche octaédrique. Ainsi, la dissolution de certains Fe(II), Fe(III), Al(III), et Mg(II) de la couche octaédrique est le résultat de la rupture des liaisons Al/Mg-O- en bordure après le traitement acide. L'utilisation de l'acide sulfurique est préférée à celle de l'acide chlorhydrique en raison de son coût moindre et de ses effets moins dommageables.

La concentration élevée en activation acide peut engendrer des phases de type silice amorphe dans la structure de l'argile. En outre, les acides inorganiques concentrés posent des problèmes environnementaux en raison de la production accrue d'eaux usées acides, de la corrosion de l'équipement et des risques opérationnels. À l'inverse, les acides organiques tels que les acides carboxyliques et sulfoniques offrent une alternative pour la modification des minéraux argileux avec des effets destructeurs moindres. Ces dernières années, une approche intéressante consiste en une modification combinée avec différents groupes fonctionnels pour réduire les effets

destructeurs de l'activation acide et améliorer les propriétés d'interface pour une vaste gamme d'élimination de polluants. L'argile activée par un agent de surface acide peut réaliser une modification combinée permettant l'adsorption à la fois de composés organophiles et hydrophiles dans le traitement des eaux usées.

Temuujin et al. ont étudié la caractérisation et les propriétés de blanchiment de la montmorillonite lixiviée à l'acide. Après un prétraitement de purification, la montmorillonite a été soumise à une lixiviation avec des concentrations variables d'acide sulfurique (0,5 à 2 mol L⁻¹) à 90 °C pendant des périodes variables (0,5 à 4 h). Ce processus de lixiviation acide entraîne une amorphisation partielle de la montmorillonite et multiplie sa surface spécifique par un facteur de 3, passant de 49,1 à 157 m² g⁻¹.

L'efficacité de blanchiment de l'huile de lait de jument mongole, évaluée par des mesures d'absorbance lumineuse à 400 nm, s'est améliorée de 9,5 % pour l'argile non lixiviée à 93,8 % pour l'argile lixiviée avec 2 mol L⁻¹ de H₂SO₄ pendant 4 h. La lixiviation de l'argile augmente sa surface spécifique et son volume de pores, améliorant ainsi sa capacité d'adsorption pour les impuretés métalliques, les phosphatides, les produits d'oxydation et les substances pigmentaires présentes dans les huiles [91].

Studel et al ont étudiés six minéraux argileux gonflables dioctaédriques et de deux trioctaédriques soumis à une lixiviation dans H₂SO₄ et HCl, à des concentrations de 1,0, 5,0 et 10,0 M, à une température de 80 °C pendant plusieurs heures.

Différentes bentonites, ainsi qu'une hectorite et une vermiculite, ont été traitées avec HCl et H₂SO₄ afin de produire des matériaux décolorés, présentant une composition chimique simple, une structure en couches, une grande surface spécifique et une faible capacité d'échange cationique. La vermiculite et l'hectorite ont manifesté un comportement similaire face aux deux acides, montrant une stabilité accrue contre l'attaque acide par rapport aux smectites dioctaédriques. La stabilité de ces dernières était influencée par la teneur en Fe et Mg dans la feuille octaédrique. Dans tous les échantillons, la dissolution des cations octaédriques a suivi l'ordre Mg > Fe > Al. La diminution de la charge des couches a entraîné une réduction de la capacité d'échange cationique et une augmentation de la surface spécifique, mais le matériau continuait à adsorber des cations organiques de grande taille, tels que les ions dodécylammonium [92].

I.3.8.3. Activation avec Na⁺

Le sodium, un métal alcalin présent dans les couches d'argile, équilibre la charge et offre une importante capacité d'hydratation, favorisant ainsi le remplacement des précurseurs de pontage et permettant une séparation plus efficace des couches d'argile. De plus, il est possible de saturer les couches d'argile en les traitant avec des solutions contenant du sodium telles que le NaCl et le Na₂CO₃ [93].

Mishra et al. ont employé à la fois la méthode d'activation acide et la méthode de saturation au Na⁺ pour préparer de la montmorillonite pontée au fer. Lors de la comparaison de ces deux approches, il a été constaté que les deux matériaux offrent une surface acceptable ainsi qu'une stabilité à des températures excédant 500 °C, avec une porosité permanente. Cependant, le matériau obtenu exclusivement par activation acide a présenté un taux d'adsorption moindre et une distance basale réduite. Malgré cela, l'argile activée par acide est à privilégier comme matériau de départ si un caractère acide était nécessaire [94].

I.3.8.4. Argiles pontées

Le pontage émerge comme un processus puissant visant à accroître la porosité, la surface spécifique, la stabilité mécanique et thermique, ainsi que l'activité catalytique des minéraux argileux. Cette technique confère aux minéraux argileux des propriétés d'adsorption remarquables pour la préservation de l'environnement [95]. La motivation principale derrière la préparation de l'argile pontée (Pillared Clay (PILC)) résidait dans l'absence de porosité permanente dans les minéraux argileux non modifiés. Bien que l'argile expansible (comme l'argile smectite) présente une capacité de gonflement lors de l'hydratation, ce processus est suivi par un affaissement des couches lors de la déshydratation ou du chauffage, rendant la surface interlamellaire inaccessible pour les réactions chimiques. Afin de remédier à ce problème, la création de piliers stables dans l'espace interlamellaire, avec un volume de pores élevé, est entreprise. La porosité du PILC est préservée pendant les processus d'hydratation ou de déshydratation. Les caractéristiques des PILCs varient en fonction des cations métalliques présents, du minéral argileux utilisé, de la durée de vieillissement, de la température, ainsi que des méthodes de lavage et de séchage [89].

La composition et les caractéristiques du minéral argileux d'origine, sont cruciales dans le processus de pontage, déterminant la composition, la charge et l'emplacement des substitutions isomorphes dans les feuillettes. Bien que différents types de groupes d'argiles possèdent des couches tétraédriques et octaédriques comme leurs principaux éléments constitutifs, ils

diffèrent par leurs détails structuraux et leurs compositions. L'ordre et la combinaison de ces couches créent les différences majeures et mineures dans les propriétés physiques et chimiques des différents groupes d'argiles. La taille, la forme des couches et l'arrangement des particules influencent beaucoup. La bentonite, principalement composée de montmorillonite, est souvent utilisée pour sa capacité à subir l'étape initiale du pontage par échange cationique, tandis que d'autres smectites naturelles (hectorite, beidellite, saponite) et synthétiques (saponite et Laponite) ont été explorées comme alternatives [96].

Dans l'étude menée par **Chauhan et al** en 2020, l'efficacité de l'élimination par adsorption de l'argile smectite localement disponible (montmorillonite, MMT) est améliorée grâce à l'intercalation de tétramères de polyoxocations de Zr dans sa structure stratifiée et leur pillérisation ultérieure en argile à intercalation de Zr (Zr-PILC). Les cations interfoliaires de l'argile naturelle (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) ont été remplacés avec succès à 74% par des tétramères de Zr $[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$ et convertis en piliers de ZrO. L'amélioration de la capacité d'adsorption a été étudiée sur quatre produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCP) : l'amoxicilline (AMOX), l'imipramine (IMP), le paracétamol (PCM) et le diclofénac sodique (DIF-S). L'échange a provoqué une augmentation de l'espacement basal de la montmorillonite (MMT), $d_{001} = 1,05$ nm à la Zr-PILC, $d_{001} = 1,78$ nm. Le pontage a également amélioré d'autres propriétés d'adsorption telles que la surface spécifique, la microporosité et l'acidité de surface de l'argile naturelle. Après le pontage avec Zr, la capacité d'adsorption pour les produits sélectionnés a considérablement augmenté, à savoir l'AMOX, l'IMP, le PCM et le DIF-S, de 560 %, 300 %, 238 % et 2078 % respectivement [95].

1.3.9. Oxyde de titane supporté sur l'argile

La séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 en suspension dans l'eau rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. Les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur ne compensent pas l'économie obtenue par l'énergie solaire en principe gratuite. La décantation pourrait, quant à elle, supposer l'utilisation de grands réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée.

Les nanocomposites d'argile avec TiO_2 démontrent une activité photocatalytique élevée, une plus grande surface spécifique, une cristallinité supérieure, et des possibilités de régénération pour dégrader les contaminants des eaux usées. Ces nanocomposites, comme l'argile/ TiO_2 , suscitent l'attention des chercheurs en raison de leur flexibilité unique et de leurs propriétés améliorées, telles qu'une meilleure affinité pour les polluants, des propriétés antimicrobiennes

renforcées, et une limitation de la libération de nanoparticules. Les matériaux argileux tels que la montmorillonite, la kaolinite, la rectorite, la bentonite, l'hectorite, la sépiolite, la palygorskite, la vermiculite, la laponite, la saponite ont été particulièrement étudiés en raison de leur stabilité, disponibilité, et bonnes propriétés structurales pour agir en tant que supports avec des nanoparticules de TiO_2 , contribuant ainsi à un haut degré de photodégradation et à l'élimination des contaminants des eaux usées [97].

Les nanoparticules de TiO_2 peuvent être incorporées dans la structure des argiles poreuses, évitant ainsi la formation d'agrégats macroscopiques de particules photoactives et assurant une protection contre l'érosion des particules de TiO_2 . [98].

I.3.10. Activité photocatalytique impliquant les nanocomposites TiO_2 /Argile

Étant donné que les réactions photocatalytiques se produisent à la surface du catalyseur, on s'attend à ce que le catalyseur ayant une plus grande surface spécifique ait une activité catalytique plus élevée. Les structures composites mésoporeuses de nano-cristaux de TiO_2 et de couches d'argile sont des photocatalyseurs très efficaces car dans une telle structure, les cristaux d'anatase existant sur les couches d'argile ont une grande surface spécifique [99]. Ci-dessous, quelques études sur les nanocomposites argile/ TiO_2 utilisés pour l'élimination des contaminants en solution aqueuse.

D'après l'étude de **Li et al**, les nanoparticules de TiO_2 , réparties dans le silicate, ont été employées pour dégrader la sulforhodamine B (SRB) sous irradiation UV-VIS. Les résultats montrent une excellente activité photocatalytique et sa facilité de séparation du système réactionnel, en faisant un catalyseur efficace dans le traitement des colorants dans les milieux aqueux [100].

L'étude de **M. Kharouf et al.** explore l'utilisation de TiO_2 supporté sur de l'argile naturelle (kaolin) pour la photodégradation de la phénazopyridine. Les expériences ont porté sur le TiO_2 supporté sur l'argile et le TiO_2 non supporté (phases anatase et rutile). Les résultats ont révélé que le TiO_2 rutile/argile (R- TiO_2 /Argile) présentait la plus grande efficacité catalytique, éliminant jusqu'à 90% de la phénazopyridine en seulement 60 minutes dans des conditions spécifiques. Notamment, le pH optimal s'est avéré être 8,7, proche de la valeur naturelle du pH de l'eau de surface (6,5-8,5). Les tests de récupération et de réutilisation du catalyseur ont confirmé une efficacité constante sur quatre cycles, soulignant sa durabilité. Les analyses ont validé la décomposition complète et la minéralisation de la phénazopyridine. Cette étude souligne l'importance du TiO_2 supporté sur l'argile pour améliorer son activité photocatalytique,

tout en exploitant l'effet synergique de l'argile grâce à la présence de ZnO, contribuant à la photodégradation de la phénazopyridine [101].

Guillaume et al ont synthétisé et développé un composite, résultant de la synthèse hydrothermale de l'oxyde de titane Degussa P25 et d'argiles provenant du nord de la côte d'ivoire, pour le traitement avancé des eaux usées. Ce traitement implique une étape unique combinant la photocatalyse et l'adsorption. Les capacités d'adsorption et les propriétés photocatalytiques du matériau sont évaluées sur une matrice de polluants comprenant un colorant (Bleu de méthylène) et un métal lourd (cation cadmium). L'analyse de la structure et de la morphologie du composite argile/TiO₂ a révélé que le matériau présente un degré élevé de cristallinité, une surface homogène et une bonne rugosité propice à l'adsorption du Bleu de méthylène (MB) et des cations cadmium. Les résultats obtenus dans des conditions optimisées indiquent une efficacité de retrait satisfaisante en utilisant ce composite [102].

L'étude de **Dao et al.** visait à modifier la montmorillonite (MMT) avec du dioxyde de titane (TiO₂) pour former un nanocomposite MMT/TiO₂, utilisé comme photocatalyseur dans l'élimination du colorant organique rhodamine B (RhB). La dégradation du RhB a été effectuée pendant 210 minutes sous irradiation UV-C. Les résultats des analyses montrent que les nanoparticules d'anatase de TiO₂ sont distribuées de manière aléatoire à la surface ou entre les feuilles de MMT pour former une structure en « château de cartes ». Après 210 minutes d'exposition sous une source lumineuse UV-C, la décoloration a atteint 91,5% pour une solution avec un pH de 6,8, une teneur en photocatalyseur de 0,1 g/L, une concentration initiale en RhB de 10 mg/L et une puissance UV-C de 15 W [103].

L'étude de **Karunadasa et al.** dévoile la création d'un photocatalyseur hétérogène, composé de TiO₂ et de kaolinite (TKCP), présentant une activité catalytique améliorée et une robustesse accrue, ce qui en fait un choix viable pour des applications industrielles. La quantité d'argile joue un rôle crucial dans la résistance mécanique et l'efficacité photocatalytique du TKCP. Une faible proportion d'argile produit une matrice homogène avec de petites particules de TiO₂ intégrées dans une structure feuilletée d'argile, offrant une grande surface spécifique et des pores de petite taille pour une dégradation efficace des contaminants organiques. Une augmentation de la fraction d'argile dans le TKCP entraîne une augmentation des défauts de surface, réduisant l'activité catalytique. Le TKCP avec le pourcentage maximal de TiO₂ affiche une activité photocatalytique améliorée grâce à une matrice bien organisée et une grande surface spécifique (82,79 m²/g). Le TKCP peut être obtenu dans différentes tailles et formes, le rendant adaptable à diverses applications dynamiques de traitement des eaux usées [104].

I.4. EFFET ANTIBACTERIEN DU TiO₂ ET DES ARGILES

Les micro-organismes représentent une menace mortelle pour les êtres humains en tant qu'agents pathogènes. Virus, champignons, algues, protozoaires et bactéries sont responsables de maladies liées à l'eau, telles que la dysenterie, les abcès, la diarrhée et la typhoïde. Au cours des dernières années, des adsorbants à la fois naturels et synthétisés ont été développés, comprenant des minéraux argileux, des nanoparticules, des nanoparticules métalliques/oxydes supportées sur de l'argile, et des nanocomposites à base d'argile, dans le but d'éliminer les organismes microbiens de l'eau [105].

I.4.1. Bactéries

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires procaryotes, c'est à dire des organismes unicellulaires dépourvus de noyau [27].

Elles ont une taille de l'ordre du micromètre (µm), comprise entre 200 nm (nanobactéries) et 1 mm (bactéries géantes). Il existe des milliers d'espèces bactériennes classées en différents taxons. Cette taxonomie est établie à l'aide de caractéristiques morphologiques, biochimiques, physiologiques et/ou génomiques [27]. Dans toutes les espèces bactériennes (voir figure I.10), certains éléments sont à la fois communs et constants, tels que la paroi bactérienne, la membrane cytoplasmique, le cytoplasme et le génome, tandis que d'autres sont facultatifs et présents chez certaines espèces, comme les plasmides, la capsule, le flagelle et les pili. Chacun de ces éléments joue un rôle spécifique dans le fonctionnement cellulaire. [106].

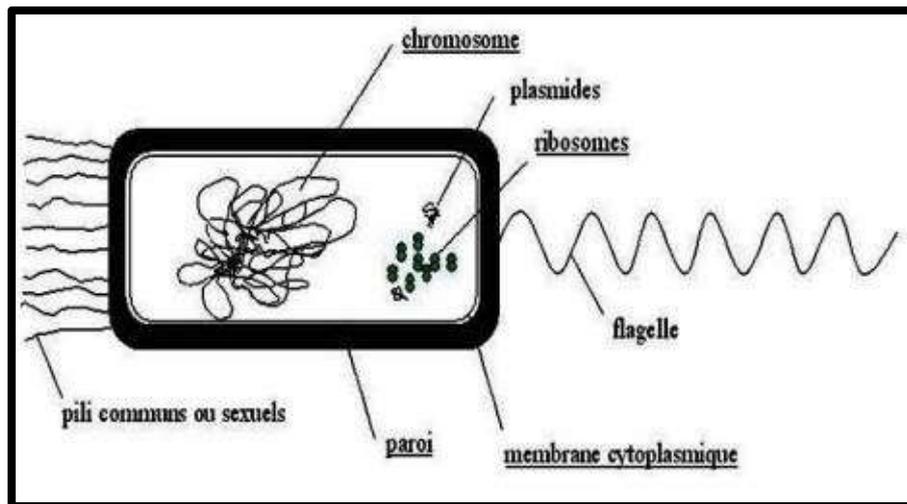


Figure I.10 : Anatomie d'une bactérie [106]

I.4.2. Classification en fonction de la structure de la paroi : Bactéries Gram⁺ et Gram⁻

En 1884, le médecin danois Christian Gram a introduit une méthode de coloration des bactéries, connue sous le nom de coloration de Gram, qui divise ces micro-organismes en deux catégories principales : les bactéries Gram-positif (Gram⁺) et les bactéries Gram-négatif (Gram⁻). En utilisant le violet de gentiane comme colorant, les cellules bactériennes sont initialement teintées en violet. Après traitement à l'éthanol, si la coloration reste violette, la bactérie est qualifiée de Gram⁺ ; si elle devient rose, la bactérie est Gram⁻. Cette différenciation est due à la composition de la paroi cellulaire : les bactéries Gram- ont une paroi plus fine, permettant à l'éthanol de décolorer le cytoplasme, tandis que les bactéries Gram⁺ ont une paroi plus épaisse qui conserve la coloration violette [107].

La paroi bactérienne conditionne la forme des bactéries et les protège contre les agressions extérieures (pression, température, sécheresse, etc...). Sa structure est différente selon le groupe de bactéries (Gram positif ou Gram négatif) (**figure I.11**). Les parois des deux groupes de bactéries ont un élément commun qui est le peptidoglycane (encore appelé muréine) [106]. Le peptidoglycane est un polymère formé de sous-unités répétées d'acide N-acétylmuramique et de N-acétylglucosamine et d'un certain nombre d'acides aminés. Il constitue un réseau maillé tridimensionnel rigide mais poreux et extensible [27].

Les bactéries Gram négatif se composent, de l'extérieur vers l'intérieur, d'une membrane externe (environ 8 nm d'épaisseur), qui est séparée de la membrane cytoplasmique (environ 10 nm d'épaisseur) par une fine couche de peptidoglycane (environ 3 nm d'épaisseur). La membrane cytoplasmique agit comme une barrière, isolant le compartiment intracellulaire du milieu extracellulaire. Elle est constituée d'une double couche de phospholipides, avec des protéines et des glycoprotéines intégrées. La membrane externe est principalement composée de [27] :

- ❖ **Les phospholipides**, tels que la phosphatidyl éthanolamine, la phosphatidyl glycérol, et le diphosphatidyl glycérol, s'organisent en une bicouche phospholipidique. Au sein de cette structure, des protéines sont insérées, dont certaines forment des canaux traversant le feuillet de phospholipides, connues sous le nom de porines. Ces porines jouent un rôle crucial en permettant le passage de petites molécules hydrophiles ainsi que des antibiotiques à travers la membrane cellulaire.
- ❖ **Les lipopolysaccharides (LPS)**, également connus sous le nom d'endotoxines, se composent du lipide A, d'un polysaccharide central et d'un saccharide terminal appelé antigène O.

En revanche, les bactéries à Gram positif n'ont pas de membrane externe, et la couche de peptidoglycane est significativement plus épaisse, avec une épaisseur variant de 20 nm à 80 nm. Cette couche de peptidoglycane contient des molécules d'acides teichoïques (polyalcools) ou lipoteichoïques insérées. La membrane cytoplasmique est présente chez les deux espèces.

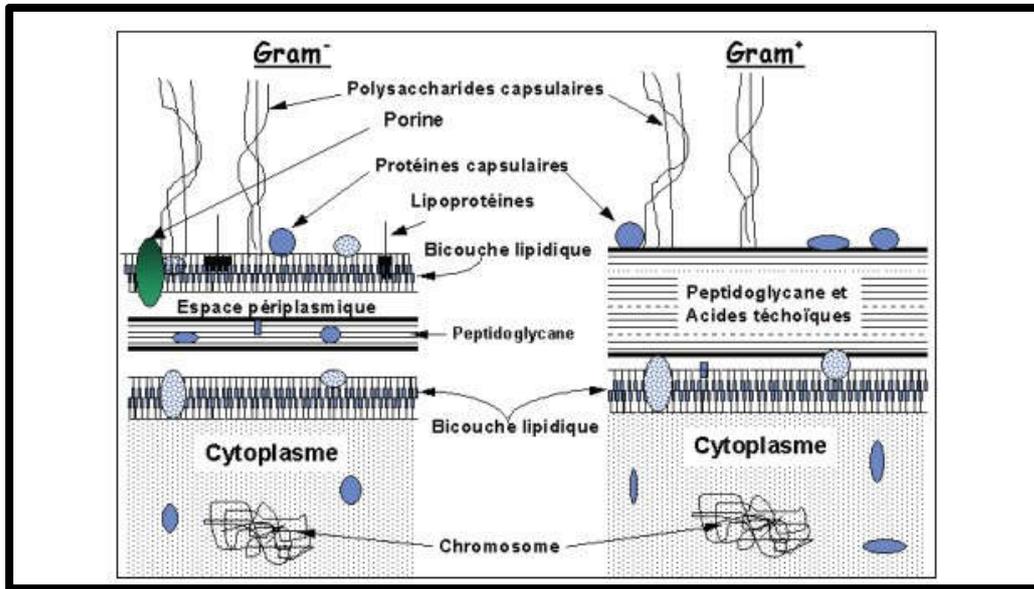


Figure I.11 : Structures de la membrane et de la paroi chez les bactéries Gram⁺/Gram⁻[107]

I.4.3. Photocatalyse et inactivation bactérienne

Les argiles naturelles, utilisées depuis longtemps pour traiter les infections cutanées, suscitent actuellement un intérêt particulier en raison de leur utilisation clinique prometteuse. Cette approche économique pourrait fournir un traitement efficace contre l'ulcère de Buruli (la troisième maladie mycobactérienne la plus courante chez les humains immunocompétents) et d'autres infections cutanées, particulièrement dans des régions du monde aux ressources médicales limitées.

Les nanoparticules ont la capacité d'attaquer directement la cellule microbienne, entraînant ainsi une perturbation de l'enveloppe cellulaire ou la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) capables d'oxyder les composants cellulaires. Certains des nanomatériaux rapportés pour leur activité antimicrobienne incluent le TiO₂, le ZnO, les matériaux à base d'argent et les nanotubes de carbone [105].

Le mécanisme létal des nanoparticules métalliques est toujours en discussion, mais trois mécanismes principaux sont supposés [108] :

➤ **Contact avec la paroi**

La première phase du mécanisme antibactérien implique l'action des ions métalliques de taille nanométrique, qui pénètrent dans la cellule via une protéine transmembranaire. Une fois fixés aux cellules bactériennes, ces ions métalliques induisent des modifications structurales dans la membrane cellulaire et bloquent les canaux de transport. Par la suite, les nanoparticules peuvent être internalisées, provoquant une ionisation à l'intérieur de la cellule et endommageant les structures intracellulaires, ce qui conduit à la mort cellulaire.

➤ **Génération des espèces oxydantes réactives (ROS)**

Les espèces réactives de l'oxygène (ROS) comprennent des oxydants à durée de vie courte, tels que les radicaux superoxydes (O_2^-), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) et l'oxygène singulet (O_2^*). Ces ROS ont la capacité d'endommager divers composants cellulaires, y compris le peptidoglycane et les membranes cellulaires, ainsi que l'ADN, l'ARNm, les ribosomes et les protéines.

➤ **Inactivation des protéines et destruction de l'ADN**

Une fois qu'ils ont pénétré dans la cellule, les ions métalliques ont une propension à se lier à l'ADN. Ils se fixent d'abord aux groupes thiol des enzymes, désactivant ainsi leur fonction. Par la suite, ces ions métalliques se logent entre les paires de bases pyrimidines et purines, perturbant la liaison des hydrogènes entre les deux brins d'ADN antiparallèles et entraînant la destruction de la molécule d'ADN.

L'étude initiale sur l'inactivation photocatalytique des bactéries remonte à 1985 avec Matsunaga et ses collaborateurs, qui ont utilisé TiO_2 -Pt comme photocatalyseur pour éliminer les cellules microbiennes dans l'eau, incluant *E. coli*, *Lactobacillus*, *Acidophilus*, etc. Depuis cette première recherche, la photocatalyse est devenue une méthode largement employée pour neutraliser les virus, les champignons et les bactéries, avec une attention particulière portée à *E. coli*, qui demeure l'organisme le plus étudié dans ce contexte [109].

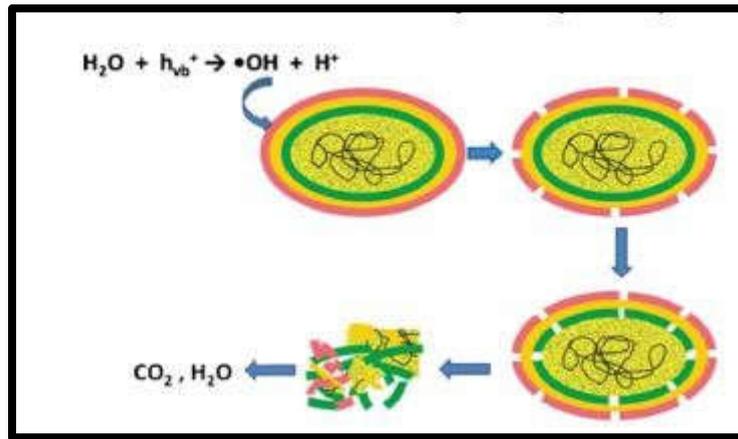


Figure I.12 : Proposition du mécanisme bactéricide en présence de TiO₂ [110]

I.4.3.1. En présence de TiO₂

L'efficacité antibactérienne photocatalytique du TiO₂ dépend principalement de la structure de la paroi cellulaire bactérienne. Bien que de nombreuses études aient été menées sur diverses espèces, les résultats sont en partie contradictoires. Certains auteurs ont indiqué que les bactéries Gram⁺ étaient plus réactives aux photocatalyseurs que les bactéries Gram⁻. Cependant, de nombreuses recherches ont montré que les bactéries Gram⁻ étaient plus résistantes à l'activité bactéricide photocatalytique que les bactéries Gram⁺. Cette résistance accrue des bactéries Gram⁻ s'explique par la nature de leur paroi cellulaire, qui restreint l'absorption de nombreuses molécules aux mouvements à travers la membrane cellulaire. Par exemple, le *Lactobacillus* s'est révélé plus sensible que l'*E. coli* sur un photocatalyseur Pt-dopé au TiO₂ [110].

Guillard et al. ont étudié l'inactivation de deux souches d'*E. coli* (K12 PHL849 et K12 PHL1273) en présence de deux photocatalyseurs, le TiO₂ Degussa P-25 et Millennium PC500. Les résultats montrent un effet similaire du TiO₂ Degussa P-25 sur les deux souches. En revanche, une inactivation nettement plus importante de la souche PHL1273 se produit en présence du photocatalyseur TiO₂ Millennium PC500, soulignant l'importance des interactions entre la bactérie et le photocatalyseur en fonction de la souche [111].

Liu et al. ont étudié les TiO₂ mésoporeux en raison de leur potentiel de désactivation d'*E. coli*. La rapide désactivation a été expliquée par la grande surface spécifique, la petite taille des cristaux et le nombre accru de sites actifs de désactivation. L'efficacité antimicrobienne a été renforcée suite à l'incorporation d'argent dans la structure mésoporeuse du TiO₂. Cette amélioration de l'activité antimicrobienne a été attribuée à l'amélioration de la photocatalyse et aux propriétés antimicrobiennes de l'argent [112].

I.4.3.2. En présence des argiles

Les argiles ont longtemps été reconnues pour leurs propriétés antibactériennes. Leur activité antibactérienne découle de plusieurs facteurs, notamment leur structure cristalline, leur composition minérale et leurs propriétés chimiques. Les argiles contiennent souvent des minéraux tels que le kaolin, la montmorillonite et la bentonite, qui sont capables d'absorber l'humidité et les substances toxiques, tout en libérant des ions tels que l'aluminium et le magnésium, qui peuvent interférer avec le métabolisme des bactéries.

Les bactéries *Staphylococcus aureus* et *Salmonella Typhimurium* ont une propension à développer des biofilms sur les surfaces de contact alimentaire, telles que l'acier inoxydable, qui persiste malgré des procédures de nettoyage et de désinfection rigoureuses. En 2023, Wan Hasyera Wan Omar a, Nor Ainy Mahyudin ont examiné le potentiel d'argiles provenant de Malaisie en tant qu'agents antibactériens et anti-biofilm contre ces deux agents pathogènes sur des surfaces de contact appropriées. Les argiles naturelles présentent une activité antibactérienne et anti-biofilm prometteuse contre *S. aureus* in vitro, avec une efficacité moindre mais toujours significative contre *Salmonella Typhimurium* [113].

Les propriétés antibactériennes des montmorillonites modifiées par l'argent provenant du lac Pellegrini, en Argentine, ont été testées dans l'inhibition de la croissance des bactéries *Escherichia coli*. Les argiles modifiées par l'argent ont montré de bonnes propriétés d'inhibition de la croissance d'*E. coli*. L'activité antibactérienne a été attribuée à la présence des ions Ag^+ . Ce comportement indique que la performance antibactérienne est affectée par la disponibilité des ions Ag^+ qui entrent en contact avec les bactéries [114].

Une étude a évalué les effets d'une argile récemment identifiée, l'argile bleue OMT, contre les staphylocoques, les streptocoques, les entérobactéries et les bacilles à Gram⁻ non fermentants. L'argile et son lixiviat aqueux ont été évalués contre les bactéries sous forme de biofilm et de planctonique. En général, les bactéries peuvent exister soit dans un état mobile, "planctonique", où elles se dispersent librement et explorent leur environnement à la recherche de nutriments, soit rester statiquement sous forme de "biofilms", un état communautaire où les cellules partagent des ressources et sont protégées contre des conditions nocives. Cette argile naturelle est dominée par l'illite-smectite. L'argile bleue OMT et son lixiviat aqueux présentent une activité bactéricide contre un éventail de pathogènes humains dans les états planctonique et biofilm. Les résultats obtenus démontrent une susceptibilité au traitement à base d'argile chez

les bactéries à la fois Gram-positif et Gram-négatif, y compris les souches résistantes aux antibiotiques traditionnels [115].

I.4.3.3. En présence des nanocomposites TiO₂/Argile

Le processus de l'activité antibactérienne des nanocomposites à base d'argile peut être divisé en deux étapes distinctes : l'adhérence et la destruction. L'efficacité des nanoparticules et des nanocomposites dépend largement des classes ou types de bactéries présentes dans l'eau, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques des nanomatériaux. D'autres facteurs à prendre en considération comprennent la taille des particules, la concentration, la morphologie, le pH et la température de calcination des nanomatériaux [65].

Des nanocomposites de chitosane, de nano argile (MMT-Na⁺) et de dioxyde de titane (TiO₂) ont été préparés et caractérisés. L'activité antibactérienne du chitosane et de ses nanocomposites avec des charges variables en argile et en TiO₂ a été testée avec et sans exposition aux rayonnements UV, sur les bactéries à Gram⁺ et à Gram⁻. Tous ont présenté une activité antibactérienne élevée [116].

Krishnan et Mahalingam ont mis en place un matériau nanocomposite d'argent (Ag) / dioxyde de titane (TiO₂) supporté sur l'argile bentonite (bent). Des échantillons de nanocomposites Ag/TiO₂/bent ont été testés sur les bactéries à Gram⁺ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) et à Gram⁻ *Escherichia coli* (*E. coli*) par la méthode de diffusion en puits. Les activités antibactériennes ont confirmé que le nanocomposite Ag/TiO₂/bent présente une activité antibactérienne améliorée par rapport à l'argile bentonite sodique pure contre les deux bactéries. *E. coli* a donné un excellent résultat par rapport aux bactéries *S. aureus*. Les résultats suggèrent que le nanocomposite Ag/TiO₂/bent synthétisé est l'un des matériaux anticipés présentant une biocompatibilité et des propriétés antibactériennes. IL peut être utilisé comme support biologique pour une administration cellulaire ciblée, un agent cosmétique, un matériau sensoriel pour les biosenseurs et un agent de contraste en bio-imagerie [117].

Références bibliographiques

- [1] H. Wang, H. Xi, L. Xu, M. Jin, W. Zhao, et H. Liu, « Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review », *Sci. Total Environ.*, vol. 788, p. 147819, 2021.
- [2] J.-L. Liu et M.-H. Wong, « Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China », *Environ. Int.*, vol. 59, p. 208–224, 2013.
- [3] S. Keerthanan, C. Jayasinghe, J. K. Biswas, et M. Vithanage, « Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment: Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n° 12, p. 1221–1258, juin 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1753634.
- [4] P. Chaturvedi *et al.*, « Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants », *Environ. Res.*, vol. 194, p. 110664, 2021.
- [5] H. Wang *et al.*, « Photosynthetic toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) on green algae *Scenedesmus obliquus* », *Sci. Total Environ.*, vol. 707, p. 136176, 2020.
- [6] T. Thiebault, « L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: Processus et Applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2015. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01296463/>
- [7] T. De Oliveira, « Absorption de produits pharmaceutiques par les organoclay: des matériaux polyvalents pour des applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2019. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-02967702/>
- [8] R. López-Serna, A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. Petrović, et D. Barceló, « Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain », *Environ. Pollut.*, vol. 174, p. 305–315, 2013.
- [9] D. Simazaki, R. Kubota, T. Suzuki, M. Akiba, T. Nishimura, et S. Kunikane, « Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health », *Water Res.*, vol. 76, p. 187–200, 2015.
- [10] L. J. Carter, M. Williams, S. Martin, S. P. Kamaludeen, et R. S. Kookana, « Sorption, plant uptake and metabolism of benzodiazepines », *Sci. Total Environ.*, vol. 628, p. 18–25, 2018.
- [11] E. Oliver, F. Mayor Jr, et P. D'Ocon, « Beta-blockers: historical perspective and mechanisms of action », *Rev. Esp. Cardiol. Engl. Ed.*, vol. 72, n° 10, p. 853–862, 2019.
- [12] N. Vieno, T. Tuhkanen, et L. Kronberg, « Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland », *Water Res.*, vol. 41, n° 5, p. 1001–1012, 2007.
- [13] J. Xu, H. Sun, Y. Zhang, et A. C. Alder, « Occurrence and enantiomer profiles of β -blockers in wastewater and a receiving water body and adjacent soil in Tianjin, China », *Sci. Total Environ.*, vol. 650, p. 1122–1130, 2019.
- [14] P. P. Mashile, T. S. Munonde, et P. N. Nomngongo, « Occurrence and adsorptive removal of sulfonamides and β -blockers in African and Asian water matrices: A comprehensive review », *Environ. Adv.*, p. 100435, 2023.
- [15] M. L. Wilde, S. Montipo, et A. F. Martins, « Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation », *Water Res.*, vol. 48, p. 280–295, 2014.
- [16] A. C. Alder, C. Schaffner, M. Majewsky, J. Klasmeier, et K. Fenner, « Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland », *Water Res.*, vol. 44, n° 3, p. 936–948, 2010.

- [17] Y. Ye, Y. Feng, H. Bruning, D. Yntema, et H. H. M. Rijnaarts, « Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, p. 171–181, 2018.
- [18] V. Romero, F. Mendez-Arriaga, P. Marco, J. Gimenez, et S. Esplugas, « Comparing the photocatalytic oxidation of Metoprolol in a solarbox and a solar pilot plant reactor », *Chem. Eng. J.*, vol. 254, p. 17–29, 2014.
- [19] Y. Yu, Y. Liu, X. Wu, Z. Weng, Y. Hou, et L. Wu, « Enhanced visible light photocatalytic degradation of metoprolol by Ag–Bi₂WO₆–graphene composite », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 142, p. 1–7, 2015.
- [20] D. Šojić *et al.*, « Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity », *J. Hydrol.*, vol. 472, p. 314–327, 2012.
- [21] S. Belaidi « Dégradation des diméthylphénols (xylénols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse », 2015. Disponible sur: <http://archives.umc.edu.dz/handle/123456789/6463>
- [22] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, n° 4, p. 535–564, 2009.
- [23] R. Daghrir, P. Drogui, et D. Robert, « Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 10, p. 3581–3599, mars 2013, doi: 10.1021/ie303468t.
- [24] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻ in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, avr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [25] S. Bouhadoun, « Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse », PhD Thesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2015. <https://theses.hal.science/tel-01275433/>
- [26] S. Lacombe *et al.*, « La photocatalyse pour l'élimination des polluants », *Actual. Chim.*, vol. 308, p. 79, 2007.
- [27] 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-décontaminants », PhD Thesis, Strasbourg, 2013. <https://www.theses.fr/2013STRAF026>
- [28] « La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UVZnO et en utilisant le TiO₂ fixe sur support, 2016 Université Béjaia
- [29] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115–129, 1999.
- [30] X. Sun, S. Jiang, H. Huang, H. Li, B. Jia, et T. Ma, « Solar energy catalysis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 61, n° 29, p. e202204880, 2022.
- [31] L. V. Bora et R. K. Mewada, « Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, p. 1393–1421, 2017.
- [32] M. Lal, P. Sharma, et C. Ram, « Synthesis and photocatalytic potential of Nd-doped TiO₂ under UV and solar light irradiation using a sol-gel ultrasonication method », *Results Mater.*, vol. 15, p. 100308, 2022.
- [33] Md. Rashid Al-Mamun, K. T. Hossain, S. Mondal, Most. Afroza Khatun, Md. Shahinoor Islam, et Dr. Md. Zaved Hossain Khan, « Synthesis, characterization, and photocatalytic

- performance of methyl orange in aqueous TiO₂ suspension under UV and solar light irradiation », *South Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 40, p. 113–125, avr. 2022, doi: 10.1016/j.sajce.2022.02.002.
- [34] G. Nagaraj, M. K. A. Mohammed, H. G. Abdulzahraa, P. Sasikumar, S. Karthikeyan, et S. Tamilarasu, « Effects of the surface of solar-light photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂ nano hybrid material prepared with a novel approach », *Appl. Phys. A*, vol. 127, n° 4, p. 269, avr. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04427-7.
- [35] A. Nezzari, C. Sebbar, et K. Guergouri, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules de TiO₂ pur et dope », 2020.
- [36] D. Ridha, « Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar, 2015. <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=00000000000000816349000854>
- [37] K. Atamnia, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels d'oxydes de titane (TiO₂) nanostructurés: applications en photocatalyse », PhD Thesis, 2018. Disponible sur: <https://dspace.univ-guelma.dz/xmlui/handle/123456789/6294>
- [38] A. H. Navidpour, M. B. Ahmed, et J. L. Zhou, « Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Residues from Water and Sewage Effluent Using Different TiO₂ Nanomaterials », *Nanomaterials*, vol. 14, n° 2, p. 135, 2024.
- [39] H. Soni, N. Kumar, K. Patel, et R. N. Kumar, « Investigation on the Heterogeneous Photocatalytic Remediation of Pyrene and Phenanthrene in Solutions Using Nanometer TiO₂ under UV Irradiation », *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 40, n° 2, p. 257–267, mars 2020, doi: 10.1080/10406638.2017.1411956.
- [40] B. Liu, B. Chen, B. Zhang, X. Song, G. Zeng, et K. Lee, « Photocatalytic ozonation of offshore produced water by TiO₂ nanotube arrays coupled with UV-LED irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, p. 123456, 2021.
- [41] S. Belaidi, S. Sangare, W. Remache, S. Belattar, N. Seraghni, et T. Sehili, « Enhanced degradation of 2,6-dimethylphenol by photocatalytic systems using TiO₂ assisted with H₂O₂ and Fe(III) », *Environ. Technol.*, vol. 44, n° 10, p. 1464–1477, avr. 2023, doi: 10.1080/09593330.2021.2005686.
- [42] W. Sun *et al.*, « Insight into the Transfer Mechanisms of Photogenerated Carriers for Heterojunction Photocatalysts with the Analogous Positions of Valence Band and Conduction Band: A Case Study of ZnO/TiO₂ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 27, p. 15409–15420, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b03753.
- [43] M. Rani et U. Shanker, « Degradation of tricyclic polyaromatic hydrocarbons in water, soil and river sediment with a novel TiO₂ based heterogeneous nanocomposite », *J. Environ. Manage.*, vol. 248, p. 109340, 2019.
- [44] K. Cheng *et al.*, « Synergistic adsorption of Cu (II) and photocatalytic degradation of phenanthrene by a jaboticaba-like TiO₂/titanate nanotube composite: An experimental and theoretical study », *Chem. Eng. J.*, vol. 358, p. 1155–1165, 2019.
- [45] N. Setifi et N. Debbache, « Photodegradation du naproxène induite par un Oxyde de Fer (III)(Goéthite) sous forme particulaire et nanoparticulaire. », PhD Thesis, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2019.
- [46] Z. Li *et al.*, « Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 5, p. 1395–1405, 2005.
- [47] M. Srivastava, S. Chaubey, et A. K. Ojha, « Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 118, n° 1, p. 174–180, 2009.
- [48] C.-C. Wang et J. Y. Ying, « Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals », *Chem. Mater.*, vol. 11, n° 11, p. 3113–3120, nov. 1999, doi: 10.1021/cm990180f.

- [49] M. Rautureau, N. Liewig, C. Gomes, et M. Katouzian-Safadi, « Argiles et santé », *Ed. Lavoisier Collect. EMI Paris*, 2010, <https://www.unitheque.com/UploadFile/DocumentPDF/A/R/9782743012021-argiles-sante-extrait.pdf>
- [50] H. Beghou, K. Hmaizia, et H. Hamada, « Adsorption de cuivre en milieu aqueux par le Kaolin DD », 2020.
- [51] N. Genoun et S. Gada, « Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique », PhD Thesis, UMMTO, 2017. <https://dspace.ummtto.dz/items/f33e8027-6875-447e-a0fa-e496b97da8e8>
- [52] G. Derafa, « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques », PhD Thesis, 2018. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/1873>
- [53] M. Taibi, « Adsorption du bleu de méthylène par l'argile illite-montmorillonite de la région de Naima-Tiaret-Algérie chimiquement modifiée », 2022. <http://www.univ-tissemsilt.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/2320/MM540-003.pdf?sequence=1>
- [54] B. B. M. Zohra, « Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia Modifiée: Cas du cuivre et du plomb », 2007, <https://dspace.univ-oran1.dz/handle/123456789/1260>
- [55] « Modification de la bentonite par un sel de phosphonium – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide » 2014, PhD Thesis, Université aboubekr-belkaid---tlemcen
- [56] S. Kouloughèi et M. Bencheikh-Lehocine, « Étude expérimentale des mélanges sable bentonite-leurs performances comme barrières de confinement dans les CET », 2007, <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/handle/123456789/6148/KOU4968.pdf?sequence=1>
- [57] M. BOUTARFA, « Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia », PhD Thesis, USTO, 2012.
- [58] S. Caillère, S. Hénin, et M. Rautureau, *Structure et propriétés physico-chimiques*. Masson, 1982.
- [59] A. Benchabane, « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères », PhD Thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008), 2006. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2006STR13143>
- [60] A. Maghni, « Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structurale. Application dans l'élimination de colorants industriels », PhD Thesis, 2020. <http://rdoc.univ-sba.dz/handle/123456789/3229>
- [61] A. Demdoug, « Comportement hydrique et mécanique d'un mélange de Bentonite-Sable Calcaire-Tuf: Application à la conception des Installations de Stockage des Déchets (ISD) », PhD Thesis, Université Amar Telidji-Laghout (Algérie), 2019. <https://hal.science/tel-02099687/>
- [62] « Etude et caractérisation de la composition minéralogique des argiles de la région de soubola » 2022, Université msila . <https://dspace.univ-msila.dz/items/e2bd6610-7de2-4fe3-a0f1-7bfc90793480>
- [63] « Elaboration et Caractérisation des Nanocomposites à base de SAN et de la Bentonite Sodique V » 2019, Université El oued.
- [64] R. Khatem, « etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques », Thesis, Water Quality Research Journal of Canada | 48.3 | 2013. Study of factors controlling the sorption of diclofenac on calcined synthetic hydrotalcite Rachid Khatem and Abdellah Bakhti., 2017. <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/557>

- [65] S. Mustapha *et al.*, « Application of TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized on clay in wastewater treatment: a review », *Appl. Water Sci.*, vol. 10, n° 1, p. 49, janv. 2020, doi: 10.1007/s13201-019-1138-y.
- [66] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, et O. S. Bello, « Adsorption of dyes using different types of clay: a review », *Appl. Water Sci.*, vol. 7, n° 2, p. 543-568, mai 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0322-y.
- [67] M. Fatiha et B. Belkacem, « Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay », *J Mater Env. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 285-292, 2016.
- [68] W. Hajjaji *et al.*, « Effective removal of anionic and cationic dyes by kaolinite and TiO₂/kaolinite composites », *Clay Miner.*, vol. 51, n° 1, p. 19-27, 2016.
- [69] A. T. Sdiri, T. Higashi, et F. Jamoussi, « Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 1081-1092, mai 2014, doi: 10.1007/s13762-013-0305-1.
- [70] A. Alshameri *et al.*, « Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms », *Appl. Clay Sci.*, vol. 159, p. 83-93, 2018.
- [71] K. Rida, S. Bouraoui, et S. Hadnine, « Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 83, p. 99-105, 2013.
- [72] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Bouberka, A. Nadim, et U. Maschke, « Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, p. 64-75, 2016.
- [73] L. Deng *et al.*, « Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent », *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, n° 10, p. 3918-3926, oct. 2014, doi: 10.1007/s11771-014-2379-4.
- [74] B. F. da Silva, A. Jelic, R. López-Serna, A. A. Mozeto, M. Petrovic, et D. Barceló, « Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain », *Chemosphere*, vol. 85, n° 8, p. 1331-1339, 2011.
- [75] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. Pittman, et D. Mohan, « Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 6, p. 3510-3673, mars 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
- [76] E. K. Richmond *et al.*, « A diverse suite of pharmaceuticals contaminates stream and riparian food webs », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 4491, 2018.
- [77] M. Saaristo *et al.*, « Direct and indirect effects of chemical contaminants on the behaviour, ecology and evolution of wildlife », *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 285, n° 1885, p. 20181297, août 2018, doi: 10.1098/rspb.2018.1297.
- [78] J. R. de Andrade, M. F. Oliveira, M. G. da Silva, et M. G. Vieira, « Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, n° 9, p. 3103-3127, 2018.
- [79] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Fougère, E. Destandau, L. Monnin, et C. Le Milbeau, « Clay minerals for the removal of pharmaceuticals: Initial investigations of their adsorption properties in real wastewater effluents », *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, vol. 12, p. 100266, 2019.
- [80] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, et H. He, « Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review », *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, p. 239-258, 2016.
- [81] F. P. Bonina, M. L. Giannossi, L. Medici, C. Puglia, V. Summa, et F. Tateo, « Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments », *Appl. Clay Sci.*, vol. 36, n° 1-3, p. 77-85, 2007.

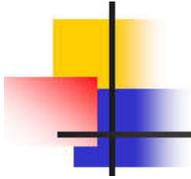
- [82] A. Dordio, A. P. Carvalho, D. M. Teixeira, C. B. Dias, et A. P. Pinto, « Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n° 3, p. 886–892, 2010.
- [83] T. Thiebault, M. Boussafir, L. Le Forestier, C. Le Milbeau, L. Monnin, et R. Guégan, « Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 69, p. 65257–65265, 2016.
- [84] W. Zhang, Y. Ding, S. A. Boyd, B. J. Teppen, et H. Li, « Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays », *Chemosphere*, vol. 81, n° 7, p. 954–960, 2010.
- [85] H. Mabrouki et D. E. Akretche, « Diclofenac potassium removal from water by adsorption on natural and pillared clay », *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n° 13, p. 6033–6043, mars 2016, doi: 10.1080/19443994.2014.1002008.
- [86] A. V. Dordio, S. Miranda, J. P. Ramalho, et A. P. Carvalho, « Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials », *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, p. 575–583, 2017.
- [87] L. Mahouachi, T. Rastogi, W.-U. Palm, I. Ghorbel-Abid, D. B. H. Chehimi, et K. Kümmerer, « Natural clay as a sorbent to remove pharmaceutical micropollutants from wastewater », *Chemosphere*, vol. 258, p. 127213, 2020.
- [88] Y. Seki et K. Yurdakoç, « Equilibrium, kinetics and thermodynamic aspects of promethazine hydrochloride sorption by iron rich smectite », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 340, n° 1–3, p. 143–148, 2009.
- [89] S. Barakan et V. Aghazadeh, « The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, n° 3, p. 2572–2599, 2021.
- [90] S. Barakan et V. Aghazadeh, « Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe-pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 278, p. 138–148, 2019.
- [91] J. Temuujin, M. Senna, T. Jadambaa, D. Burmaa, S. Erdenechimeg, et K. J. MacKenzie, « Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite », *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.*, vol. 81, n° 4, p. 688–693, 2006.
- [92] A. Steudel, L. F. Batenburg, H. R. Fischer, P. G. Weidler, et K. Emmerich, « Alteration of swelling clay minerals by acid activation », *Appl. Clay Sci.*, vol. 44, n° 1–2, p. 105–115, 2009.
- [93] H. Najafi, S. Farajfaed, S. Zolgharnian, S. H. M. Mirak, N. Asasian-Kolur, et S. Sharifian, « A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 147, p. 8–36, 2021.
- [94] T. Mishra, K. M. Parida, et S. B. Rao, « Transition metal oxide pillared clay: 1. A comparative study of textural and acidic properties of Fe (III) pillared montmorillonite and pillared acid activated montmorillonite », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 183, n° 1, p. 176–183, 1996.
- [95] M. Chauhan, V. K. Saini, et S. Suthar, « Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure », *J. Clean. Prod.*, vol. 258, p. 120686, 2020.
- [96] M. A. Vicente, A. Gil, et F. Bergaya, « Pillared clays and clay minerals », in *Developments in clay science*, vol. 5, Elsevier, 2013, p. 523–557. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080982588000171>
- [97] M. B. K. Suhan *et al.*, « Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review », *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 36, p. 101050, 2023.

- [98] C. Yang, Y. Zhu, J. Wang, Z. Li, X. Su, et C. Niu, « Hydrothermal synthesis of TiO₂-WO₃-bentonite composites: conventional versus ultrasonic pretreatments and their adsorption of methylene blue », *Appl. Clay Sci.*, vol. 105, p. 243-251, 2015.
- [99] J. Li et W. Wang, « A study of photodegradation of sulforhodamine B on Au-TiO₂/bentonite under UV and visible light irradiation », *Solid State Sci.*, vol. 11, n° 12, p. 2037-2043, 2009.
- [100] J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, et J. Orthman, « Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, n° 4, p. 331-338, 2002.
- [101] M. Kharouf, A. H. Zyoud, S. H. Zyoud, N. Qamhieh, A. Hajamohideen, et H. S. Hilal, « Enhanced photocatalytic degradation of phenazopyridine using rutile TiO₂/clay composite: catalyst recovery and environmental implications », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, p. 1-18, 2024.
- [102] P. L. A. Guillaume, A. M. Chelaru, M. Visa, et O. Lassine, « Titanium oxide-clay” as adsorbent and photocatalysts for wastewater treatment », *J Membr Sci Technol*, vol. 8, n° 1, p. 176-186, 2018.
- [103] T. T. B. Dao, L. T. T. Ha, N. H. Le, T. H. Nguyen, et C.-N. Ha-Thuc, « Characterization and the Effect of Different Parameters on Photocatalytic Activity of Montmorillonite/TiO₂ Nanocomposite under UVC Irradiation », *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2024, <https://www.pp.bme.hu/ch/article/view/22065>
- [104] K. S. Karunadasa, A. S. Wijekoon, et C. H. Manoratne, « TiO₂-kaolinite composite photocatalyst for industrial organic waste decontamination », *Mater.*, vol. 3, p. 100065, 2024.
- [105] E. Annan *et al.*, « Application of clay ceramics and nanotechnology in water treatment: A review », *Cogent Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 1476017, janv. 2018, doi: 10.1080/23311916.2018.1476017.
- [106] F. Bouzidi, « Élaboration et caractérisation de matériaux à base de polymères thermoplastiques et de nanocharges lamellaires et métalliques pour emballage », PhD Thesis, Université Ferhat Abbas, 2018. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=000000000886943000369>
- [107] 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) », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012. <https://theses.hal.science/tel-00876027/>
- [108] B. Chaima, B. S. Bouguerra Roumaissa, et H. Hadjer, « Activité antibactérienne de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) », 2022, <https://dspace.univ-guelma.dz/xmlui/handle/123456789/13754>
- [109] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, et H. Wake, « Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders », *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 29, n° 1-2, p. 211-214, 1985.
- [110] H. M. Yadav, J.-S. Kim, et S. H. Pawar, « Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, n° 7, p. 1989-1998, juill. 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0118-2.
- [111] C. Guillard, T.-H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, et P. Lejeune, « Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 11, n° 1-2, p. 107-113, 2008.
- [112] Y. Liu, X. Wang, F. Yang, et X. Yang, « Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, n° 1-3, p. 431-439, 2008.

- [113] W. H. W. Omar *et al.*, « Effect of natural antibacterial clays against single biofilm formation by *Staphylococcus aureus* and *Salmonella Typhimurium* bacteria on a stainless-steel surface », *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 394, p. 110184, 2023.
- [114] S. M. Magana *et al.*, « Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 281, n° 1-2, p. 192-199, 2008.
- [115] K. M. Caflisch *et al.*, « Antibacterial activity of reduced iron clay against pathogenic bacteria associated with wound infections », *Int. J. Antimicrob. Agents*, vol. 52, n° 5, p. 692-696, 2018.
- [116] V. Vijayalekshmi, « UV-Visible, mechanical and anti-microbial studies of chitosan-montmorillonite clay/TiO₂ nanocomposites », *Res. J. Recent Sci. ISSN*, vol. 2277, p. 2502, 2015.
- [117] B. Krishnan et S. Mahalingam, « Ag/TiO₂/bentonite nanocomposite for biological applications: synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic investigations », *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, n° 9, p. 2265-2280, 2017.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES



CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre sera consacré à la présentation des produits, des réactifs, ainsi que des protocoles expérimentaux et analytiques spécifiques à chaque technique utilisée.

II.1. PRODUITS ET REACTIFS

- Bentonite, gisement de Maghnia
- Tartrate de métoprolol, Sigma-Aldrich, 99%
- Isopropoxyde de titane (IV), Sigma-Aldrich
- Isopropanol, Scharlau, 99,8 %
- Carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3), Labosi, 99%
- Acide perchlorique (HClO_4 , 60%), Merck
- Acide chlorhydrique (HCl , 37%), Merck.
- Hydroxyde de sodium (NaOH , 98%), Carlo Erba Reagenti.
- Nitrate de fer (III) non hydraté, Prolabo
- triéthanolamine, Sigma–Aldrich
- chloroforme (CHCl_3), Merck
- Acétonitrile (99%) qualité chromatographique, Prolabo
- Chlorure de sodium 99,5 % , Labosi,
- Sulphate de sodium 99 % , Aldrich
- Carbonate de sodium 99%, Labosi
- sulfoxyde de diméthyle (DMSO), Prolabo
- Acide sulfurique 97% VWR Prolabo Chemicols

II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS

La préparation des solutions a été effectuée avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type «HANNA, HI 8521». Avant toute chose, l'étalonnage a été réalisé en utilisant des solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, l'acide perchlorique HClO_4 (1N) et la soude NaOH (1N) ont été utilisés.

➤ Solution mère de tartrate de métoprolol (10^{-3} M)

0,068 g du tartrate de métoprolol a été dissout dans 100 ml d'eau ultra pure à température ambiante. La solution est restée sous agitation et à l'abri de la lumière pendant une nuit pour obtenir la concentration voulue du tartrate de métoprolol.

II.3. DISPOSITIFS D'IRRADIATION

II.3.1. Irradiation monochromatique à 254 nm

Les irradiations à 254 nm ont été effectuées dans une enceinte cylindrique, où un réacteur en quartz d'un diamètre de 2,5 cm est positionné au centre. Ce réacteur est équipé de trois lampes "germicides" à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (représentant plus de 80 % de la puissance rayonnante). Tant le réacteur que les lampes sont disposés verticalement à l'intérieur du cylindre. Le flux de la lampe est égale à $0,04 \text{ mW.cm}^{-2}$, mesuré à l'aide d'un radiomètre de type VLX 3W.

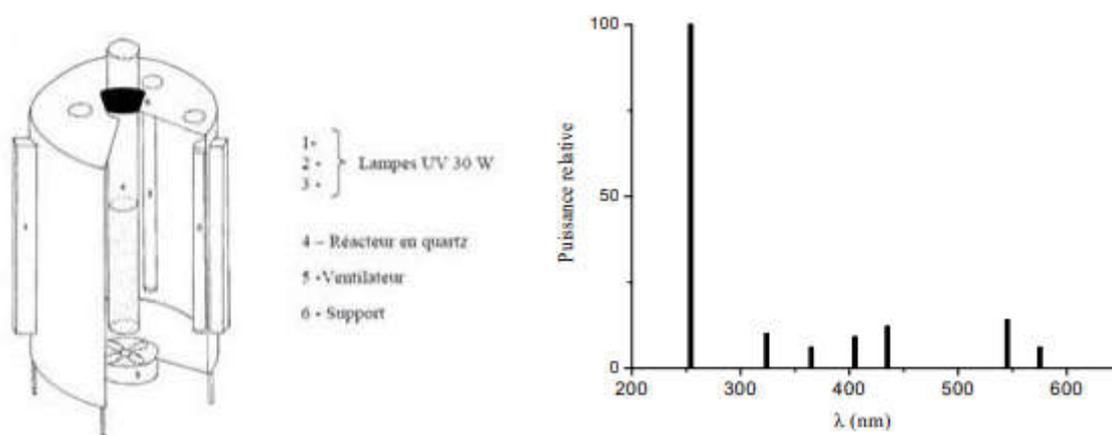


Figure II.1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm et le spectre d'émission de la lampe germicide 30 W

II.3.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif d'irradiation polychromatique se compose d'un tube fluorescent "Philips TLAD 15 W/05" ($I = 0,45 \text{ mW cm}^{-2}$), positionné au niveau de l'un des deux axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique. Ce tube émet un spectre lumineux avec un pic d'émission autour de 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (voir **Figure II.2**). En parallèle, un réacteur en pyrex à double enveloppe permettant la circulation d'eau est disposé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit satisfaire deux exigences principales : éviter la perte du réactif par évaporation et permettre le renouvellement de l'oxygène. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

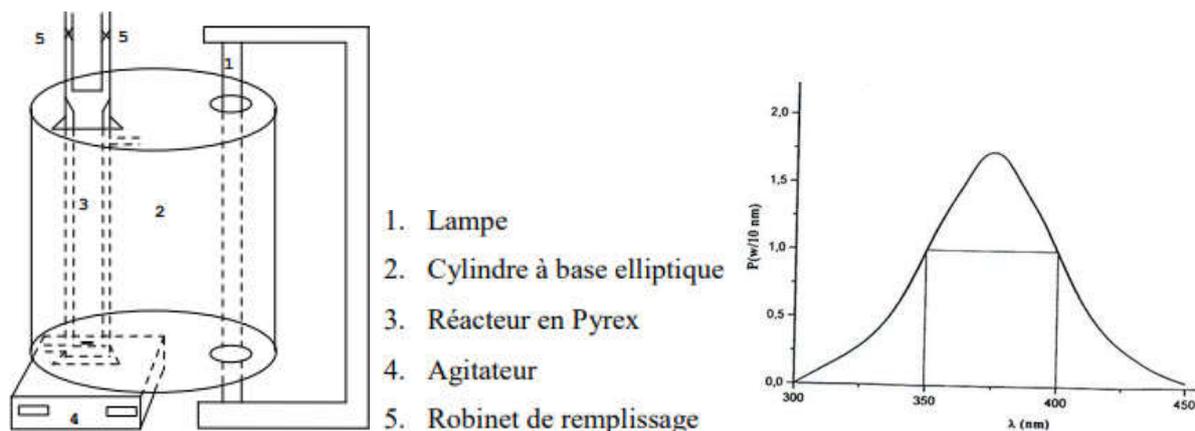


Figure II.2 : Dispositif d’irradiation a $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ et spectre d’émission de la lampe polychromatique

II.3.3. Irradiation solaire simulée (Suntest)

Afin de reproduire au mieux les conditions environnementales, des expériences d'oxydation photocatalytiques ont été menées dans une enceinte SUNTEST CPS+ (ATLAS), visant à simuler les conditions d'irradiation naturelle (voir **Figure II.3**).

Cette enceinte est équipée d'une lampe à arc xénon dont le spectre d'émission imite le rayonnement solaire pour des longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm. La lampe à arc xénon est munie d'un filtre en quartz avec un revêtement infrarouge et d'un filtre supplémentaire permettant d'ajuster la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique envisagée. Selon les informations du fabricant, 4 heures d'irradiation en enceinte correspondent à 25 heures d'ensoleillement en Europe centrale.

Les solutions irradiées sont placées dans un réacteur double enveloppe ouvert, positionné à 10 cm sous la lampe à arc xénon. Pour toutes les expériences, le volume de la solution irradiée est maintenu à 50 mL. La température de la solution maintenue à 20°C est régulée grâce à la circulation d'eau dans la double enveloppe, associée à un système de ventilation de l'enceinte d'irradiation.

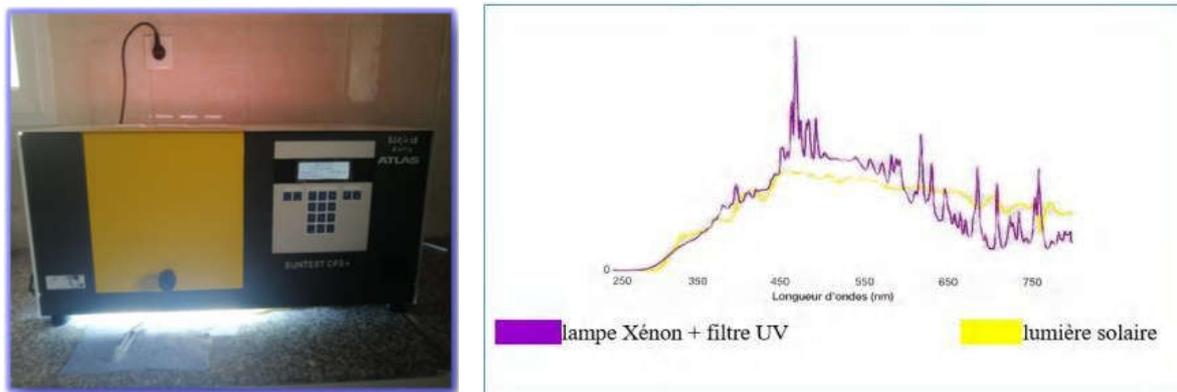


Figure II.3 : Dispositif d'irradiation solaire simulée ($290 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 800 \text{ nm}$) et spectre d'émission de la lampe xénon

II.3.4. Irradiation sous lumière solaire

Les irradiations solaires ont été effectuées à Constantine, dans une station solaire du laboratoire LSTE, pendant le mois de juin 2022, lors de journées ensoleillées (à une latitude Nord, à une altitude de 600 mètres au-dessus du niveau de la mer). Les réacteurs cylindriques en Pyrex sont disposés verticalement. L'intensité lumineuse a été mesurée à $1.669 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ à l'aide d'un radiomètre de type VLX 3W, placé à la hauteur de l'échantillon.



Figure II.4 : Dispositif d'irradiation en lumière naturelle

II.4. DEMARCHE EXPERIMENTALE

II.4.1. Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule comme suit :

- Préparation des solutions du MET,
- Introduction du MET et du catalyseur dans le réacteur,
- Mise en agitation à température ambiante (20°C),
- Prélèvements effectués aux temps de réactions requis à l'aide d'une seringue, les échantillons sont filtrés sur des membranes (Millipore HA 0,45µm) permettant la séparation des phases solides et liquides.
- Analyse du filtrat par spectrophotomètre UV-Visible ou CLHP.

II.4.2. Processus de photochimie

En photochimie (photolyse et procédé d'oxydation avancé), le mode opératoire est simple et inclue les étapes suivantes comme :

- Introduction du substrat (seul ou en mélange avec les catalyseurs, ions inorganiques...) dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation,
- Mise en agitation à température ambiante (20°C),
- Irradiation continue des solutions.
- Prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue,
- Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

Pour les expériences de photocatalyse, une agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes est nécessaire pour homogénéiser la suspension et permettre l'atteinte des équilibres d'adsorption. Une fois cette étape préliminaire terminée, le processus d'irradiation est initié. Des prélèvements de la suspension sont alors effectués à intervalles de temps réguliers. Ces aliquotes sont ensuite filtrés à travers des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm, qui sont à usage unique.

II.5. TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.5.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides

II.5.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre "EVOLUTION 201", contrôlé par un ordinateur pour la capture et le traitement des spectres. Les mesures ont été effectuées dans une cellule en quartz présentant un trajet optique de 1 cm. Les blancs ont été réalisés dans une cellule en quartz identique, mais contenant de l'eau ultra

pure. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par interpolation à partir des courbes d'étalonnage.

II.5.1.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Pour suivre la cinétique de disparition du MET, un chromatographe liquide à haute performance (CLHP) a été employé. Cette méthode repose sur les différences d'affinité des substances à analyser envers deux phases distinctes : une phase stationnaire et une phase mobile, suivie d'une analyse spectrophotométrique. Dans le cas de la chromatographie en phase inverse, la phase mobile (ou l'éluant) est polaire, tandis que la phase stationnaire, composée d'un matériau poreux, est apolaire. Le système CLHP utilisé est de type Shimadzu à barrette d'iodes et comprend les éléments suivants :

- Un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable modèle SPD-10A VP à barrettes diode.
- Un contrôleur modèle SCL-10A VP.
- Deux pompes modèle LC-10AT VP.
- Une colonne analytique de type NUCLEOSIL 100-5 C18 de longueur 25 cm et de diamètre 4,6 mm.

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour le traitement et la mémorisation des chromatogrammes. Afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics, les pourcentages de l'éluant utilisé étaient 80/20 (eau/acétonitrile 0,1% acide phosphorique). La longueur d'onde pour détecter le MET est de 222 nm.

II.5.1.3. Carbone Organique Total (COT)

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative.

La méthode d'analyse du carbone organique total (COT) est généralement basée sur la combustion complète de l'échantillon pour convertir tout le carbone organique en dioxyde de carbone (CO_2), suivi de la mesure de la quantité de CO_2 produite. L'échantillon est séché et broyé pour assurer une homogénéité. Il est ensuite pesé avec précision puis introduit dans un four à haute température, généralement un four à combustion ou un four à tube en quartz, où il est brûlé en présence d'oxygène pur. Cette combustion complète convertit tout le carbone organique en CO_2 . Le CO_2 produit lors de la combustion est capturé, souvent en passant à travers une solution absorbante, comme la soude caustique (NaOH), qui absorbe le CO_2 pour

former du carbonate de sodium (Na_2CO_3). La quantité de CO_2 capturée est ensuite mesurée à l'aide de différentes techniques, telles que la titration acido-basique, la chromatographie en phase gazeuse (GC), ou plus couramment aujourd'hui, la spectroscopie infrarouge non-dispersive (NDIR) ou la spectrométrie de masse. La quantité de carbone organique total est déterminée en fonction de la quantité de CO_2 produite et des coefficients de conversion appropriés.

L'appareil utilisé est un Torch Teledyne Tekmar analyser utilisant la technique SPC (Concentration Pression Statique) et la détection NDIR pour l'analyse du COT avec la méthode de combustion catalytique.

II.5.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides

La compréhension de nombreux phénomènes nécessite une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau. Dans ce cadre, afin d'évaluer les modifications apportées, les matériaux préparés dans cette étude ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques, décrites ci-dessous :

II.5.2.1. Caractérisation de la bentonite naturelle de maghnia (BN)

II.5.2.1.1. Propriétés physico-chimique de la bentonite naturelle [1]

Différentes techniques permettent de déterminer les caractéristiques de la bentonite :

➤ **Taux d'humidité H(%)**

Le taux d'humidité est défini par dessiccation et s'exprime le plus souvent en pourcentage.

On fait sécher 5g de bentonite (m_1) dans une étuve à 105°C durant 24h, puis on la pèse (m_2).

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

➤ **Densité apparente (D)**

C'est un rapport entre la masse volumique d'un solide ou d'un liquide et la masse volumique de l'eau à 20°C .

Dans une éprouvette graduée, une masse m_1 de la bentonite est disposée de sorte à ce qu'il occupe un volume V_1 .

$$D = \frac{m_1}{V_1} (\text{g cm}^{-3}) \quad (\text{II.2})$$

➤ **Porosité P(%)**

La porosité représente le volume du vide contenu dans la bentonite active. Pour la mesurer, il suffit de mettre dans une éprouvette de 10 ml, une masse m_1 de bentonite équivalente à un volume de V_1 de 1ml puis d'ajouter du méthanol jusqu'à atteindre, un volume V_2 de 2 ml correspondant à une masse totale m_2 .

$$P\% = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_1} \quad (\text{II.3})$$

Avec $\rho_{\text{méthanol}} = 0,797 \text{ g/ml}$

➤ **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La méthode de pH d'équilibre décrite dans la littérature permet de déterminer les valeurs de CEC en mesurant le changement de pH à l'aide de pH-mètres [2]. Les mesures et les calculs des valeurs de CEC ont été réalisés selon les procédures du Laboratoire d'Analyse Chimique des Sols. La bentonite a été placée dans un bécher en verre et on a ajouté 25 ml d'acide acétique (1 M). La suspension a été agitée pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, le pH du surnageant a été vérifié. Pour des données précises, trois répétitions ont été effectuées.

La mesure de la valeur de CEC a été réalisée en utilisant l'équation suivante (II.4).

$$\text{CEC (meq per 100 g d'argile)} = (\text{pH observé} - \text{pH acide acétique}) \times 22 \quad (\text{II.4})$$

Où 22 est un facteur de conversion dérivé de la courbe de Brown (1943)."

II.5.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode largement employée pour déterminer la nature et la structure des produits cristallisés tels que les cristaux, les minéraux et les argiles. Cette technique tire parti de l'arrangement ordonné des atomes selon des plans cristallins spécifiques. Son principe repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) orientée de manière favorable sous un angle Θ par rapport au faisceau incident (voir **Figure II.5**). Cette diffraction se traduit dans le diffractogramme par l'observation de pics à différents angles de diffraction Θ , à partir desquels les distances réticulaires d_{hkl} , propres à un composé cristallin donné, peuvent être déterminées.

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

Où

- d correspond à l'espace interfoliaire
- λ correspond à la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X
- Θ est l'angle de diffraction.

Les poudres ont été analysées à l'aide d'un Bruker D8 Advance X-ray diffractometer

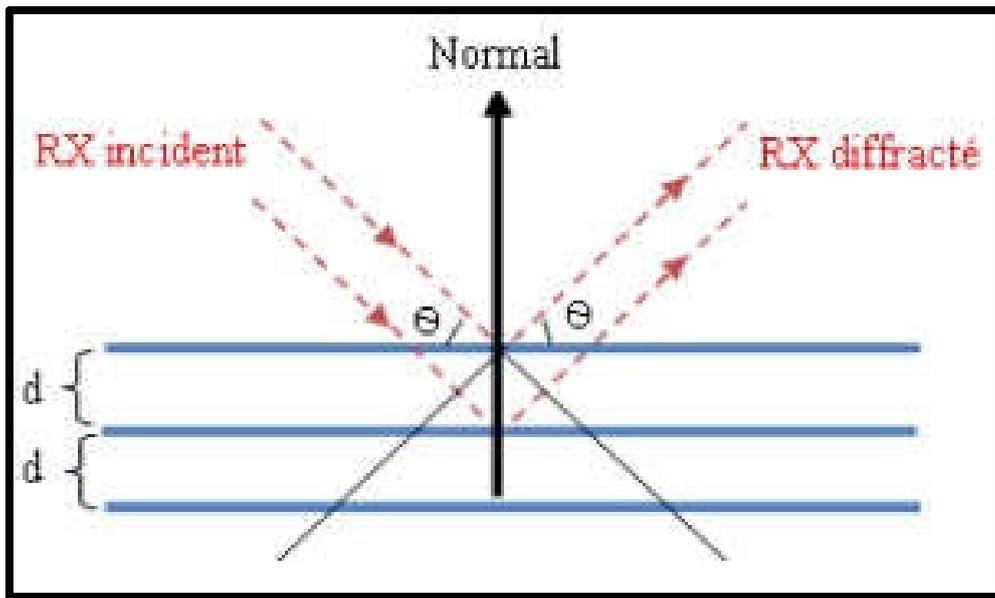


Figure II.5 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires $(hkl)[3]$

II.5.2.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le principe fondamental de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique infrarouge et la matière à diverses fréquences. Dans le spectre global des rayonnements électromagnétiques, la plage du rayonnement infrarouge s'étend de 12800 à 10 cm^{-1} et se divise en trois segments : le proche, le moyen et le lointain infrarouge. Notre intérêt se porte spécifiquement sur la plage du moyen infrarouge (MIR), qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$.

Lorsqu'une molécule est exposée au rayonnement infrarouge (IR), elle peut absorber de manière partielle et sélective cette radiation. En conséquence, la molécule se trouve dans un état excité, entraînant des modifications dans son énergie vibrationnelle et rotationnelle avec une augmentation de leurs amplitudes. L'énergie du rayonnement IR incident est ainsi réduite

suite à cette interaction, donnant lieu à l'apparition d'une bande d'absorption à la fréquence correspondante. L'énergie absorbée (ν_0) devient ainsi une caractéristique propre à chaque liaison chimique présente dans le matériau analysé. Le spectre IR se compose de multiples bandes d'absorption. Comme chaque minéral possède une empreinte qui lui est unique, la spectroscopie IR est fréquemment utilisée pour la caractérisation d'échantillons constitués de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque JASCO FT/IR-6300 sur une gamme de 500 à 4000 cm^{-1}

II.5.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS

Le fonctionnement de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons généré par un "canon à électrons" et une matrice, qu'elle soit cristalline ou non. Lorsque la sonde électronique frappe la surface de l'échantillon, le faisceau d'électrons secondaires ou ceux rétrodiffusés qui en résultent sont attirés vers un collecteur. En balayant l'échantillon point par point et ligne par ligne, la sonde permet d'obtenir une image séquentielle de celui-ci. Cette méthode fournit des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur arrangement.

De plus, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS, de l'anglais "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy") permet d'analyser la composition chimique de l'échantillon. Ce système est couplé au microscope électronique à balayage (MEB). Son principe repose sur la détection des photons X émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par des électrons. Lorsque les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon, l'ionisation se produit, entraînant une désexcitation radiative rapide. Pour maintenir un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé, ce qui permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon à partir du spectre d'émission X.

Le MEB utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM.

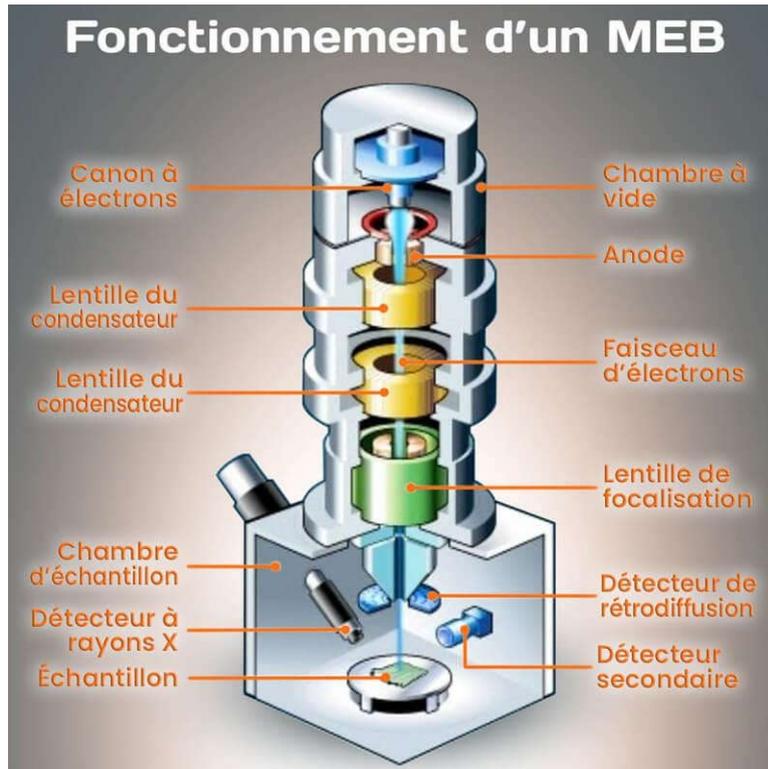


Figure II.6 : Schéma de fonctionnement d'un MEB

II.5.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode la plus couramment employée pour caractériser les matériaux en mesurant leur surface spécifique consiste à utiliser l'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K). Ce procédé repose sur la théorie de l'isotherme d'adsorption en multicouches de gaz, développée en 1938 par Braunauer, Emmett et Teller.

La surface spécifique représente la surface totale accessible aux atomes et aux molécules par unité de masse du matériau, englobant la totalité de la surface de chaque particule, y compris la porosité ouverte (Figure II.7). La détermination de l'aire massique repose sur l'adsorption de gaz à basse température, exploitant des forces faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du matériau. Ces forces agissent vers l'extérieur, en particulier sur les molécules de gaz entourant l'échantillon à analyser, et se manifestent toujours à des températures basses, indépendamment de la nature chimique des substances présentes.

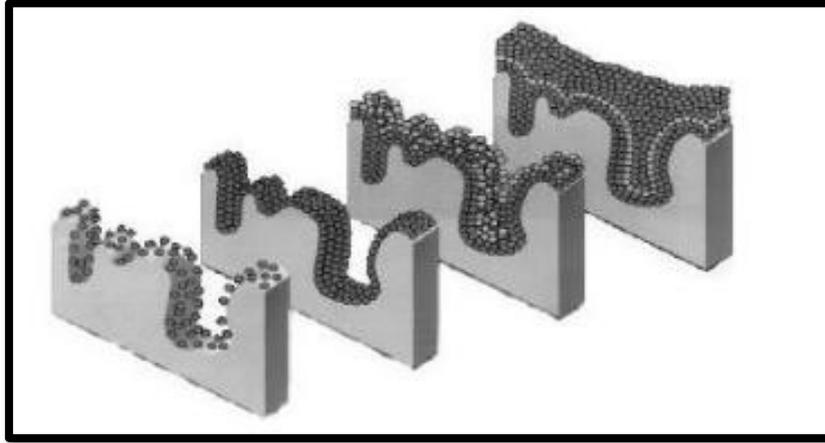


Figure II.7 : Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide [3]

II.5.2.6. Spectroscopie Raman

L'analyse Raman est une technique spectroscopique qui permet d'obtenir des informations sur les vibrations moléculaires, les modes de rotation et les modes de vibration des liaisons chimiques dans un matériau. L'analyse Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (comme un laser) est dirigé vers un échantillon, une petite fraction de la lumière est diffusée de manière inélastique. Cette diffusion inélastique provoque un décalage de fréquence dans la lumière dispersée, reflétant les interactions entre la lumière incidente et les vibrations moléculaires du matériau.

L'interprétation des spectres Raman peut fournir des détails sur les liaisons chimiques, les conformations moléculaires, la cristallinité d'un matériau, la présence de certaines fonctionnalités chimiques, etc.

II.5.2.7. Spectrophotométrie UV-visible

L'appareil utilisé pour déterminer l'énergie de la bande interdite (E_g) des échantillons est un Agilent Cary 60 UV-Vis spectrophotometer. Le Cary 60 est un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau équipé d'une lampe au xénon puissante qui clignote à une fréquence de 80 fois par seconde. Cette lampe éclaire exclusivement l'échantillon lors de la collecte des données, préservant ainsi les échantillons sensibles de la photodégradation et permettant une réduction de la consommation d'énergie. De plus, son faisceau hautement focalisé le rend idéal pour la mesure précise et reproductible de petits volumes d'échantillons.

II.6. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

II.6.1. Activation de la bentonite

La bentonite naturelle (BN) a été purifiée en laboratoire selon la procédure suivante [4]. La BN est broyée puis tamisée sur un tamis de 0,08 mm. Une quantité d'argile tamisée a été activée chimiquement en la dispersant dans une solution diluée de HCl (0,05 M) (200 g de bentonite par litre de solution). On laisse la suspension se décanter à l'air libre, puis on la lave avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure en excès jusqu'à obtention d'un pH neutre. La bentonite obtenue est dispersée dans du NaCl (0,1 M), sous agitation pendant environ 12 heures. Après décantation, la bentonite est dispersée dans de l'eau distillée, lavée plusieurs fois, séchée à 100°C à l'aide d'une étuve, puis broyée pour obtenir la bentonite activée (BA).

II.6.2. Synthèse de la bentonite à piliers de fer(III)

La bentonite activée à piliers de fer (FeBA) a été préparée selon une procédure modifiée rapportée par Feng *et al.* [5]. Tout d'abord, une solution de carbonate de sodium (0,3 M) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de nitrate de fer (0,4 M) vigoureusement agitée. Après un vieillissement de 2 jours à température ambiante, la solution a été lentement ajoutée à une suspension aqueuse de bentonite activée à 2 % (en poids) sous agitation. La suspension a été agitée pendant 2 heures supplémentaires. Le précipité a été séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée, puis séché à 80°C. Le solide séché a été broyé et l'échantillon FeBA a été obtenu.

II.6.3. Synthèse des nanoparticules de TiO₂

Les nanoparticules de TiO₂ ont été préparées par une méthode sol-gel modifiée suivie d'un traitement hydrothermal [6]. Dans une expérience typique, 18 ml d'isopropoxyde de titane (IV) (TTIP) ont été lentement versés dans un mélange d'isopropanol et d'eau distillée (1:10 V/V). La suspension résultante a été soumise à une agitation magnétique vigoureuse pendant 4 heures et a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon. Le traitement hydrothermal a été effectué à 100 °C pendant 2 h. Ensuite, le TiO₂ a été lavée plusieurs fois, recueillie, séchée pendant une nuit à 60 °C et broyée. Enfin, le solide séché a été calciné à 400 °C pendant 2 h, et les nanoparticules de TiO₂ ont été obtenues.

II.6.4. Synthèse des nanocomposites TiO₂/bentonite

Les nanocomposites TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA ont été synthétisés à partir de la suspension collectées avant le traitement hydrothermal. La suspension nanocolloïdale précédemment formée a été ajoutée goutte à goutte à des solutions de bentonite naturelle et modifiée, vigoureusement agitées pendant 3 heures, suivie d'un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 2 heures, lavées et séchées pendant une nuit à 60 °C, puis broyées et calcinées à 400 °C.

II.7. TESTS ANTIBACTERIENS

Les propriétés antibactériennes des matériaux utilisés ont été analysées en mesurant leur capacité à désactiver *Escherichia coli* (bactérie Gram négatif) et *Staphylococcus aureus* (bactérie Gram positif), choisis comme espèces pathogènes modèles. Les tests antibactériens ont été évalués par 2 méthodes : la méthode de diffusion par puits et la méthode du flacon agité (dans l'eau saline) pour le test antibactérien photocatalytique sous lumière visible. Avant de commencer les expériences, tous les milieux de culture et la verrerie ont été stérilisés à l'autoclave. Il est aussi impératif de maintenir des conditions aseptiques pour préserver un environnement exempt de toute forme de contamination.

II.7.1. Méthode de diffusion en puits

Cette méthode est analogue à la méthode de diffusion sur disque ou également appelé test d'antibiotique Kirby-Bauer [7]. Ce test est utilisé pour évaluer la sensibilité des bactéries aux antibiotiques. Des disques en papier imbibés d'antibiotiques sont placés sur une géloseensemencée avec des bactéries, et les zones d'inhibition de la croissance bactérienne sont mesurées pour déterminer la sensibilité ou la résistance des souches bactériennes. Contrairement à la méthode de diffusion de disque, à la place des disques de papier, des puits sont percés dans la gélose et les antibiotiques sont remplacés par les suspensions des échantillons de bentonite (BN, BA et FeBA), des NPs de TiO₂ et des nanocomposites (TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA).

La procédure suivie est détaillé selon la méthode décrite par Krishnan *et al* [8].

Les bactéries ont été cultivées dans un bouillon nutritif à 37 °C pendant 24 heures, puis elles ont été diluées en série pour obtenir une concentration cible approximative de 9.10⁵ UFC/mL (unité de formation de colonies/mL). La gélose nutritive a été versée dans des boîtes de Pétri (9 cm de diamètre) et laissée à refroidir à température ambiante. Après solidification de ces

milieux, les organismes à tester ont été étalés sur la couche d'agar. Une fois que les micro-organismes ont été absorbés par la gélose, 4 ou 3 puits (5 mm de diamètre) ont été réalisés, un volume de lixiviats aqueux d'échantillons a été placé dans chaque puits et incubé à 37 °C pendant 18 à 24 heures. Les lixiviats aqueux ont été préparés en dissolvant les catalyseurs à une concentration de 40 mg/mL dans du sulfoxyde de diméthyle (DMSO). Le mélange a été soumis à des ultrasons pendant 3 heures, puis agité pendant 24 heures pour l'équilibrer. Le DMSO est une substance fréquemment préférée car elle n'a pas d'effet sur les micro-organismes. Le DMSO seul a été utilisé comme contrôle négatif. L'activité antibactérienne des catalyseurs a été démontrée par la mesure du diamètre des zones inhibitrices en mm. . La zone périphérique du disque où aucune croissance bactérienne n'est détectée est désignée comme la zone d'inhibition (**Figure II.8**). Les activités antibactériennes, y compris les expériences de contrôle, ont été répétées trois fois.

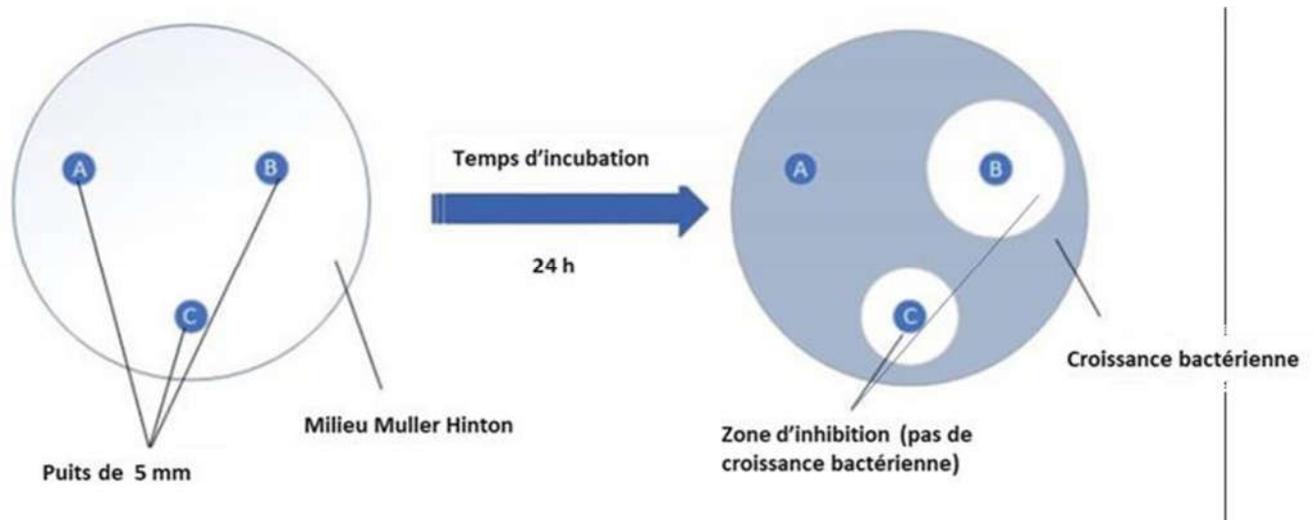


Figure II.8 : Illustration de la méthode de diffusion en puits

II.7.2. Méthode du flacon agité (dans l'eau saline)

Les expériences photocatalytiques antibactériennes ont été menées selon la méthode du flacon agité [9,10]. Le photocatalyseur utilisé est le TiO_2/FeBA . Tout d'abord, 1 ml d'inoculum bactérien a été inoculé dans un volume d'eau saline stérile (0,9%) dans un bécher en verre stérile, puis maintenu dans un bain-marie à température constante ($\sim 20^\circ\text{C}$). 0,05 g de photocatalyseur a été ajouté au bécher pour obtenir une concentration de 1 g L^{-1} . Le mélange réactionnel a ensuite été exposé à la lumière d'un simulateur solaire sous agitation magnétique. Des aliquotes de 1 ml ont été extraites du mélange réactionnel à différents temps. Enfin,

100 μL de suspension bactérienne ont été étalés sur des plaques d'agar nutritif et incubés à 37 °C pendant 24 h. Les plaques ont ensuite été examinées et photographiées et les colonies bactériennes ont été détectées par la technique du comptage sur plaque. Les contrôles de chaque bactérie comprenaient (a) un contrôle en l'absence de catalyseur dans l'obscurité et (b) un contrôle en présence de catalyseur dans l'obscurité. Pour mettre en évidence l'effet de la lumière, la même procédure a été réalisée en l'absence de photocatalyseur. Toutes les réactions de décontamination ont été réalisées en trois fois.

II.8. PRESENTATION DU SUBSTRAT

II.8.1 Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau II.1** présente les propriétés physico-chimiques du tartrate de métoprolol

Tableau II.1 : propriétés physico-chimiques du tartrate de métoprolol [11].

Propriétés physiques et chimiques	Tartrate de metoprolol
Nom	1-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-3-(propan-2-ylamino)propan-2-ol tartrate (2:1)}
Structure	
Formule brute	$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{12}$
Masse moléculaire (g mol^{-1})	685
Solubilité dans l'eau (mg ml^{-1})	>1000
pka	9,7
Epsilon à 222 nm	$19462 \pm 200 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

II.8.2. Courbe d'étalonnage du tartrate de métoprolol

La courbe d'étalonnage du MET a été réalisée en traçant l'absorbance en fonction des différentes concentrations connues. Le coefficient d'absorption molaire ϵ déduit à partir de la **figure II.9** est égal à $19462 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour 222nm

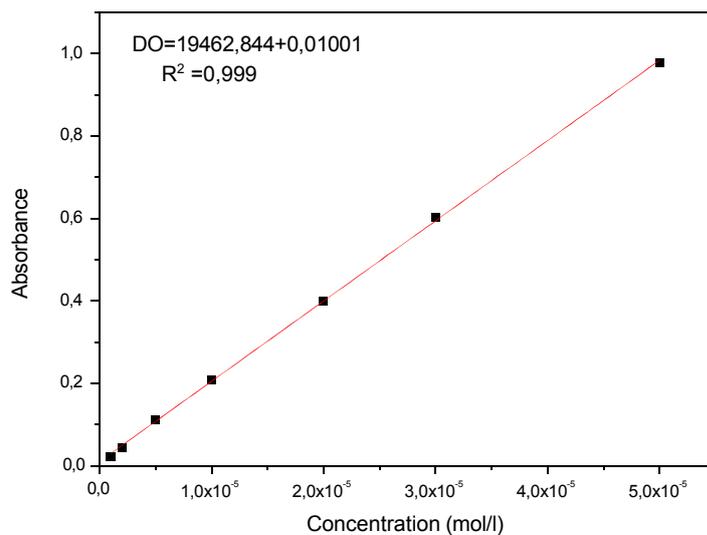
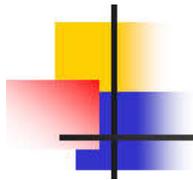


Figure II.9 : courbe d'étalonnage du MET

Références bibliographiques

- [1] « Elaboration et Caractérisation des Nanocomposites à base de SAN et de la Bentonite Sodique HACINE GHARBI Ahlam - Recherche Google ». Disponible sur: <https://www.google.com/search?hl=fr&q=Elaboration+et+Caract%C3%A9risation+des+Nanocomposites+%C3%A0++base+de+SAN+et+de+la+Bentonite+Sodique+HACINE+GHARBI+Ahlam>
- [2] T. Rihayat *et al.*, « Determination of CEC value (cation exchange capacity) of bentonites from North Aceh and Bener Meriah, Aceh Province, Indonesia using three methods », in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2018, p. 012054. Disponible sur: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/334/1/012054/meta>
- [3] D. Ridha, « Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar, 2015. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=00000000000000816349000854>
- [4] A. Boukerroui et M.-S. Ouali, « Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique », in *Annales de chimie Science des matériaux*, Elsevier, 2000, p. 583-590. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0151910701800131>
- [5] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, et Z. Dang, « Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n° 2-3, p. 901-908, 2009.
- [6] J. Marques, T. D. Gomes, M. A. Forte, R. F. Silva, et C. J. Tavares, « A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO₂ nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor », *Catal. Today*, vol. 326, p. 36-45, 2019.
- [7] A. W. Bauer, W. M. M. Kirby, J. C. Sherris, et M. Turck, « Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method », *Am. J. Clin. Pathol.*, vol. 45, n° 4-ts, p. 493-496, 1966.
- [8] B. Krishnan et S. Mahalingam, « Ag/TiO₂/bentonite nanocomposite for biological applications: synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic investigations », *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, n° 9, p. 2265-2280, 2017.
- [9] A. Fakhri, S. Behrouz, et M. Pourmand, « Synthesis, photocatalytic and antimicrobial properties of SnO₂, SnS₂ and SnO₂/SnS₂ nanostructure », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 149, p. 45-50, 2015.
- [10] G. Singh, E. M. Joyce, J. Beddow, et T. J. Mason, « Evaluation of antibacterial activity of ZnO nanoparticles coated sonochemically onto textile fabrics », *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 106-120, 2012.
- [11] T. De Oliveira, « Absorption de produits pharmaceutiques par les organoclays: des matériaux polyvalents pour des applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2019. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-02967702/>

CHAPITRE III
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU
METOPROLOL ET DES MATERIAUX



CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU METOPROLOL ET DES MATERIAUX SYNTHETISES

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du produit pharmaceutique et des matériaux étudiés. Ce dernier joue un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés des éléments étudiés, fournissant ainsi des informations essentielles sur leur composition, leur structure et leurs propriétés physico-chimiques. La caractérisation du métoprolol est effectuée par spectrophotométrie UV-visible et spectrométrie infrarouge (IR), tandis que les matériaux seront soumis à une caractérisation approfondie, englobant des techniques variées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la méthode BET pour la surface spécifique, la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectrophotométrie UV-visible. Ces approches complémentaires offriront une vue complète des propriétés physico-chimiques, garantissant une compréhension approfondie de la qualité et de la composition du produit pharmaceutique ainsi que des matériaux utilisés.

III.1. CARACTERISATION DU TARTRATE DE METOPROLOL

Le métoprolol (MET) est une molécule chimique avec des propriétés bêta-bloquantes sur le système cardiovasculaire humain. Commercialisé sous plusieurs noms dont Lopressor et Metopress, il est disponible sous forme de sel de tartrate ou de succinate. Dans le cadre de cette recherche, le composé utilisé est le tartrate de métoprolol. Une description des caractéristiques physico-chimiques du métoprolol notamment par des techniques d'analyse comme la spectrophotométrie UV-visible et la spectrométrie infrarouge (IR), permettra de dévoiler des détails moléculaires clés sur sa structure et donnera une approche facilitée quant à la compréhension ultérieure des phénomènes mis en jeu lors des processus d'adsorption et de photocatalyse.

III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du tartrate de métoprolol ($3 \times 10^{-5} \text{M}$) montre l'existence de 2 bandes localisées à 222 et 274 nm et un épaulement à 280 nm (**Figure III.1**).

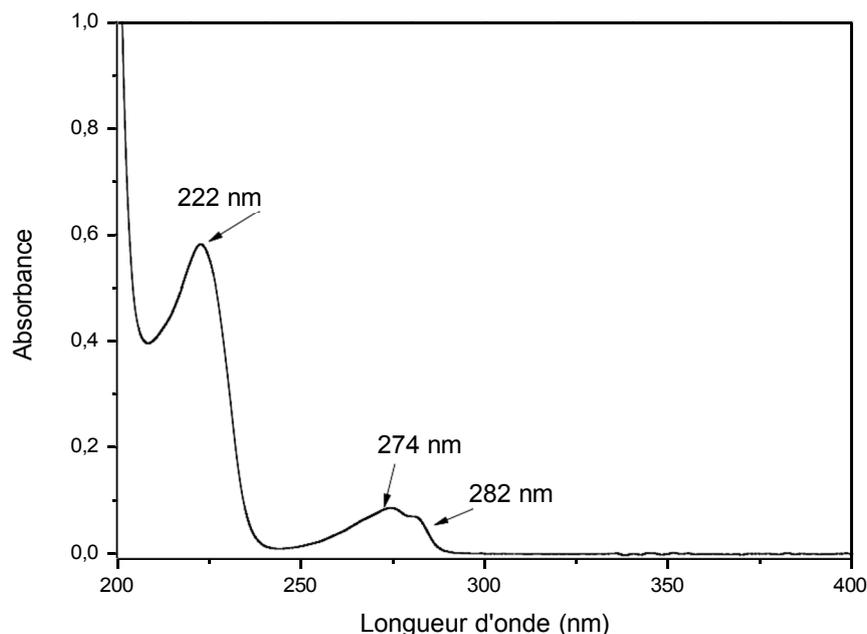


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible du MET en solution aqueuse (3×10^{-5} M, pH = 6,2)

Le MET présente deux bandes d'absorption caractéristiques [1,2]. Une bande est observée avec un λ_{\max} à 222 nm correspondant à des transitions aromatiques primaires ($n-\pi^*$). Une autre bande est observée avec un λ_{\max} à 274 nm correspondant à des transitions aromatiques secondaires ($\pi-\pi^*$). Un épaulement est observé à $\lambda_{\max}= 282$ nm correspondant à des transitions $n-\pi^*$. Ces dernières transitions sont causées par un aryl-éther (R-O-R) présent dans le MET qui contient des électrons non liants [1].

III.1.1.1. Stabilité du tartrate de métoprolol

Nous avons suivi à l'obscurité et à température ambiante l'évolution d'une solution aqueuse du MET par spectrophotométrie UV-visible pendant 9 jours (**Figure III.2**). Le composé étudié reste stable pendant toute la période d'étude. Le MET est remarquablement stable en solution aqueuse : aucune modification n'a été observée dans une solution de MET conservée dans l'obscurité, ce qui permet d'exclure, par exemple, l'hydrolyse comme voie de transformation significative [3].

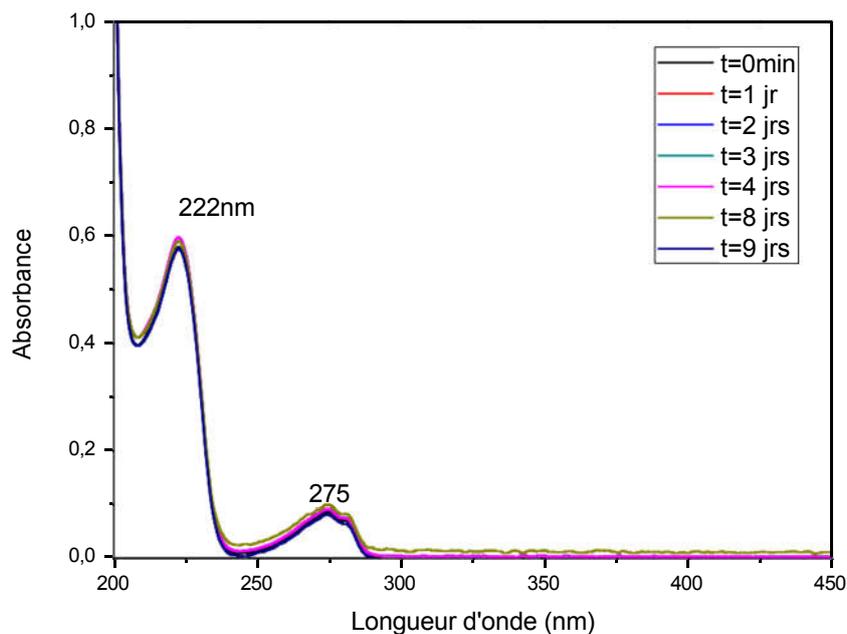


Figure III.2 : Evolution spectrale d'une solution du MET (3×10^{-5} M, pH = 6,2) pendant 9 jours

III.1.1.2. Influence du pH sur les spectres UV-Visible du MET

Les spectres UV-Visible de la solution du MET (3×10^{-5} M) ont été enregistrés à des pH compris entre 2 et 11 (**Figure III.3**). La molécule est caractérisée par un pKa à 9,7 engendrant un état de protonation des groupements fonctionnels rendant le composé cationique aux valeurs de pH inférieures au pKa et neutre (forme moléculaire) pour les valeurs de pH supérieures au pKa. Une légère modification a été observée dans la forme du spectre, présentant un effet hyperchrome modéré aux valeurs de pH de 2 et 3 par rapport au pH de 6,2 (pH libre de la solution). L'absence d'intersection entre les trois spectres indique que, dans cette gamme de pH, la même forme du métoprolol prédomine. Au-delà du pH 6,2, nous avons constaté l'apparition d'un point isobestique entre les spectres aux pH 8, 9 et 10. Ces pH se situent autour du pKa. À ces valeurs de pH, le composé est susceptible de se trouver dans un état d'équilibre entre sa forme protonée (cationique) et sa forme neutre. À un pH de 11, le composé serait principalement sous forme neutre. L'augmentation de la densité optique observée pourrait résulter d'une augmentation de la concentration de la forme neutre du métoprolol. L'absence d'intersection avec les spectres précédents suggère une transition significative dans la structure moléculaire du composé à ce pH.

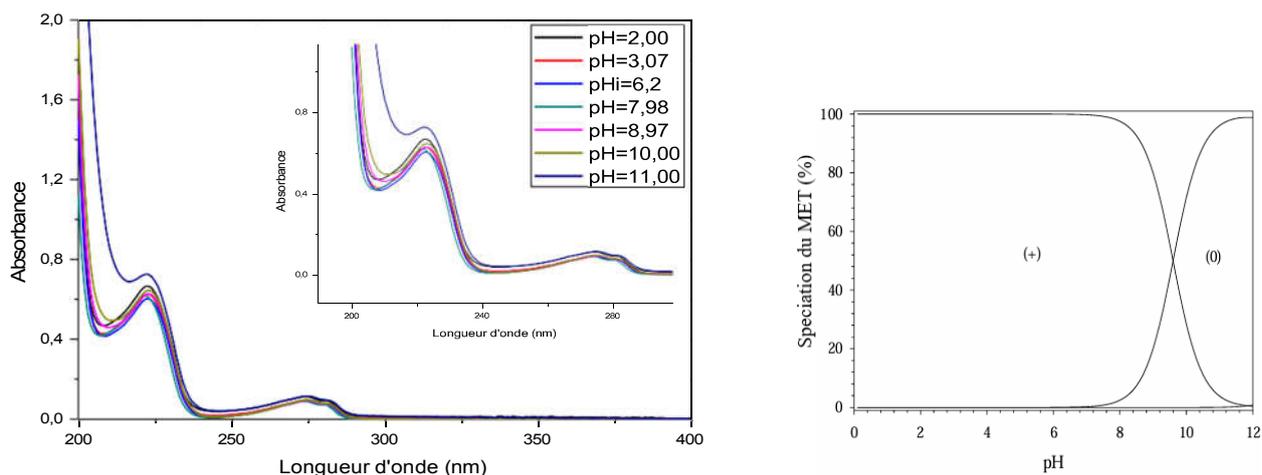


Figure III.3 : Spectre UV-visible du $[MET] = 3 \times 10^{-5} M$ à différents pH (a) et diagramme de spéciation du MET en fonction de pH (b) [4]

III.1.2. Spectre infrarouge du tartrate de métoprolol

La spectroscopie FT-IR est un outil puissant pour analyser les groupes fonctionnels présents dans les composés organiques en se basant sur leurs modes de vibration. Ces caractéristiques spectrales fournissent des informations précieuses sur la structure moléculaire du tartrate de métoprolol, facilitant sa caractérisation et son identification. La **figure III.4** montre le spectre infrarouge du MET présentant les bandes caractéristiques observées.

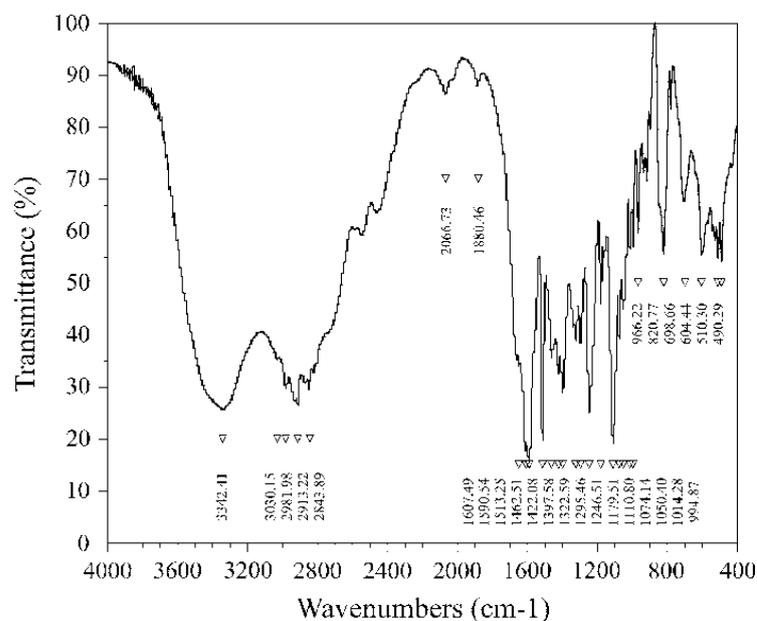


Figure III.4 : Spectre infrarouge du tartrate de métoprolol [1]

1. Bande O–H liée par hydrogène (de 3 000 à 3 600 cm^{-1})

- Un pic large dans cette région indique la présence de groupes hydroxyle (O–H) liés par hydrogène.

2. Chaîne d'alcane (de 2 840 à 3 000 cm^{-1})

- Plusieurs bandes C–H sp^3 dans cette plage suggèrent la présence d'une chaîne d'alcane.

3. Caractère aromatique

- Bande faible d'étirement C–H à 3 030 cm^{-1} .
- Bandes fortes d'étirement C=C à 1 513 et 1 607 cm^{-1} , indiquant une caractéristique aromatique.

4. Para-Substitution

- Pliage C–H fort à 820 cm^{-1} .
- Bandes caractéristiques dans la région des harmoniques de 1 700 à 1 900 cm^{-1} , indiquant une para-substitution dans le cycle aromatique.

5. Caractère éther phényle alkyle

- Bandes fortes à 1 246 et 1 110 cm^{-1} , suggérant la présence d'éther phényle alkyle avec deux types de liaisons C–O.

6. Sel de carboxylate

- Deux bandes fortes à 1 590 et 1 397 cm^{-1} , attribuées à l'étirement asymétrique et symétrique du groupe carboxylate. Cela indique que le composé pharmaceutique est un sel de carboxylate.

7. Amine secondaire

- Étirement NH à 2913 cm^{-1} .
- Bande large à 2066 cm^{-1} , indiquant la présence d'une amine secondaire.

III.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIES

III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia

L'argile utilisée est une bentonite riche en montmorillonite, provenant du gisement de Roussel à Hammam Boughrara, Maghnia situé au Nord-ouest de l'Algérie. La bentonite naturelle, désignée par BN, n'a subi aucun traitement après son broyage et son tamisage. Elle a été caractérisée en utilisant plusieurs paramètres pour évaluer ses propriétés. Cela comprenait la détermination de sa capacité d'échange cationique (CEC) pour évaluer sa capacité à échanger des ions cationiques, le taux d'humidité (H%) pour mesurer sa teneur en eau, ainsi que la mesure de sa densité (D) et de sa porosité (P%) pour évaluer sa compacité et sa structure poreuse. Le

tableau III.1 regroupe les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC), le taux d'humidité (H%), la densité (D) et la porosité (P%).

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimique de la bentonite de Maghnia.

Analyse	H (%)	D (g.cm ⁻³)	P(%)	CEC (meq.100g ⁻¹)
Résultats	7,16	1,2	0.02	32,6

Des valeurs de 61,7 meq/100 g et 91 meq/100g ont été rapportées dans la littérature pour la bentonite de maghnia [5,6]. La différence des valeurs de la CEC peut s'expliquer par l'utilisation de différentes méthodes de mesure, et des conditions expérimentales différentes telles que le pH, la concentration des ions en solution et la température qui peuvent influencer la capacité d'échange cationique d'une argile.

III.2.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux présentés dans la **figure III.5a** montrent ceux de la bentonite naturelle (BN), de la bentonite activée (BA) et de la bentonite exfoliée avec du fer (FeBA). Les pics correspondant à la montmorillonite sont ceux de $2\theta = 19,8^\circ, 29,9^\circ, 36^\circ, 39^\circ, 55^\circ$ et 62° . Les autres pics sont des impuretés correspondant au quartz ($2\theta = 21,06^\circ, 26.8^\circ, 50^\circ$ et 60°), feldsparth ($2\theta = 24^\circ, 32^\circ, 45^\circ$), kaolinite ($68,15^\circ$), à la calcite ($2\theta = 28^\circ, 29,5^\circ, 45,6^\circ$) et à la dolomite de $2\theta = 31^\circ$ [7-9]. La présence de certains de ces pics est moins importante dans les bentonites modifiées. Les pics à $2\theta = 35^\circ$ et 54° sont attribués à l' α -Fe₂O₃ (hématite) dans FeBA [10].

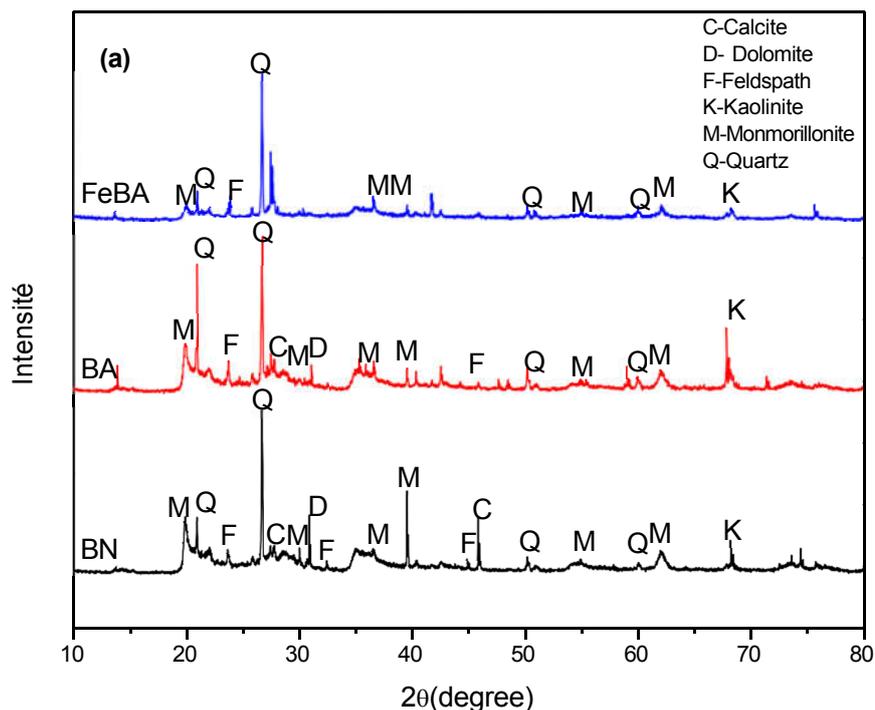


Figure III.5a : Diffractogrammes des échantillons de bentonite : BN, BA et FeBA

Les diagrammes DRX présentés dans la **figure III.5b** sont ceux des échantillons de TiO_2 et des nanocomposites TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA . Le TiO_2 est principalement composé d'anatase avec une petite fraction de brookite. Les pics de diffraction observés à 2θ [25,3°(101) ; 38,2°(112) ; 48,1°(200) ; 55,2°(211) ; 62,68°(204) ; 74,05°(107)], sont attribués à la phase anatase du TiO_2 [11] et le pic à $2\theta = 30,8^\circ$ est attribué à la brookite [12]. Dans les diagrammes de diffraction des rayons X des nanocomposites TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA , la majorité des pics sont attribués à la phase anatase. En pratique, il n'y a pas de pics caractéristiques évidents de la bentonite. Cela pourrait être dû à un grand nombre de nanoparticules de dioxyde de titane chargées sur la bentonite. Un résultat similaire a été rapporté par Cao et al [10]. Ces motifs sont généralement obtenus avec des matériaux de TiO_2 et de bentonite préparés à l'aide de la méthode sol-gel [12]. Par conséquent, les résultats confirment que les nanoparticules de TiO_2 ont été dispersés avec succès sur des échantillons de bentonite (BN, BA et FeBA).

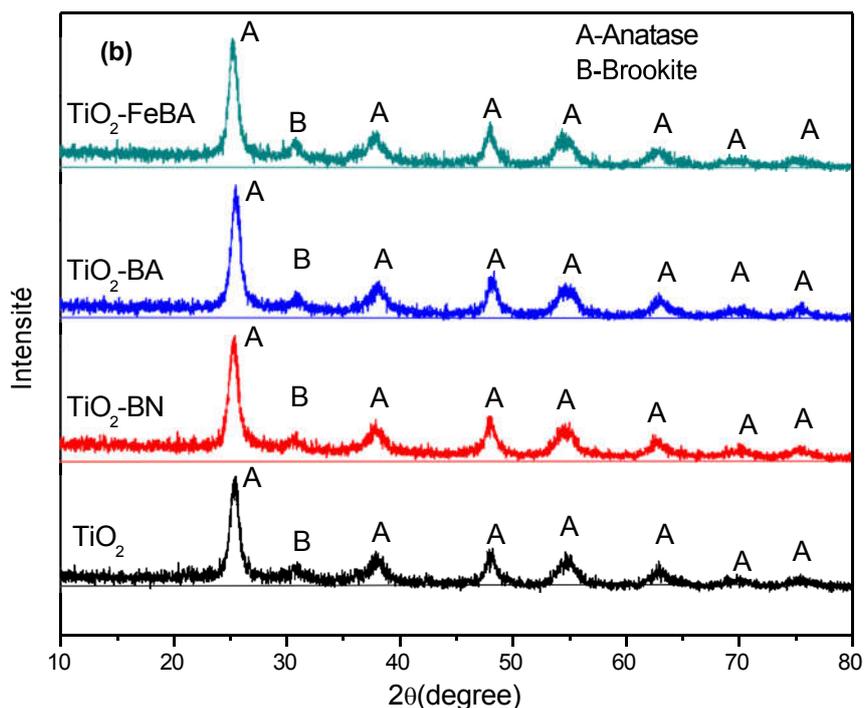


Figure III.5b : Diffractogrammes des nanocomposites TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA et les NPs de TiO₂

La taille moyenne des cristallites des échantillons synthétisés a été évaluée à partir des diagrammes DRX en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

Où

- D est la taille moyenne des cristallites (nm),
- K est la constante, qui est prise comme 0,9,
- λ est la longueur d'onde du rayonnement X,
- β est la largeur de réfection à mi-hauteur (FWHM) et
- θ est l'angle de diffraction.

Les tailles moyennes des cristallites des échantillons synthétisés sont données dans le **tableau III.2** Pour tous les échantillons, la taille des cristallites est comprise entre 6 et 247 nm.

Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites de la bentonite naturelle et des échantillons synthétisés.

Catalyseurs	BN	BA	FeBA	TiO ₂	TiO ₂ /BN	TiO ₂ /BA	TiO ₂ /FeBA
Taille des cristallite (nm)	144	247	167	6	6	6	6

La similarité observée dans les tailles de cristallites entre TiO₂ et les nanocomposites (TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA), par rapport à la plus grande taille de cristallite des argiles, suggère que la formation des nanocomposites peut conduire à une distribution plus homogène des nanoparticules de TiO₂ au sein de la matrice d'argile. Cette dispersion uniforme pourrait conduire à des tailles de cristallites similaires à la fois pour TiO₂ et les nanocomposites. D'autre part, la matrice d'argile pourrait agir comme un facteur de stabilisation pour les nanoparticules de TiO₂, empêchant leur agglomération et favorisant la formation de plus petits cristallites. Ce résultat est en accord avec les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) plus bas, qui montrent que la surface de l'argile est couverte de nanoparticules de TiO₂.

III.2.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres FT-IR des sept échantillons ont été enregistrés dans la gamme de 4000-500 cm⁻¹. La **figure III.6a** montre le spectre enregistré pour BN, BA et FeBA. La bande à 3637 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle structuraux de la bentonite [13-15]. La bande à 2358 cm⁻¹ est attribuée au CO₂ adsorbé [16]. La bande centrée à 1642 cm⁻¹ illustre les vibrations d'élongation et de flexion des groupements hydroxyle (H-O-H) des molécules d'eau entre les feuilles intercalaires des trois bentonites. La bande d'absorption intense entre 900-1100 cm⁻¹ et centrée autour de 996 cm⁻¹ caractérise la vibration de flexion Si-O des feuilles tétraédriques présentes dans les montmorillonites. Cette bande a disparu après le pontage de la bentonite avec du TiO₂. Un petit décalage a été observé dans la bande d'absorption à 913 cm⁻¹, normalement située autour de 920 cm⁻¹ dans les montmorillonites, désignant les vibrations Al-OH, dû au partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium en position octaédrique montrant la présence de fer dans la structure de la bentonite [17]. Le pic à 842 cm⁻¹ est attribué à la déformation Al-Mg-OH [18]. Les impuretés dans la bentonite sont observées dans la bande de vibration d'élongation de la silice chevauchée par la dolomite à 696 cm⁻¹ et dans la bande de vibration du quartz Si-O et de la silice à 798 cm⁻¹ [19]. Comme les

bandes de vibration du Fer se chevauchent souvent avec les bandes caractéristiques de la montmorillonite, la présence du Fe dans la bentonite n'est pas résolue dans les spectres FTIR [20].

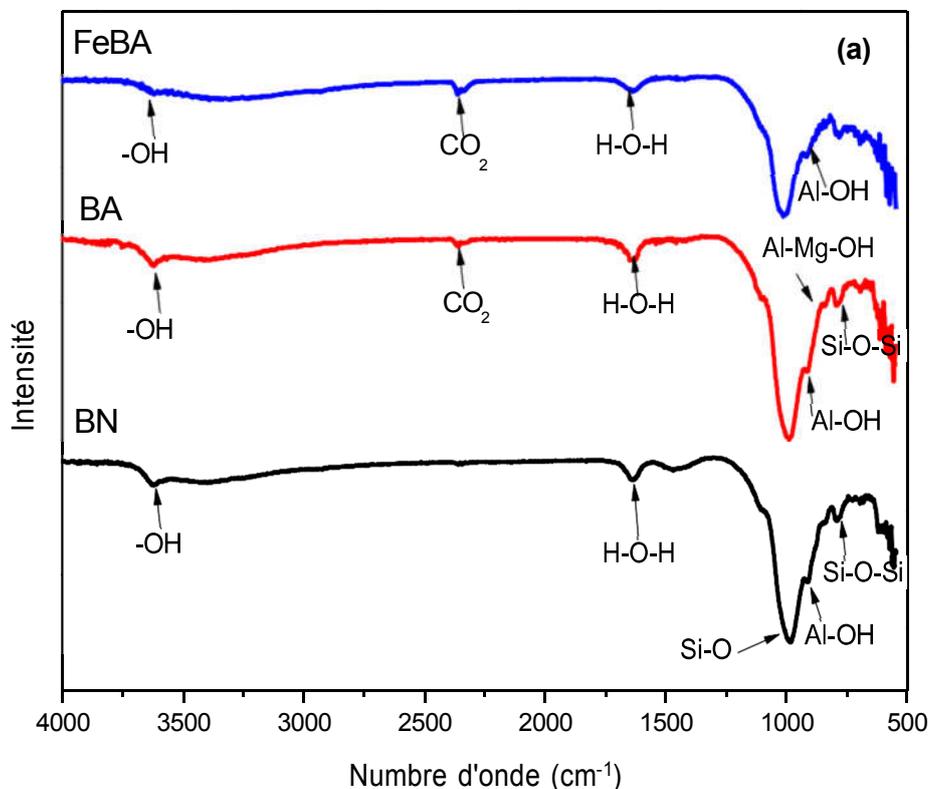


Figure III.6a : Spectres FTIR des échantillons de bentonites : BN, BA et FeBA

La **figure III.6b** montre les spectres enregistrés du TiO₂ et des nanocomposites de la bentonite à piliers de TiO₂. Comparés aux spectres des échantillons de bentonite, les spectres des nanocomposites TiO₂/bentonite présentent des intensités de pics plus faibles. Les pics dans la plage 500-700 cm⁻¹ sont attribués à la vibration d'élongation Ti-O de la phase TiO₂, suggérant l'existence de liaisons Ti-O-Ti et Ti-O-Si dans la bentonite modifiée et confirmant la formation de TiO₂ (**figure inset**) [21-24]. Tous les spectres des nanocomposites synthésés (TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA) sont similaires au spectre du TiO₂. Le résultat est cohérent avec les diagrammes DRX (**Figure III.5b**) suggérant que les nanoparticules de TiO₂ sont bien chargées et intercalées dans les feuillets de la bentonite.

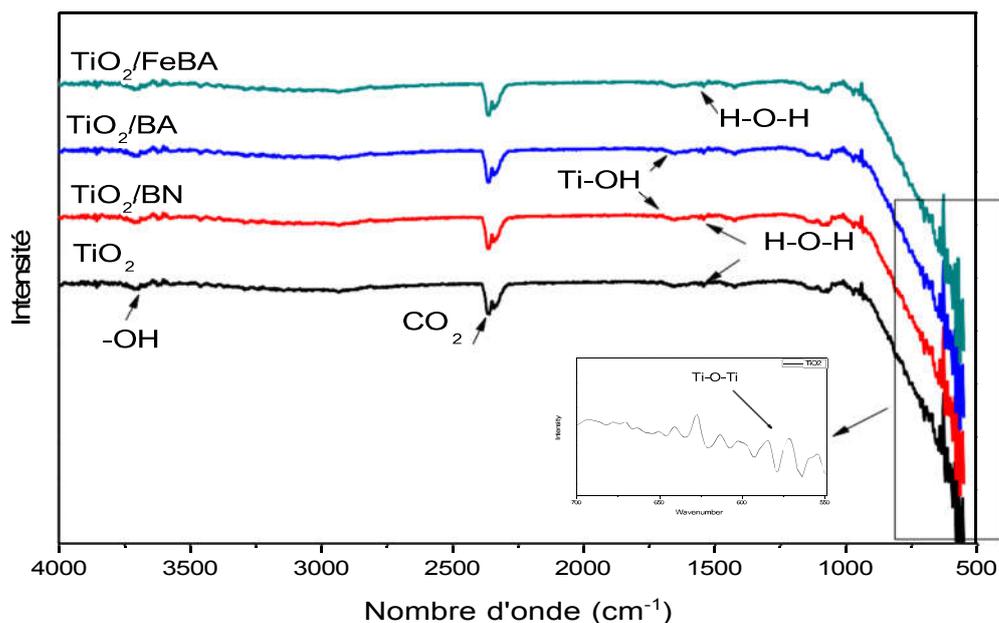


Figure III.6b : Spectres FTIR des échantillons des nanocomposites TiO_2/BN , TiO_2/BA TiO_2/FeBA et des NPs TiO_2

III.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS

Les images MEB de la bentonite naturelle et des échantillons préparés sont présentées dans la **figure III.7**. Comme le montre l'image (a), la bentonite naturelle présente de grandes couches en vrac avec une taille moyenne de particules de plusieurs micromètres, une caractéristique morphologique typique de ce type de matériau. En outre, la morphologie de BA et du FeBA expose des particules sphériques et en forme de flocon et de fines couches incurvées images (b) et (c), ce qui indique que la structure cristalline de l'argile bentonite a été décomposée en fines nanofeuilles qui pourraient promouvoir la performance de la réaction de la bentonite en pilier en fournissant plus de sites de réaction pour les réactifs [25]. Cela suppose que le traitement acide et la modification par le fer ont conduit à l'exfoliation de la structure en couches de la bentonite suivie par l'insertion d'espèces de fer dans les couches internes de la bentonite [26]. Les images (d), (e), et (f) et (g) TiO_2 montrent les détails des images MEB des nanocomposites, TiO_2/BN , TiO_2/BA , et TiO_2/FeBA . Les NPs de TiO_2 sont sous forme petites particules. Comme on peut le voir, les nanoparticules de TiO_2 étaient densément dispersées à la surface ou insérées entre les couches de bentonite. Les images MEB montrent des agrégats de particules encore plus grands, correspondant à la bentonite, avec des particules plus petites correspondant au TiO_2 . Le diamètre moyen du TiO_2 à la surface de la bentonite était à l'échelle nanométrique. En

outre, l'analyse EDS présentée dans le **tableau III.3** a démontré que la BN est enrichie en aluminium et en silice et que FeBA contient beaucoup plus d'espèces de fer (30 % en poids) que BA (1,4 % en poids). Les valeurs EDS montrent également que la surface des nanocomposites est recouverte de nanoparticules de TiO_2 .

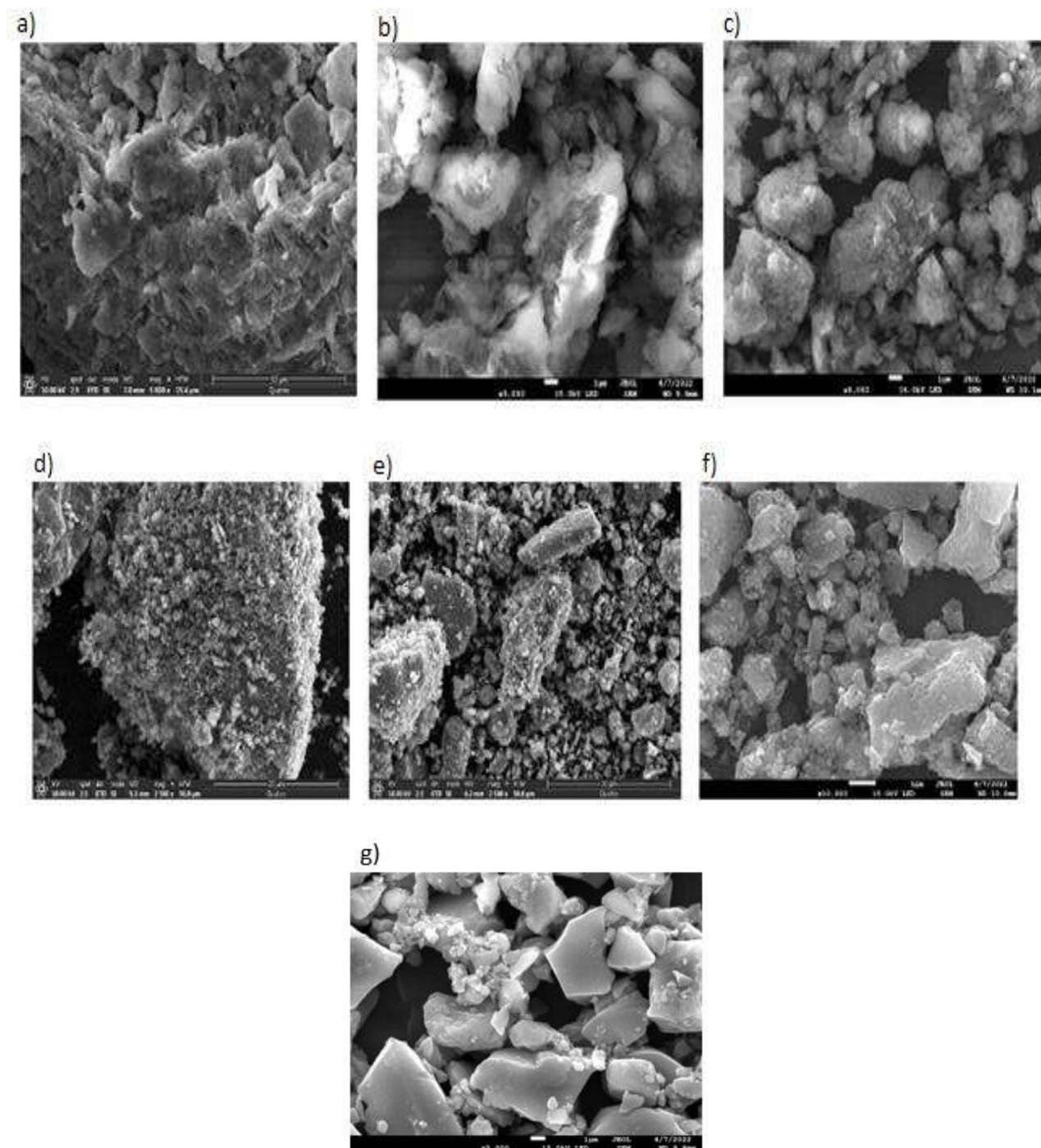


Figure III.7 : Images MEB des matériaux : (a) BN, (b) BA et (c) FeBA, (d) TiO_2/BN , TiO_2/BA (f) TiO_2/FeBA et (g) TiO_2

Tableau III.3 : Composition élémentaire (en % massique) des échantillons déterminée par EDS.

Elements	Composition (%)						
	BN	BA	FeBA	TiO ₂	TiO ₂ /BA	TiO ₂ /BN	TiO ₂ /FeBA
O	45,2	41,2	30	9	25,7	35	15,3
Mg	1,7	4	1,4	-	-	-	-
Al	7,4	15	10,5	0,75	-	-	9,4
Si	19,9	34,3	25,2	-	-	-	-
Ti	0,6	-	-	87,9	74,3	54,4	71
C	21,7	1,2	1	1,2	-	10,5	3,5
Na	1,2	1	-	-	-	-	-
Cl	-	0,2	-	-	-	-	-
K	0,7	0,8	1,1	-	-	-	-
Ca	0,4	0,8	-	-	-	-	-
Fe	1,1	1,4	30	-	-	-	-
Cu	-	-	0,8	1,2	-	-	0,8
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

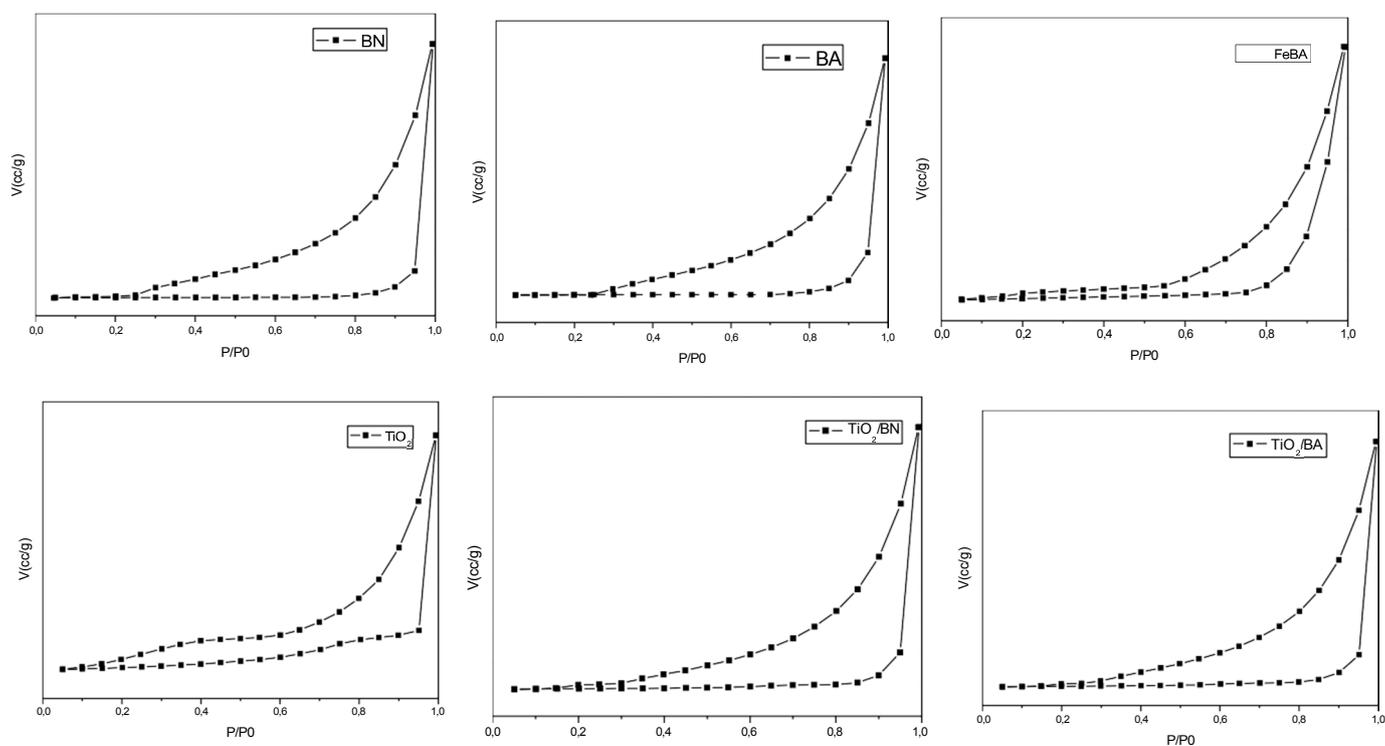
III.2.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

Le **tableau III.4** indique la surface BET, et le volume total des pores des échantillons. La surface de la bentonite naturelle BN (110 m²/g) est passée à 257, 165 et 329 m²/g pour FeBA, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA respectivement, après le processus de pontage avec le fer et le TiO₂. Ces résultats indiquent que la combinaison du fer et du TiO₂ avec la bentonite est bénéfique pour l'obtention de matériaux ayant une surface spécifique plus importante. Cao et al. ont rapporté des résultats similaires après l'incorporation de Fe-TiO₂ dans l'argile bentonite [24]. Le nanocomposite TiO₂/FeBA avec une surface plus élevée (329 m²/g) devrait être un photocatalyseur efficace. Cependant, la bentonite traitée avec de l'acide et du NaCl (BA) présente une surface plus faible (80 m²/g) et un volume total de pores plus important. Cette diminution de la surface peut être due au remplissage des pores vacants de la bentonite naturelle par les ions H⁺ et Na⁺ [27].

Tableau III.4 : Surface spécifique et volume total des pores pour les différents matériaux par la méthode de BET.

Echantillon	Surface Spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total pore ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
BN	110,5	11,4
BA	80,8	34,8
FeBA	257,3	5,9
TiO ₂ /BA	165,4	21,0
TiO ₂ /FeBA	329,6	14,6

Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sont présentées dans la **figure III.8**. Les isothermes de la bentonite naturelle et des échantillons tels que préparés ont montré une isotherme de type IV dans le système de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), indiquant une structure de nature mésoporeuse et affichant les boucles d'hystérésis de type H2 et H3 pour BN, BA, TiO₂/BA et FeBA, TiO₂/FeBA respectivement.



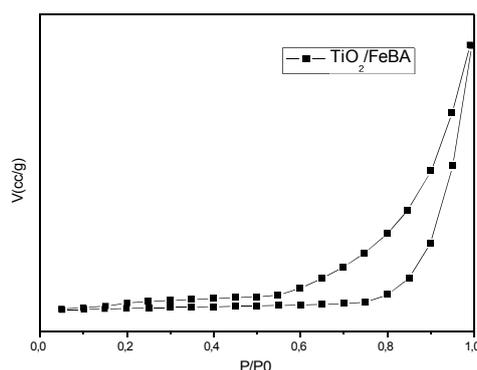


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ des différents matériaux

III.2.6. Spectroscopie Raman

La **Figure III.9** montre les spectres Raman de TiO₂ et des échantillons obtenus après sa modification et calcination à 400°C. Les fréquences des modes actifs Raman du cristal d'anatase ont été étudiées par plusieurs auteurs [28-30]. Dans tous les échantillons, les modes de vibration Raman de la phase d'anatase sont observés. La bande située à 144 cm⁻¹, la bande caractéristique de l'anatase, peut être attribuée au mode E_g [31]. Les bandes à 201, 404, 520 et 645 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux modes B_{1g}, A_{1g} ou B_{1g} et aux modes E_g dans la phase d'anatase, respectivement [32].

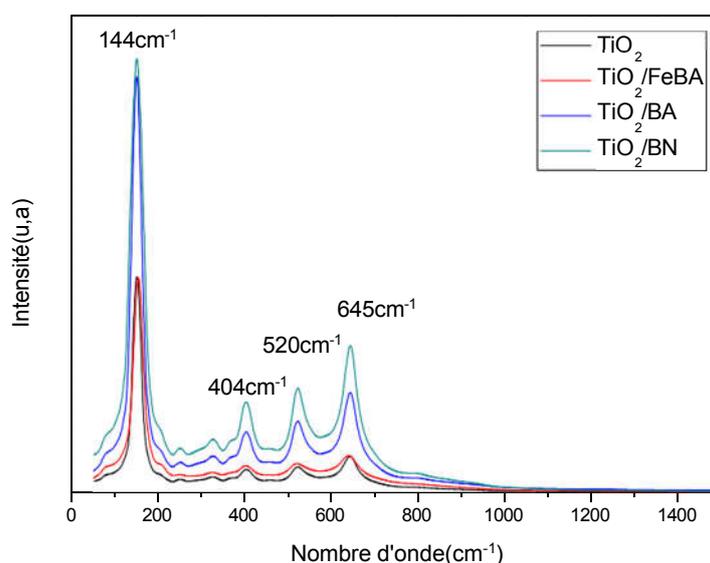


Figure III.9 : Spectre Raman des NPs de TiO₂ et les nanocomposites TiO₂/BN, TiO₂/BA, TiO₂/FeBA

III.2.7. Spectroscopie UV-Visible

La **figure III.10a** présente les spectres UV-Vis de réflectance diffuse de TiO₂, TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA. D'après les courbes, les intensités d'absorption du TiO₂ et des trois nanocomposites sont de même ordre de grandeur dans la gamme des UV sauf pour TiO₂/BN une légère augmentation dans l'intervalle de 350-400 nm a été notée.

Dans le domaine de la lumière visible, les échantillons ont tous montré une absorption notable, mais les nanocomposites ont manifesté une absorption de lumière visible supérieure par rapport à l'échantillon de TiO₂ notamment le TiO₂/FeBA. Les longueurs d'onde des bords d'absorption pour TiO₂, TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA sont respectivement de 440, 460, 430 et 515 nm.

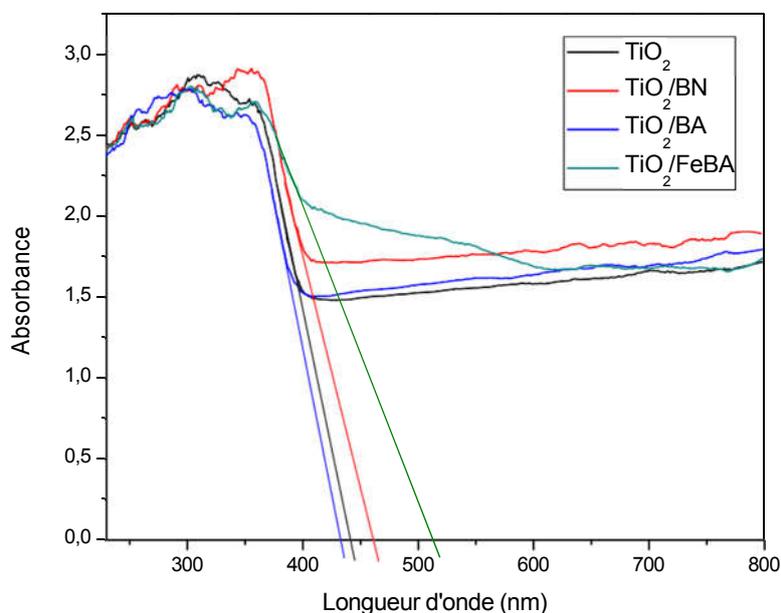


Figure III.10a : Spectres de réflexion diffuse UV-Vis de TiO₂, TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA

L'énergie de la bande interdite des matériaux peut être déduite de la relation de Tauc :

$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (III.2)$$

Où

- α : est le coefficient d'absorption,
- $h\nu$: est l'énergie du photon
- A : est une constante dépendant des transitions électroniques.
- $n = 2$ pour une transition directe autorisée et $n = \frac{1}{2}$ pour une transition indirecte.

La bande interdite (E_g) peut être estimée en prenant l'interception de l'extrapolation de la portion linéaire dans le graphique de $(ah\nu)^2$ par rapport à $h\nu$. La **figure III.10b** montre le changement de gap optique de TiO_2 et des nanocomposites TiO_2 /Bentonites. Il a été constaté que le gap optique de l'oxyde de titane est de $3,06\text{ eV}$. Une diminution importante et notable de la valeur du gap optique de TiO_2 de $3,06\text{ eV}$ à $2,8\text{ eV}$ a également été enregistrée, due à la modification avec les différentes argiles, indiquant que le pontage s'est produit avec succès.

- La longueur d'onde d'absorbance passe de 440 nm pour le TiO_2 pure à 460 nm pour TiO_2 /BN. L'énergie de gap optique de TiO_2 passe de $3,06\text{ eV}$ à $2,99\text{ eV}$ pour TiO_2 /BN. Mishra *et al.* [33] ont observé des valeurs similaires en synthétisant des nanocomposites TiO_2 /Bentonite.
- Un déplacement de la longueur d'onde d'absorbance de 440 nm pour le TiO_2 pure à 430 nm pour TiO_2 /BA a été noté. L'énergie de gap optique de TiO_2 passe de $3,06\text{ eV}$ à $3,1\text{ eV}$ pour TiO_2 /BA, ce dernier ayant subi un traitement sodique. Un décalage vers le bleu de la bande d'absorption est généralement mentionné dans le cas de particules d'anatase bien dispersées dans des nanocomposites de TiO_2 /MMT en raison de l'effet de taille quantique et des interactions interfaciales. Ce décalage peut être interprété comme un effet de taille quantique, c'est-à-dire que les particules de TiO_2 déposées sur la MMT étaient suffisamment petites pour montrer l'effet de taille quantique [34-36].
- Un décalage vers le visible pour TiO_2 /FeBA avec une longueur d'onde d'absorption de 515 nm correspondant à une énergie de gap optique de $2,8\text{ eV}$ a été obtenu. Ce décalage pourrait être attribué à la formation de centres de piégeage de surface résultant de l'interaction d'échange de spin (sp-d) entre les électrons de bande et les électrons d de Fe, entraînant ainsi une diminution de l'énergie de la bande interdite [37,38].

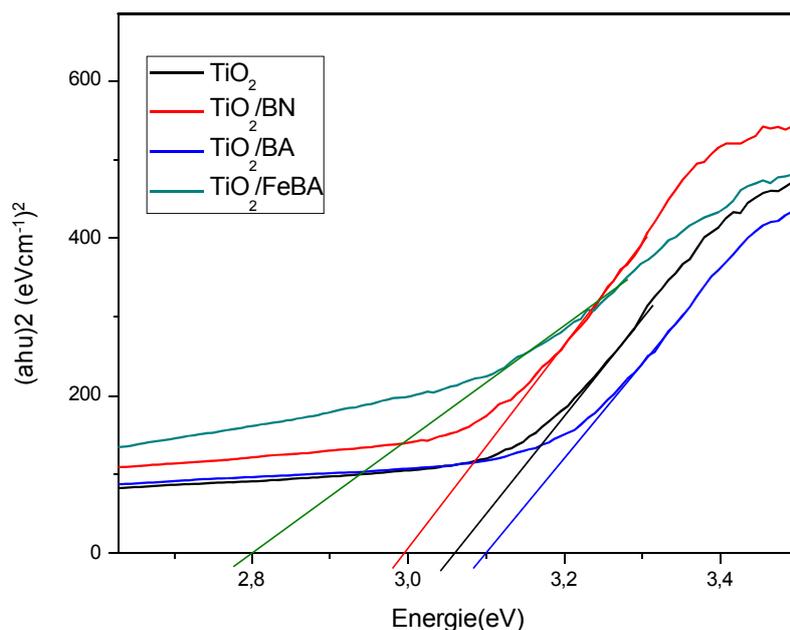


Figure III.10b : Energie de la bande interdite de TiO₂, TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA

Le **Tableau III.5** représente les valeurs évaluées d'énergie de la bande interdite et les longueurs d'onde correspondante.

Tableau III.5 : Estimation de la valeur de la bande interdite E_g et les longueurs d'onde correspondantes.

Echantillon	λ (nm)	E_g (eV)
TiO ₂	440	3,06
TiO ₂ /BN	460	2,99
TiO ₂ /BA	430	3,1
TiO ₂ /FeBA	515	2,8

III.2.8. Détermination du point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Il correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Il s'agit du pH pour lequel les espèces [H⁺] et [OH⁻] sont adsorbées en quantité égale.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et al. [39] et Sontheimer et al. [40] pour déterminer le pH_{PZC} des différents matériaux. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution

de NaCl est fixe, on y ajoute 0,05g de poudre. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la **Figure III.11**, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition des différents échantillons) en fonction du pH initial ajusté.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de la poudre correspond au pH_{PZC} du matériau en question. Ainsi pour des pH inférieurs au point d'intersection, la surface est chargée positivement. Alors que, pour des pH supérieurs à la valeur obtenue, la surface est chargée négativement.

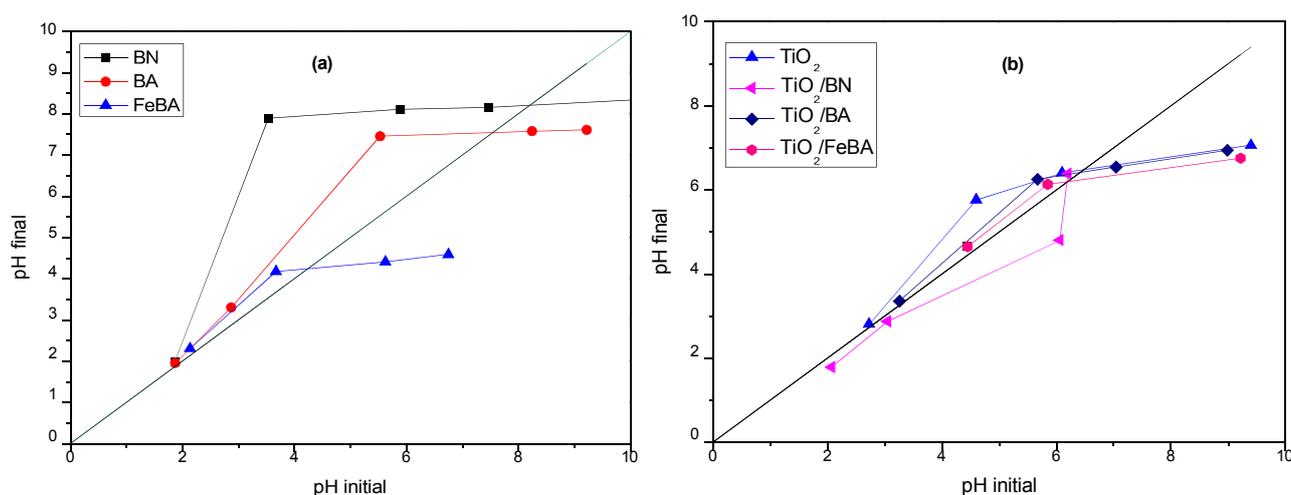


Figure III.11 : Détermination du point de charge nulle : (a) des différentes bentonites et (b) des NPs et nanocomposites de TiO_2

Le **tableau III.6** rassemble les valeurs de pH_{PZC} trouvées pour les différents matériaux.

Tableau III.6 : valeurs du pH_{PZC} des différents matériaux.

Echantillon	BN	BA	FeBA	TiO_2	TiO_2/BN	TiO_2/BA	$TiO_2/FeBA$
pH_{PZC}	7,6	7,5	4,2	6,2	6,2	6,2	6,1

III.3. CONCLUSION

- Dans un premier temps, le MET a été caractérisé en solution aqueuse par spectroscopie UV-Visible et Infrarouge. Nous avons étudié sa stabilité ainsi que l'influence du pH sur ces spectres UV-Visible. La molécule a un pK_a de 9,7 engendrant un état de protonation rendant le composé cationique à des pH inférieurs à 9,7 et neutre à des pH supérieurs à 9,7.

- Dans un second temps, La bentonite naturelle (BN) utilisée dans ce travail a été purifiée par traitement acide pour obtenir de la bentonite activée (BA). Ensuite, l'intercalation de BA par Fe^{3+} , désignée sous le nom de FeBA, a été réalisée. Les nanoparticules de TiO_2 et les trois nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA) ont été synthétisés via un processus sol-gel et hydrothermal.
- Par la suite, La bentonite naturelle a été soumise à une caractérisation utilisant plusieurs paramètres pour évaluer ses propriétés. Cela inclut la détermination de sa capacité d'échange cationique (CEC), la mesure de son taux d'humidité (H%) ainsi que la mesure de sa densité (D) et de sa porosité (P%).
- Les matériaux étudiés dans ce travail ont été caractérisés par DRX, MEB, BET, FT-IR, Raman et par spectroscopie UV-Visible. Les diagrammes DRX des bentonites montrent des pics correspondant à la montmorillonite et d'autres impuretés correspondant au quartz, à la calcite et à la dolomite. Les pics dans les nanocomposites et les NPs de TiO_2 sont attribués à la phase anatase. Il n'y a pas de pics distinctifs de la bentonite dans les diffractogrammes des nanocomposites en raison du grand nombre de nanoparticules de dioxyde de titane chargées sur les bentonites.
- L'analyse MEB de la bentonite naturelle a présenté une structure en feuillet caractéristique de ce type de matériau. La morphologie de BA et de FeBA, montrant des particules sphériques et en forme de flocon et de fines couches incurvées, indique que les traitements d'activation acide et le pontage par le fer ont bien eu lieu. Les nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA , et TiO_2/FeBA) quant à eux, montrent des agrégats de particules plutôt grands, correspondant à la bentonite, recouverts de particules plus petites correspondant aux nanoparticules de TiO_2 .
- Les résultats de la BET ont montré une augmentation significative de la surface spécifique pour la bentonite intercalée avec le fer (FeBA) et les nanocomposites. Cette augmentation de la surface spécifique témoigne de l'efficacité de l'intercalation du fer et du TiO_2 dans les feuillets de la bentonite.
- Les résultats des spectres FTIR, de l'analyse BET, des images MEB et EDS sont cohérents avec les diagrammes DRX, confirmant ainsi la formation et la bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 sur les surfaces d'argile.
- L'analyse des spectres UV-visibles des NPs de TiO_2 et des nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA , et TiO_2/FeBA) montre une bonne absorption dans le visible.

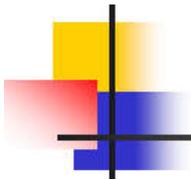
Références bibliographiques

- [1] E. Moctezuma, E. Leyva, M. López, A. Pinedo, B. Zermeño, et B. Serrano, « Photocatalytic Degradation of Metoprolol Tartrate », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 18-20, p. 1875-1882, déc. 2013, doi: 10.1007/s11244-013-0119-x.
- [2] A. Pinedo, M. López, E. Leyva, B. Zermeño, B. Serrano, et E. Moctezuma, « Photocatalytic Decomposition of Metoprolol and Its Intermediate Organic Reaction Products: Kinetics and Degradation Pathway », *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 14, n° 3, p. 809-820, juin 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0132.
- [3] B. Abramović, S. Kler, D. Šojić, M. Laušević, T. Radović, et D. Vione, « Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways », *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, p. 123-132, 2011.
- [4] T. De Oliveira, « Absorption de produits pharmaceutiques par les organoclays: des matériaux polyvalents pour des applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02967702/>
- [5] N. Babahoum, « Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique: cas du gisement de Maghnia, Tlemcen-Algérie », PhD Thesis, 2022.
- [6] Z. Meçabih, S. Kacimi, et B. Bouchikhi, « Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II) », *Rev. Sci. Eau*, vol. 19, n° 1, p. 23-31, 2006.
- [7] B. Jaleh et P. Fakhri, « Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites », in *Spectroscopy of polymer nanocomposites*, Elsevier, 2016, p. 112-129. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323401838000057>
- [8] P. L. A. Guillaume, A. M. Chelaru, M. Visa, et O. Lassine, « Titanium oxide-clay as adsorbent and photocatalysts for wastewater treatment », *J Membr Sci Technol*, vol. 8, n° 1, p. 176-186, 2018.
- [9] V. C. Farmer, « The Infrared Spectra of Minerals. », *Mineral. Soc. Monogr.*, vol. 4, p. 331-363, 1974.
- [10] J. Chen et L. Zhu, « Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂ », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 67, n° 3, p. 282-288, 2009.
- [11] H. Fraoucene, « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube », PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2014. <https://www.ummo.dz/dspace/bitstream/handle/ummo/463/Fraoucene%20henia.pdf?sequence=1>
- [12] B. Iurascu, I. Siminiceanu, D. Vione, M. A. Vicente, et A. Gil, « Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite », *Water Res.*, vol. 43, n° 5, p. 1313-1322, 2009.
- [13] E. Rochyatun, M. T. Kaisupy, et A. Rozak, « Distribusi logam berat dalam air dan sedimen di perairan muara sungai Cisadane », *Makara J. Sci.*, vol. 10, n° 1, p. 27, 2010.
- [14] M. F. Butman, N. L. Ovchinnikov, N. S. Karasev, N. E. Kochkina, A. V. Agafonov, et A. V. Vinogradov, « Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, n° 1, p. 364-378, 2018.
- [15] X. Cao, S. Luo, C. Liu, et J. Chen, « Synthesis of bentonite-supported Fe₂O₃-doped TiO₂ superstructures for highly promoted photocatalytic activity and recyclability », *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, n° 3, p. 993-999, 2017.

- [16] Q. Wang, B. Rhimi, H. Wang, et C. Wang, « Efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene over F-doped TiO₂/exfoliated bentonite », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 530, p. 147286, 2020.
- [17] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, et S. Basu, « Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO₂/bentonite nanocomposite », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 644–651, 2017.
- [18] V. Vimonses, M. N. Chong, et B. Jin, « Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 132, n° 1–2, p. 201–209, 2010.
- [19] R. Kun, K. Mogyorósi, et I. Dékány, « Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites », *Appl. Clay Sci.*, vol. 32, n° 1–2, p. 99–110, 2006.
- [20] S. C. Motshekga, S. S. Ray, M. S. Onyango, et M. N. Momba, « Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay », *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, p. 439–446, 2013.
- [21] K. D. Morrison, R. Misra, et L. B. Williams, « Unearthing the antibacterial mechanism of medicinal clay: A geochemical approach to combating antibiotic resistance », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 19043, 2016.
- [22] C. C. Otto, J. L. Koehl, D. Solanky, et S. E. Haydel, « Metal ions, not metal-catalyzed oxidative stress, cause clay leachate antibacterial activity », *PloS One*, vol. 9, n° 12, p. e115172, 2014.
- [23] T. Pandiyarajan, R. Udayabhaskar, S. Vignesh, R. A. James, et B. Karthikeyan, « Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, n° 4, p. 2020–2024, 2013.
- [24] Z. Hong *et al.*, « Initial adhesion of *Bacillus subtilis* on soil minerals as related to their surface properties », *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 63, n° 4, p. 457–466, août 2012, doi: 10.1111/j.1365-2389.2012.01460.x.
- [25] X. Zhou, Q. Huang, S. Chen, et Z. Yu, « Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* on montmorillonite, kaolinite, silica, goethite and Red soil », *Appl. Clay Sci.*, vol. 30, n° 2, p. 87–93, 2005.
- [26] W. Q. Zhao *et al.*, « Sorption of *Streptococcus suis* on various soil particles from an Alfisol and effects on pathogen metabolic activity », *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 63, n° 5, p. 558–564, 2012.
- [27] S.-M. Lam, J.-A. Quek, et J.-C. Sin, « Mechanistic investigation of visible light responsive Ag/ZnO micro/nanoflowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 353, p. 171–184, 2018.
- [28] T. Ohsaka, F. Izumi, et Y. Fujiki, « Raman spectrum of anatase, TiO₂ », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, n° 6, p. 321–324, déc. 1978, doi: 10.1002/jrs.1250070606.
- [29] S. J. Rigby, A. H. Al-Obaidi, S.-K. Lee, D. McStay, et P. K. Robertson, « The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 22, p. 7948–7952, 2006.
- [30] K. E. Lee, M. A. Gomez, C. Charbonneau, et G. P. Demopoulos, « Enhanced surface hydroxylation of nanocrystalline anatase films improves photocurrent output and electron lifetime in dye sensitized solar cell photoanodes », *Electrochimica Acta*, vol. 67, p. 208–215, 2012.
- [31] M. Šćepanović *et al.*, « Characterization of La-Doped TiO₂ Nanopowders by Raman Spectroscopy », *Acta Phys. Pol. A*, vol. 115, n° 4, p. 771–774, 2009.

- [32] F. Li et Y. Gu, « Improvement of performance of dye-sensitized solar cells by doping Er₂O₃ into TiO₂ electrodes », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, n° 1, p. 11–14, 2012.
- [33] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, et S. Basu, « Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: a comparison study of different type of clays », *J. Alloys Compd.*, vol. 694, p. 574–580, 2017.
- [34] D. Papoulis *et al.*, « Sepiolite/TiO₂ and metal ion modified sepiolite/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic activity in abatement of NO_x gases », *Appl. Clay Sci.*, vol. 179, p. 105156, 2019.
- [35] I. Fatimah, S. Wang, et K. Wijaya, « Composites of TiO₂-aluminum pillared montmorillonite: synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue », *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, n° 4, p. 588–593, 2010.
- [36] S. Miao *et al.*, « Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue », *J. Mater. Chem.*, vol. 16, n° 6, p. 579–584, 2006.
- [37] M. M. Khan, R. Siwach, S. Kumar, et A. N. Alhazaa, « Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ for photodegradation of methylene blue », *Opt. Laser Technol.*, vol. 118, p. 170–178, 2019.
- [38] G. K. Sukhadeve, S. Y. Janbandhu, R. Kumar, D. H. Lataye, D. D. Ramteke, et R. S. Gedam, « Visible light assisted photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye and NO₂ removal by Fe doped TiO₂ nanoparticles », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 19, p. 29121–29135, 2022.
- [39] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, et C. Moreno-Castilla, « Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions », *Langmuir*, vol. 14, n° 7, p. 1880–1886, mars 1998, doi: 10.1021/la970565h.
- [40] H. Sontheimer, J. C. Crittenden, et R. S. Summers, *Activated carbon for water treatment*. American Water Works Association, 1988.

CHAPITRE IV
ETUDE DE L'ADSORPTION DU MET SUR LA
BENTONITE MODIFIEE



CHAPITRE IV : Etude de l'adsorption du MET sur la bentonite modifiée

Les propriétés des argiles, telles que leur surface spécifique élevée et leur capacité d'échange cationique (CEC), les rendent particulièrement adaptées à être utilisées en tant qu'adsorbants. La capacité d'adsorption des argiles était depuis longtemps considérée comme limitée aux polluants cationiques et donc aux produits pharmaceutiques (PPs) cationiques [1,2] Cependant, plusieurs études ont récemment mis en évidence une capacité d'adsorption significative sur les minéraux d'argile brute ou modifiée pour les PPs neutres et anioniques [3-5].

Ce chapitre portera sur l'étude de l'adsorption de notre polluant modèle, le MET (PP cationique), sur la bentonite modifiée FeBA. Dans un premier temps, nous déterminerons le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur les 3 différentes bentonites (BN, BA et FeBA). Dans un second temps, nous orienterons notre travail vers l'utilisation de FeBA en raison de ses remarquables propriétés d'adsorption et de sa surface spécifique significative qui représentent des caractéristiques essentielles pour les objectifs de notre étude. Cette approche méthodique nous permettra d'explorer de manière approfondie l'influence de divers paramètres sur le processus d'adsorption.

Dans cette partie, nous avons déterminé :

- ❖ le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre ;
- ❖ le rapport adsorbant-adsorbat ;
- ❖ l'effet de pH sur l'adsorption ;
- ❖ l'effet de la température et les paramètres thermodynamiques ;
- ❖ l'influence des anions ;
- ❖ la modélisation des cinétiques selon le modèle général pseudo-n-ordre ;
- ❖ les isothermes d'adsorption.

IV.1. ETUDE DU TEMPS DE CONTACT

Le temps de contact correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat.

Les cinétiques d'adsorption du MET sur les différentes bentonites, naturelle (BN) et modifiées (BA et FeBA), ont été réalisées avec une concentration en MET de 3×10^{-5} M et 1 g L^{-1} d'adsorbant. Le pourcentage d'adsorption du MET a été calculé par l'équation (IV.1) :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Où C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale et la concentration du substrat au temps t (min).

La **figure IV.1** présente les résultats obtenus et montre une forte capacité d'adsorption du MET pour chacun des matériaux. L'évolution de la capacité d'absorption du MET en fonction du temps en présence des trois bentonites (BN, BA et FeBA) fait apparaître deux parties pour toutes les courbes. La première partie consiste en une adsorption rapide après 5 minutes ; cette phase correspond à un transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la surface du matériau. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. L'équilibre d'adsorption est atteint en 30 min.

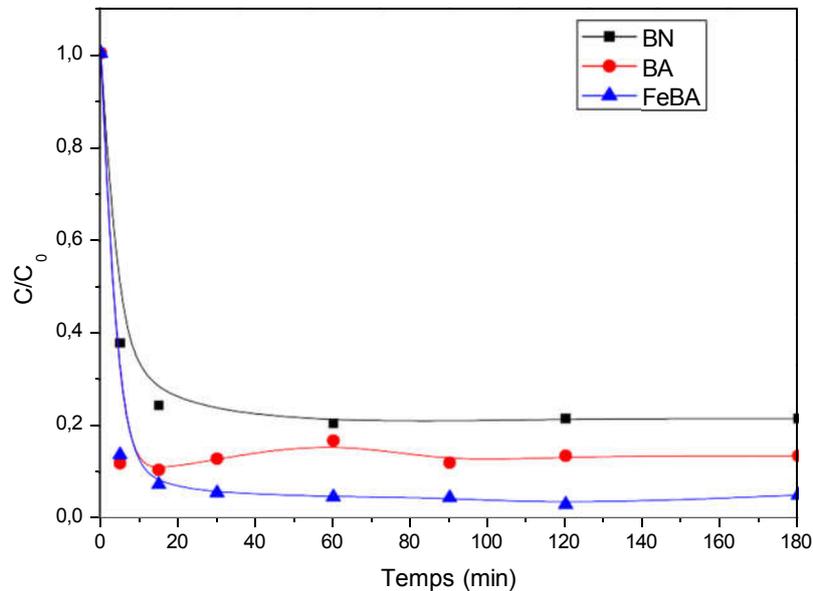


Figure IV.1 : Cinétiques de l'adsorption du MET en présence des différentes bentonites

(1 g L^{-1}), $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Les taux d'adsorption élevés enregistrés après 3 h sont de 79%, 86,76% et 95,23% pour BN, BA et FeBA respectivement. Notons que le meilleur pourcentage d'adsorption a été obtenu par FeBA.

Des différences sont constatées dans les taux d'élimination du MET en présence des trois bentonites, soulignant ainsi l'influence positive des modifications appliquées à la bentonite brute sur la rétention du MET. Cette amélioration des rendements peut être expliquée par les modifications induites par l'attaque de l'acide sur les caractéristiques de la bentonite pour la BA, et par l'accroissement significatif de la surface spécifique résultant de l'intercalation du fer (III) qui a permis d'augmenter l'espace interfoliaire créant ainsi de nouveaux sites d'adsorption dans le cas de FeBA.

IV.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'EFFICACITE DE L'ADSORPTION SUR FeBA

La capacité d'adsorption d'un adsorbant se définit comme la quantité de substrat (exprimée en termes de masse ou de volume) adsorbée par unité de poids de l'adsorbant, à une température spécifique. L'adsorption d'une substance organique sur un solide est influencée par divers paramètres physico-chimiques, parmi lesquels la température, le pH du milieu et la concentration des composants présents dans le mélange réactionnel jouent un rôle essentiel.

Le point d'équilibre d'adsorption marque la saturation du support par le substrat.

La quantité adsorbée est déterminée à l'aide d'un bilan de matière de l'équation IV.2 :

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{Avec : } c_t = \frac{D}{s} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

- q_t : quantité adsorbée au temps t (mol g^{-1}) ;
- C_0 : concentration initiale du substrat (mol L^{-1}) ;
- C_t : concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption (mol L^{-1}) ;
- V : volume de la solution (L) ;
- m : masse d'adsorbant (g) ;
- D.O : la densité optique ;

- ε : le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance à une longueur d'onde donnée ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Une étude paramétrique a été effectuée pour mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur l'adsorption de notre substrat (MET) sur la FeBA. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

IV.2.1. Influence de la dose d'adsorbant

L'étude de l'influence du rapport adsorbat-adsorbant sur la capacité d'adsorption du matériau a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant (entre $0,2$ et $1,5 \text{ g.L}^{-1}$) tout en conservant la concentration du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) constante en solution durant 180 min . Les quantités adsorbées enregistrées sont 5×10^{-5} , $3,14 \times 10^{-5}$, $1,87 \times 10^{-5}$ et $1,22 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ pour les doses de $0,2$, $0,5$, $1,0$ et $1,5 \text{ g L}^{-1}$ respectivement (**Figure IV.2**).

Les résultats montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel est inversement proportionnel à la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de MET. Autrement dit, une augmentation de la masse du support entraîne une diminution dans le rendement de fixation.

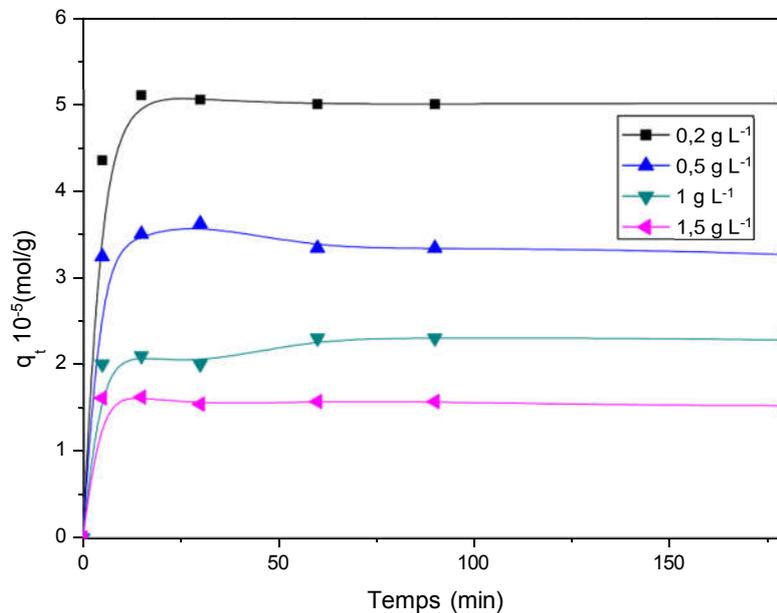


Figure IV.2 : Influence de la dose de FeBA sur la rétention du $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Ces résultats peuvent être dus à une plus grande surface de l'adsorbant à des doses élevées. En effet, la quantité de sites d'adsorption augmentera si la masse du solide dans la solution est élevée. Lorsqu'une quantité significative d'adsorbant est présente, elle entraîne la formation d'agrégats de particules, ce qui se traduit par une diminution de la surface d'adsorption totale. En conséquence, cela entraîne une réduction de la quantité d'adsorbat qui peut être captée par unité de masse d'adsorbant [6,7].

IV.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat

La capacité d'adsorption du MET sur FeBA (q_t) a été déterminée à partir de la différence de concentration de MET en solution avant et après adsorption à différentes concentrations initiales de MET (de 2×10^{-5} M à 10^{-4} M). La variation de l'adsorption du MET sur FeBA a été étudiée à pH libre et à température ambiante durant 180 min.

En se basant sur les données présentées dans la **figure IV.3**, la variation de la concentration initiale de 2×10^{-5} M à 10^{-4} M a entraîné une adsorption de soluté correspondante de 10^{-5} à $5,65 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} . Lorsque la concentration initiale en substrat augmente, la quantité de substrat adsorbée augmente également. Ces résultats suggèrent que si la concentration du MET dans la solution est élevée, davantage de molécules ont tendance à diffuser vers la surface des sites de particules du support, ce qui entraîne une rétention plus significative du substrat. Il y'a une adsorption très rapide en début de la réaction, puis on atteint un palier de saturation. De même, selon des études antérieures, une augmentation de la concentration a été associée à un accroissement de l'adsorption du bleu de méthylène [8,9].

Les résultats indiquent aussi que la position d'équilibre dynamique est atteinte de manière plus rapide à des concentrations plus faibles de MET, se manifestant à 15 minutes pour une concentration de 2×10^{-5} M et à 30 minutes pour les concentrations 5×10^{-5} , 7×10^{-5} , et 10^{-4} M. Une tendance similaire a été rapportée dans l'adsorption du bleu de méthylène sur une argile modifiée par un traitement acide [9].

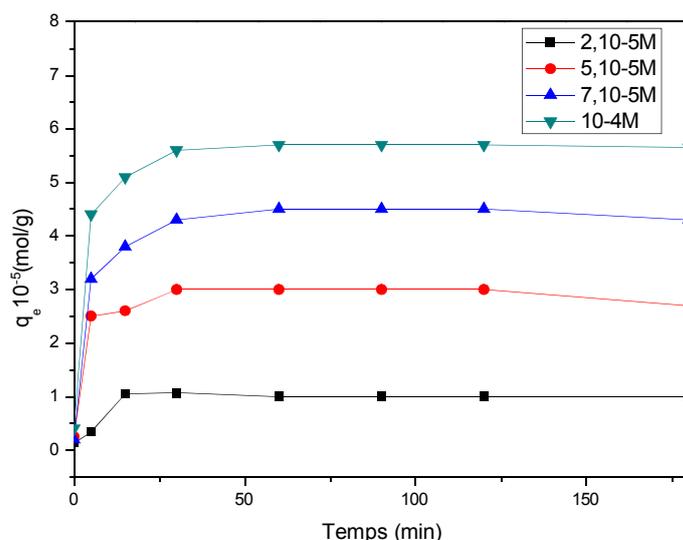


Figure IV.3 : Influence de la concentration initiale du MET sur sa rétention sur FeBA
Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = \text{g L}^{-1}$

IV.2.3. Influence du pH

Le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau ainsi que sur la répartition et la spéciation des espèces, il influence alors de manière considérable l'adsorption. L'influence du pH sur l'adsorption du MET a été étudiée pour des valeurs allant de 2,5 à 9, tout en gardant constantes la concentration initiale du MET à $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ en présence de 1 g L^{-1} de catalyseur (FeBA).

La **figure IV.4** montre la variation de la quantité adsorbée de MET en fonction du pH. On constate une faible adsorption du MET à pH acide ($\text{pH} = 2,5$) puis une augmentation de q_e en milieu alcalin pour atteindre un palier. La quantité adsorbée à l'équilibre du MET a augmenté de $0,9 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ à $\text{pH} = 2,5$ à $1,69 \times 10^{-5}$, $1,62 \times 10^{-5}$, et $1,61 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ pour des valeurs de pH de 6, 7 et 9 respectivement. Cette augmentation de la quantité adsorbée du MET en augmentant le pH est largement attribuée au changement de la charge de surface de la bentonite modifiée. L'élévation de l'adsorption du MET avec l'augmentation du pH peut être attribuée aux effets électrostatiques entre la surface du catalyseur et les molécules du polluant. Le pH_{pzc} de FeBA a été établi à 4,2. En d'autres termes, la surface de l'adsorbant est chargée positivement en milieu acide ($\text{pH} < 4,2$) tandis qu'elle est chargée négativement pour des $\text{pH} > 4,2$. Le pK_a du MET étant égale à 9,7, dans la plage de pH acide ($\text{pH} < 4,2$) on a une répulsion entre

l'adsorbant et le MET et dans la plage $\text{pH} > 4,2$, on a une attraction entre l'adsorbant et les molécules du MET, d'où l'augmentation de la quantité adsorbée.

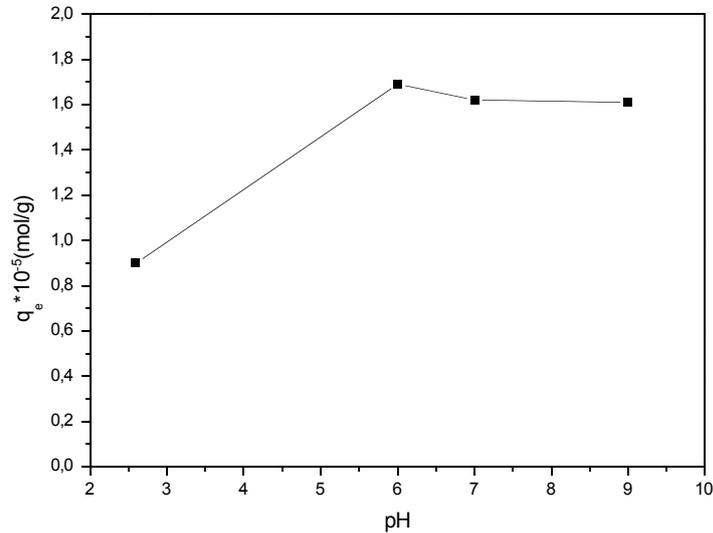


Figure IV.4 : Influence du pH initial sur l'adsorption du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) sur FeBA
Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$

IV.2.4. Influence de la température

La température impacte significativement le processus d'adsorption en influant sur la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules d'adsorbant. De plus, elle a la capacité d'augmenter la solubilité de l'adsorbant. Nous avons étudié l'adsorption du MET sur l'argile modifiée FeBA en réalisant une étude thermodynamique d'adsorption. Une solution de MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) en présence de 1 g L^{-1} de FeBA a été mis sous agitation durant 180 min à différentes températures (20, 30, 40 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Les absorbances des prélèvements filtrés sont lus à 222 nm.

La **figure IV.5** montre la variation de la quantité adsorbée de MET par rapport à la température. La quantité de MET adsorbée varie faiblement entre 20 et $40 \text{ }^\circ\text{C}$. En effet la quantité adsorbée, q_e , augmente légèrement de 20 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et commence à diminuer à partir de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Une augmentation de q_e indique la nature endothermique de l'adsorption [10]. On peut en déduire qu'il existe une température optimale favorisant l'adsorption du MET ($30 \text{ }^\circ\text{C}$). Afin de commenter la spontanéité du processus d'adsorption dans les différentes conditions de température, les paramètres thermodynamiques seront déterminés, comprenant l'énergie libre de Gibbs, ΔG , le changement d'enthalpie, ΔH et le changement d'entropie, ΔS .

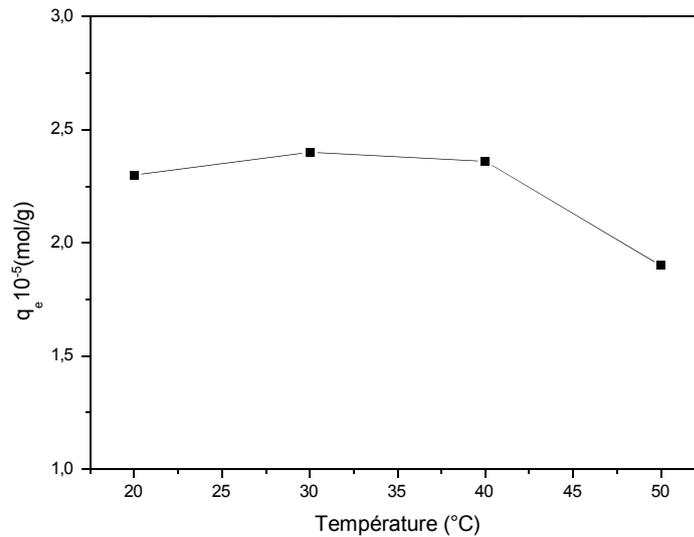


Figure IV.5 : Influence de la température sur l'adsorption du MET [$3 \times 10^{-5} \text{M}$] sur FeBA (1g l^{-1}) ; pH =5

IV.2.5. Thermodynamique d'adsorption

Le principe fondamental de la thermodynamique repose sur l'idée qu'un système isolé, où aucune énergie ne peut être échangée avec l'extérieur, doit être étudié en considérant divers paramètres thermodynamiques. Ces paramètres, essentiels pour analyser les processus, incluent les changements d'enthalpie standard (ΔH°), d'entropie standard (ΔS°), et d'énergie libre standard (ΔG°). Ces changements résultent du transfert unitaire d'un composant dissous de la solution à l'interface solide-liquide. Ils jouent un rôle important dans la prédiction de la nature du processus thermique (endothermique ou exothermique et spontanéité), car ils dépendent fortement de la température.

Les expériences ont été menées à des températures à 293, 303, 313 et 323 Kelvin. Les paramètres thermodynamiques obtenus pour les processus de sorption ont été calculés à l'aide de l'équation de Van't Hoff (IV.4).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \quad (\text{IV.4}).$$

Avec :

- K_d : coefficient de distribution ;
- R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- T : température absolue de la solution (K) .

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

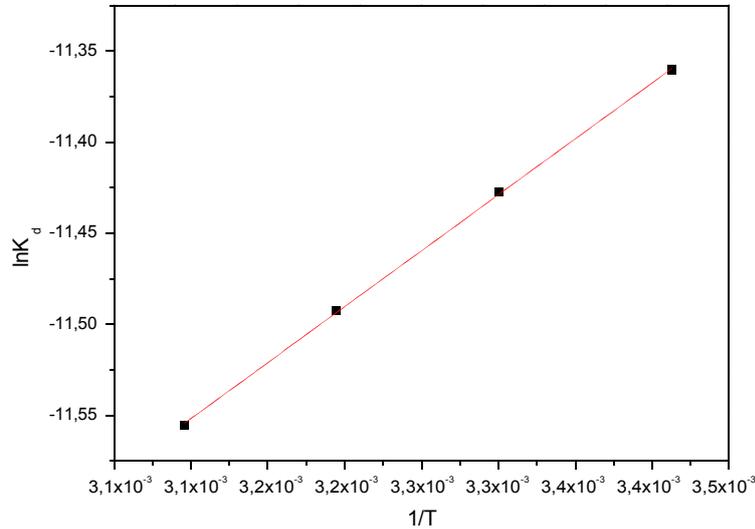


Figure IV.6 : Effet de la température sur les constantes d'équilibre

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°) pour l'étape d'adsorption peut être calculée par l'équation (IV.5) :

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (IV.5)$$

Les valeurs négatives de ΔH indiquent un processus exothermique et les valeurs positives un processus endothermique. Les valeurs inférieures à 84 kJ/mol indiquent un processus de physisorption, tandis que les valeurs entre 84 et 420 kJ/mol correspondent à des processus de chimisorption [11,12]. La variation d'entropie ($\Delta S^\circ < 0$) indique une diminution du désordre dans le système [13].

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.1 :

- Il est clair que la valeur d'enthalpie positive ($\Delta H^\circ > 0$) pour le processus d'adsorption confirme la nature endothermique du processus et une physisorption ($\Delta H^\circ < 84$ kJ/mol).
- Les valeurs d'énergie libre standard négatives ($\Delta G^\circ < 0$), indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption.

- La variation d'entropie ($\Delta S^\circ < 0$) indique une diminution du désordre dans le système.

Tableau IV.1 : Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MET sur FeBA.

FeBA	Temp(K)	K_d	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
	293	1,16x10 ⁻⁵	-27,673	0,606	-21,77	0,99
	303	1,09x10 ⁻⁵	-28,787			
	313	1,02x10 ⁻⁵	-29,906			
	323	9,59x10 ⁻⁶	-31,030			

IV.2.6. Influence des anions

Au cours de ces expériences, nous avons également exploré la possibilité de variations dans la densité optique lors des mélanges entre le MET et certains sels. Nous avons utilisé le NaCl et le Na₂SO₄ à des concentrations de 5x10⁻³ M en sels et 3x10⁻⁵ M en MET pour un temps de réaction de 180 minutes. La masse du support étant toujours égale à 1 g L⁻¹. La **figure IV.7** présente les résultats obtenus. On constate une baisse de la quantité adsorbée du MET de 2,3x10⁻⁵ mol g⁻¹ à 180 min en absence des sels jusqu'à 1,78x10⁻⁵ et 1,2x10⁻⁵ mol g⁻¹ en présence des chlorures et sulfates respectivement. Ceci est dû à la compétition des chlorures et sulfates avec le MET qui s'adsorbent à leur tour sur les sites actifs de la bentonite. Nos résultats concordent avec ceux rapportés par **Akbour et al.** concernant l'adsorption du rouge Congo et l'orange de méthyle sur une montmorillonite modifiée [14]. **Polubesova et al.** ont rapporté l'adsorption du Sulfométuron et les anions (chlorure et sulfate) sur une argile modifiée (traitée par l'acide et intercalée par l'aluminium) [15]. Ils ont trouvé que les anions entrent en compétition avec le Sulfométuron pour les mêmes sites d'adsorption de l'argile modifiée, mais les mécanismes d'adsorption peuvent être différents. Pour le Sulfométuron, les interactions d'adsorption sont dominées par des interactions électrostatiques fortes, tandis que pour les sulfates, les interactions observées impliquent des modes de complexation en sphère externe et interne et pour les chlorures sont des complexations en sphère externe, ce qui suggère une variété et complexité dans les mécanismes d'adsorption sur les argiles.

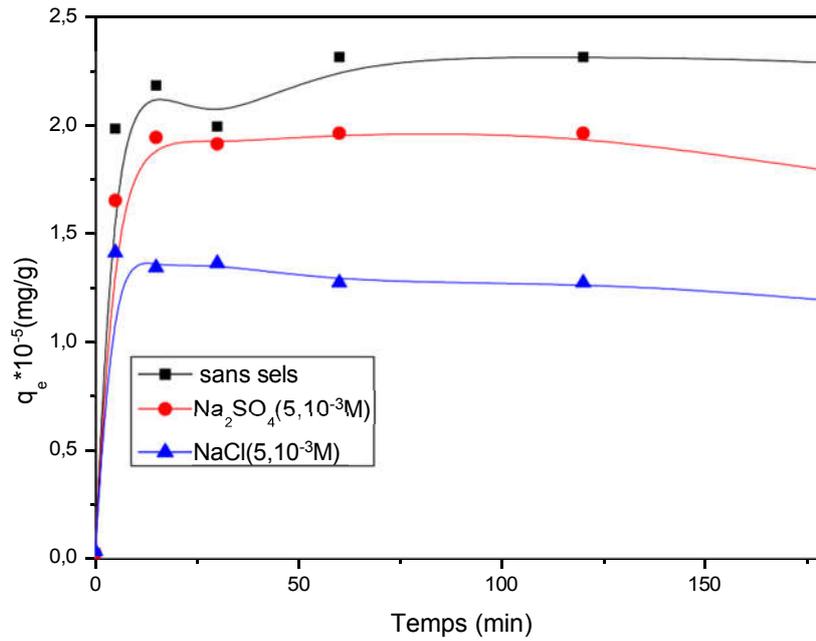


Figure IV.7 : Influence des sels [$5 \times 10^{-3} \text{M}$] sur l'adsorption du MET = [$3 \times 10^{-5} \text{M}$] sur FeBA
Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$

IV.3. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre des cinétiques et les modèles qui décrivent bien les isothermes d'adsorption du MET sur FeBA.

IV.3.1. Etude des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle crucial dans l'établissement des capacités d'adsorption maximales et la création d'adsorbants novateurs. Ainsi, il est essentiel dans notre étude de les identifier.

La **figure IV.8** représente la variation de q_e en fonction de C_e . Elle indique qu'au fur et à mesure que la concentration initiale en MET augmente, la quantité adsorbée augmente. Compte tenu de son allure, on peut considérer l'isotherme d'adsorption comme du type II ou isotherme en S : correspondant à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.

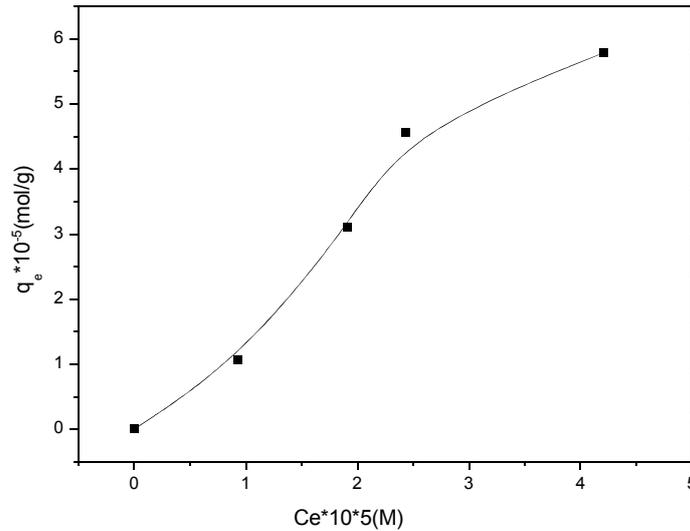


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption du MET sur FeBA (1 g L^{-1})

IV.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorptions

De nombreux modèles théoriques ont été élaborés pour décrire ces isothermes, mais nous nous sommes concentrés exclusivement sur les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les modèles de Langmuir et Freundlich étant les plus répandus en raison de leur simplicité.

Le modèle de Langmuir est basé sur des hypothèses réactionnelles. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée, q_{max} , liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire) [7]. Elle est donnée par l'équation (IV.6) qui peut être linéarisée en équation (IV.7) :

$$q_e = \frac{q_m + K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{IV.7})$$

Avec K_L la constante de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été étudié en réalisant un graphique de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$. La pente de la droite de régression sur ce graphique correspond à $1/(q_m K_L)$, et l'ordonnée à l'origine est associée à $1/q_m$.

Le modèle de Freundlich, quant à lui repose sur la relation (IV.8) entre la concentration du composé adsorbé sur la phase solide (q_e) et la concentration du composé restant en solution

(Ce). Pour ce modèle de Freundlich, une linéarisation a été effectuée en traçant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$. La pente de la droite de régression représente $1/n$, et l'ordonnée à l'origine est équivalente à $\log K_f$.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.8})$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV.9})$$

Où :

- K_f est la constante de Freundlich liée à l'affinité d'adsorption
- $1/n$ constante de Freundlich traduisant l'intensité d'adsorption

L'isotherme de Temkin est une modification de l'isotherme de Langmuir, qui est utilisée pour décrire le processus d'adsorption monomoléculaire. L'isotherme de Temkin prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées sur la surface solide. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Temkin suppose une diminution linéaire de l'énergie libre d'adsorption avec la couverture surfacique. Cette équation est utilisée pour modéliser le comportement d'adsorption des molécules sur une surface solide en prenant en compte des interactions non idéales entre les molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme de Temkin est souvent donnée par l'équation (IV.10) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{IV.10})$$

Où :

- q_e : est la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,
- K_T : est la constante de Temkin ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- b_T : est la constante d'adsorption de Temkin ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- C_e : est la concentration en phase liquide à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),
- R : est la constante universelle des gaz par mole ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$),
- T : est la température absolue (K).

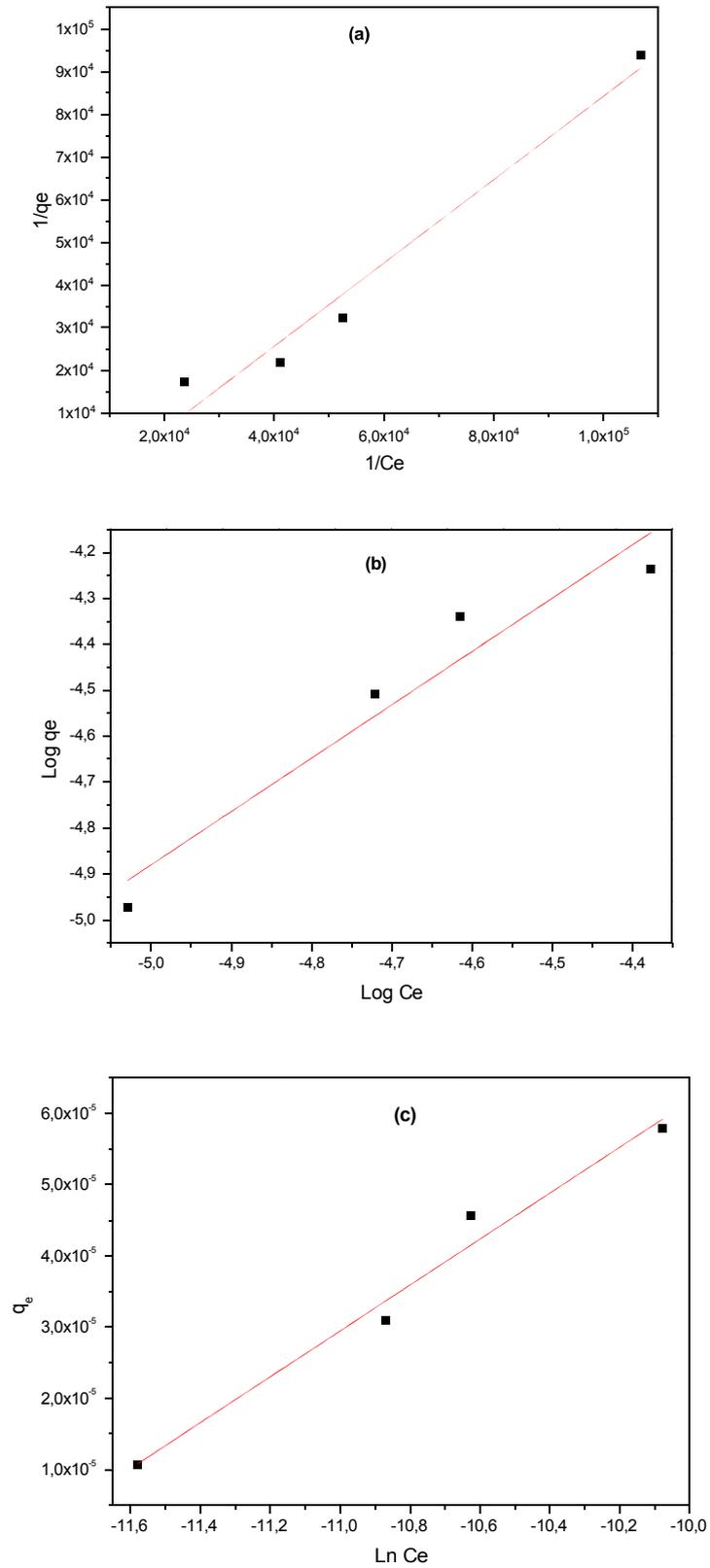


Figure IV.9 : Modèle linéaire pour le MET, (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin
 Conditions : $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\text{FeBA} = 1 \text{ g L}^{-1}$

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption du MET sur FeBA est mieux décrite par le modèle de Temkin comparativement à celui de Langmuir et Freundlich car le coefficient de corrélation R^2 est le plus proche de 1.

Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le **tableau IV.2**

Tableau IV.2 : Paramètres caractérisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Modèle	Equation	paramètres	FeBA
Langmuir	$q_e = \frac{q_m + K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$	q_m (mol g ⁻¹)	-7,4655 x 10 ⁻⁵
		K_L (l mol ⁻¹)	-13721,5672
		R^2	0,95
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$ $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	1/n	1,16071
		K_f	8,371
		R^2	0,90
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	b_T	3,23 x 10 ⁻⁵
		K_T	149032,969
		R^2	0,97

IV.3.3. Etude cinétique d'adsorption

IV.3.3.1. Modèle du pseudo-premier-ordre

Le modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren) se révèle particulièrement approprié pour les concentrations de soluté les plus faibles. Ce modèle est formulé à travers l'équation de Lagergren, qui s'appuie sur la quantité adsorbée. Il constitue la première équation de vitesse élaborée pour décrire la cinétique d'adsorption au sein d'un système liquide/solide. La représentation de ce modèle de pseudo-premier ordre s'exprime par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (IV.11)$$

K_1 étant la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹). Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente - $k_1/2,303$.

Nous avons appliqué le modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du MET sur FeBA. D'après nos résultats, le modèle pseudo 1^{er} ordre n'est pas en bonne adéquation.

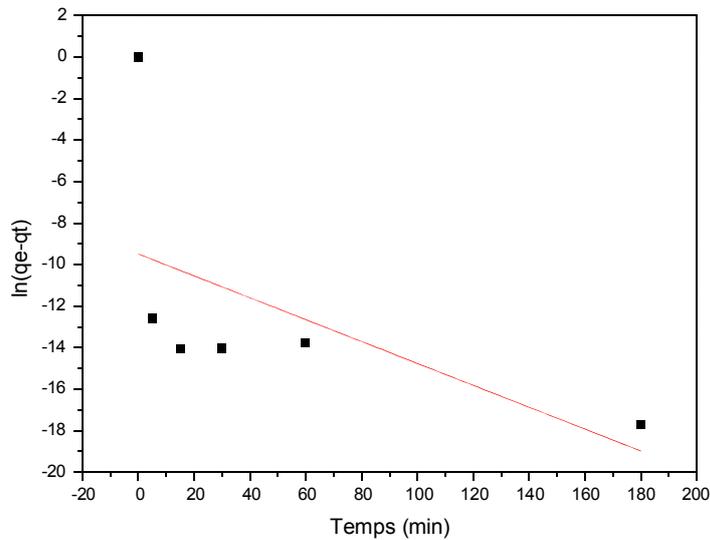


Figure IV.10 : Application du modèle de pseudo 1^{er} à l'adsorption du MET sur FeBA

IV.3.3.2. Modèle du pseudo-second ordre

La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et McKay (1999) peut être exprimé par l'équation (IV.12) :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV.12})$$

- k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{IV.13})$$

h , q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/qt en fonction de t .

L'adsorption du MET suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. La valeur de R^2 tend vers 1. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption. Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption sont en parfait

accord avec les conclusions de l'étude thermodynamique, démontrant ainsi une cohérence remarquable entre les deux approches.

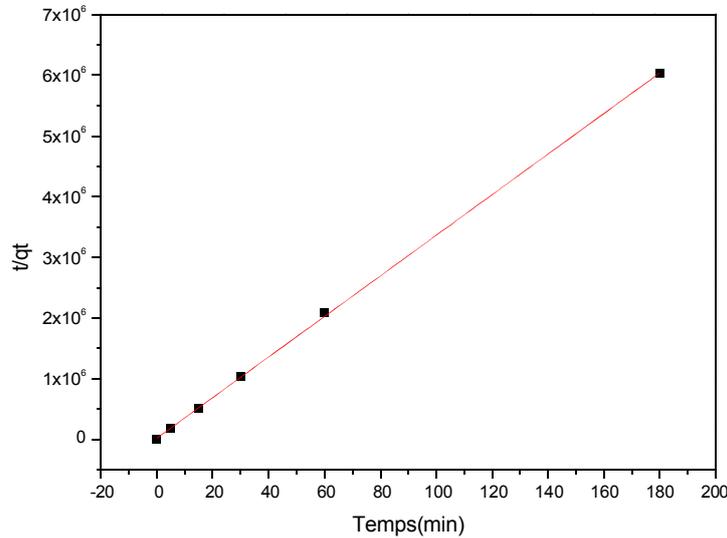


Figure IV.11 : Application du modèle de pseudo 2^{ème} ordre à l'adsorption du MET sur FeBA

Le **tableau IV.3** résume les valeurs des paramètres obtenus en appliquant les modèles de pseudo premier et second ordres.

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques des modèles pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordres.

Modèle	Equation	paramètres	FeBA
1^{er} ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$q_{cal} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$7,602 \times 10^{-5}$
		$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	-0,00029311
		R^2	0,17
2^{ème} ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_{exp} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$2,98 \times 10^{-5}$
		$q_{cal} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$2,992 \times 10^{-5}$
		$K_2 \text{ (g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$3,695 \times 10^{-14}$
		R^2	0,99

IV.4. Conclusion

- Dans ce chapitre nous avons étudié l'adsorption de notre polluant modèle, le MET (PP cationique), sur la bentonite modifiée FeBA. Dans un premier temps, le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur les 3 différentes bentonites (BN, BA et FeBA) a été déterminé.
Le rendement d'adsorption se présente comme suit FeBA > BA > BN. Cette amélioration des rendements peut être expliquée par les modifications induites par l'attaque de l'acide sur les caractéristiques de la bentonite pour la BA, et par l'accroissement significatif de la surface spécifique résultant de l'intercalation du fer (III) qui a permis d'augmenter l'espace interfoliaire créant ainsi de nouveaux sites d'adsorption.
- Dans un second temps, le travail s'est orienté vers la bentonite modifiée FeBA en raison de ses remarquables propriétés d'adsorption et de sa surface spécifique significative.
- L'influence du rapport Adsorbat/Adsorbant sur la capacité d'adsorption de FeBA, montre que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention du MET. En effet, lorsqu'une quantité significative d'adsorbant est présente, elle entraîne la formation d'agrégats de particules, ce qui se traduit par une diminution de la surface d'adsorption totale.
- La quantité adsorbée à l'équilibre du MET est dépendante du pH initial de la solution.
- L'effet de la température sur la sorption du MET a été étudié à quatre températures différentes de 20, 30, 40 et 50 °C. La température optimale retenue est de 30 °C. Les paramètres thermodynamiques pour les processus de sorption ont été calculés. Les résultats ont montré que le processus est endothermique, indiquant une physisorption. De plus, une valeur négative de l'énergie libre standard confirme la spontanéité du processus d'adsorption, avec une diminution du désordre dans le système ($\Delta S^\circ < 0$).
- Les effets des sels de sodium pour une même concentration de ces sels ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) montrent une diminution dans la capacité et la cinétique d'adsorption du MET dans ces conditions.
- Les isothermes d'adsorption permettent de conclure que l'adsorption du MET sur FeBA est mieux décrite par le modèle de Temkin comparativement à celui de Langmuir et Freundlich.
- Sur le plan cinétique, l'absorption du MET sur le FeBA suit un modèle du 2^{ème} ordre. La vitesse d'adsorption semble donc être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe.

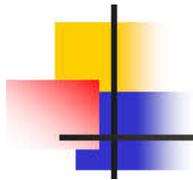
Références bibliographiques

- [1] J. Gao et J. A. Pedersen, « Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 24, p. 9509-9516, 2005.
- [2] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, et H. He, « Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review », *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, p. 239-258, 2016.
- [3] T. De Oliveira *et al.*, « Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions », *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, p. 558-566, 2017.
- [4] R. Guégan, « Organoclay applications and limits in the environment », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 22, n° 2-3, p. 132-141, 2019.
- [5] T. Thiebault, « L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales: Processus et Applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2015 <https://theses.hal.science/tel-01296463/>
- [6] K. Djebbar et A. Ala, « Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux » 2009, PhD thesis, Université Constantine
- [7] N. Bouanimba et R. Zouaghi, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », 2014, PhD thesis, Université Constantine
- [8] M. Auta et B. H. Hameed, « Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue », *Chem. Eng. J.*, vol. 237, p. 352-361, 2014.
- [9] M. Auta et B. H. Hameed, « Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, n° 4, p. 1153-1161, 2013.
- [10] Y. Miyah, M. Idrissi, et F. Zerrouq, « Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite)[Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)] », *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 6, p. 699-712, 2015.

- [11] E. Errais *et al.*, « Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters », *Desalination*, vol. 275, n° 1-3, p. 74-81, 2011.
- [12] K. A. Hernández-Hernández, M. Solache-Ríos, et M. C. Díaz-Nava, « Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an Unmodified and Iron-Modified Bentonite and the Thermodynamic Parameters of the Process », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, n° 5, p. 1562, mai 2013, doi: 10.1007/s11270-013-1562-9.
- [13] M. A. Shaker, « Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid », *Chemosphere*, vol. 111, p. 587-595, 2014.
- [14] R. A. Akboura *et al.*, « Adsorption of anionic dyes from aqueous solution using polyelectrolyte PDAD-PDADMAC-modified-montmorillonite clay », *Desalination Water Treat*, vol. 208, p. 407-422, 2020.
- [15] T. Polubesova, T. Undabeytia, S. Nir, L. Chertkova, H. Van Damme, et F. Annabi-Bergaya, « Adsorption of Sulfometuron and Other Anions on Pillared Clay », *J. Environ. Qual.*, vol. 29, n° 3, p. 948-954, mai 2000, doi: 10.2134/jeq2000.00472425002900030033x.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DU MET



CHAPITRE V : ETUDE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DU MET

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'efficacité photocatalytique des nanocomposites à base de dioxyde de titane et d'argile pontée pour la photodégradation de notre polluant modèle le MET. Des suspensions aqueuses du catalyseur et du MET seront ainsi irradiées principalement avec une lampe polychromatique présentant un maximum d'émission à 365 nm pour une durée de 300 min. Le choix de la lampe a pour objectif de réduire la photolyse directe au minimum et d'approcher le plus possible du spectre solaire qui touche le sol. La quantification de la disparition du substrat sera suivie par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). En premier lieu, des études préliminaires sur le substrat sont effectuées afin d'exclure la contribution de la photolyse directe et l'adsorption sur la dégradation photocatalytique du MET. En second lieu, une étude détaillée sur la dégradation du MET en présence de TiO₂/FeBA a été présentée en mettant le point sur l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation (tels que la masse du catalyseur, la concentration du substrat, le pH initial dans le milieu, l'effet des anions...) ainsi que l'étude mécanistique. Enfin, l'efficacité du processus dans les matrices environnementales réelles sous irradiation UV et solaire sont déterminés ainsi que la minéralisation et la régénération du catalyseur.

V.1. ETUDES PRELIMINAIRES

V.1.1. Photolyse directe

V.1.1.1. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photolyse du MET

Pour mettre en évidence l'efficacité du processus de photodégradation, nous avons vérifié la contribution de la photolyse directe sur la dégradation du MET dans nos conditions expérimentales. A cette fin, une série d'expériences a été réalisée avec différentes sources de lumière et sans catalyseur pour mettre en évidence la capacité du métoprolol à absorber les radiations atteignant le système. Les cinétiques de disparition lors de l'irradiation des solutions aérées du MET (3×10^{-5} M, pH = 6,2) à 254 nm, 365 nm, sous lumière solaire simulée (Suntest) et en lumière solaire sont regroupés dans la **figure V.1a**.

Ces cinétiques montrent que la photolyse directe ne contribue pas dans le processus de disparition du MET à 365 nm et sous rayonnement solaire (20% et 7% respectivement). L'élimination du MET a été de 60 % en utilisant un rayonnement monochromatique à 254 nm et de 45 % en utilisant un Suntest. Un résultat similaire a été rapporté par **Romero et al.** [1]. Ce phénomène peut être justifié par l'analyse du spectre d'absorption du MET (**Figure V.1b**).

Étant donné que les pics principaux du MET se situent à 222 nm et 274 nm, le rayonnement UV-C recouvre une plage beaucoup plus large que la lampe Xenon dans la région d'absorption du MET. C'est pourquoi la photolyse du MET s'effectue de manière plus rapide avec le rayonnement UV-C.

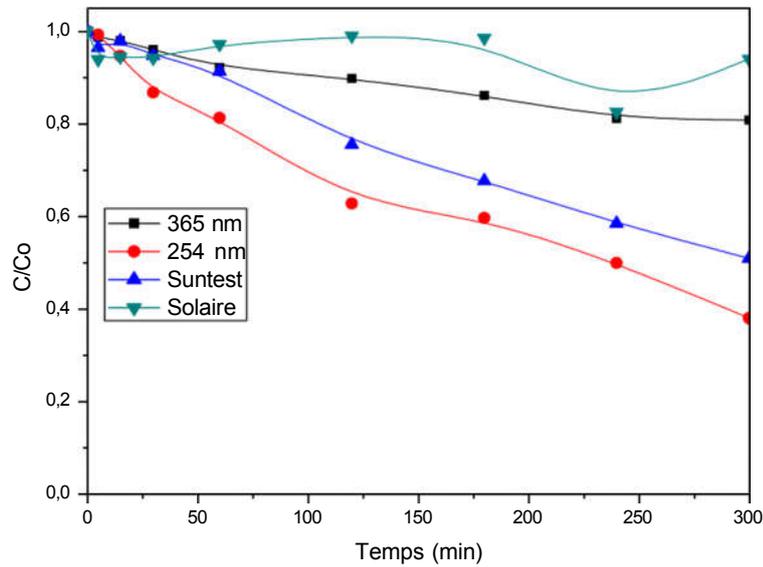


Figure V.1a : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de disparition du MET (3×10^{-5} M, pH = 6,2) par photolyse

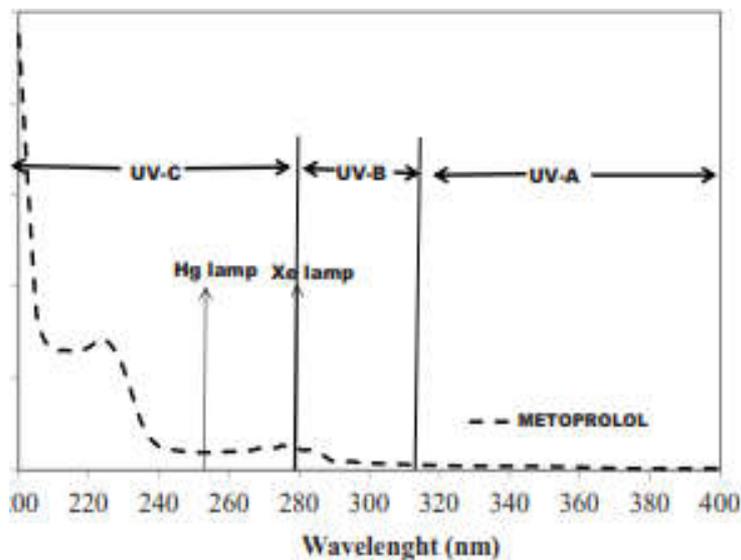


Figure V.1b: Recouvrement du spectre d'absorption du MET par diverses sources lumineuses [1]

V.1.1.2. Influence du pH sur la photolyse du MET à 365 nm

L'effet du pH sur la cinétique de dégradation du MET (3×10^{-5} M) lors de l'irradiation à 365 nm a été étudié à différents pH (2,4 ; 8,7 et 11). Les résultats obtenus ont montré un faible changement dans les cinétiques de disparition du MET en fonction des trois pH étudiés. On peut conclure que le pH n'a pas d'influence considérable sur la photolyse à 365 nm.

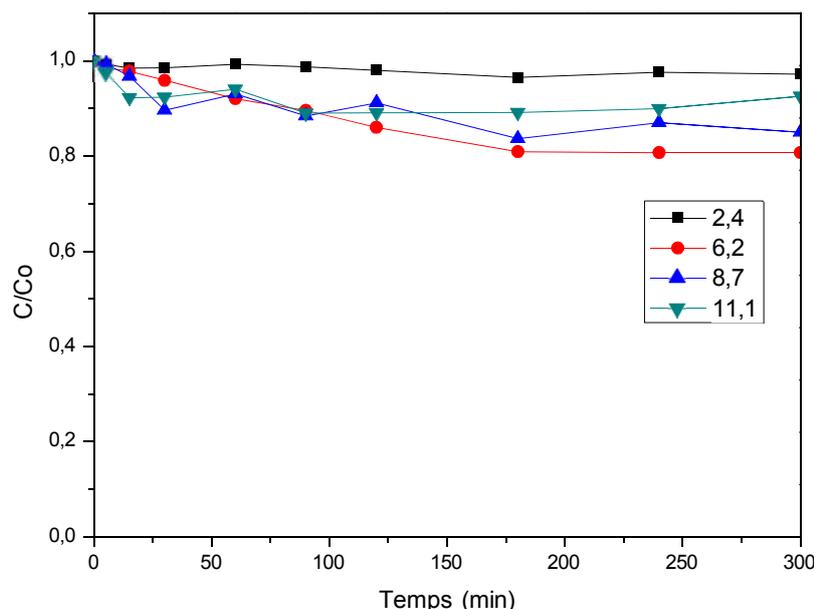


Figure V.2 : Influence du pH sur la photolyse du MET (3×10^{-5} M) à 365 nm

V.1.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la modification apportée par les NPs de TiO_2 sur les propriétés d'adsorption de la bentonite, la variation de l'adsorption du MET (3×10^{-5} M) a été étudiée en présence de différentes suspensions TiO_2 , TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA avec 1 g L^{-1} de charge. L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption du substrat sur les catalyseurs.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.3. Les analyses de caractérisation par DRX, MEB et EDS ont révélé que la surface des nanocomposites est revêtue de nanoparticules de TiO_2 . Par conséquent, il n'est pas étonnant que les trois nanocomposites présentent un comportement similaire au TiO_2 , entraînant ainsi une diminution de la capacité d'adsorption du MET pour les trois catalyseurs, à savoir TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA , par rapport aux

échantillons argileux (BN, BA, FeBA) (voir **figure IV.1**). Par conséquent, des taux d'adsorption faibles ont été obtenus, atteignant environ 10,31 %, 5,48 % et 10,83 % respectivement pour TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA après 3 heures de contact. Ainsi, dans toutes les expériences impliquant les nanocomposites, les suspensions ont été laissées une période de 30 minutes dans l'obscurité avant de procéder à l'irradiation.

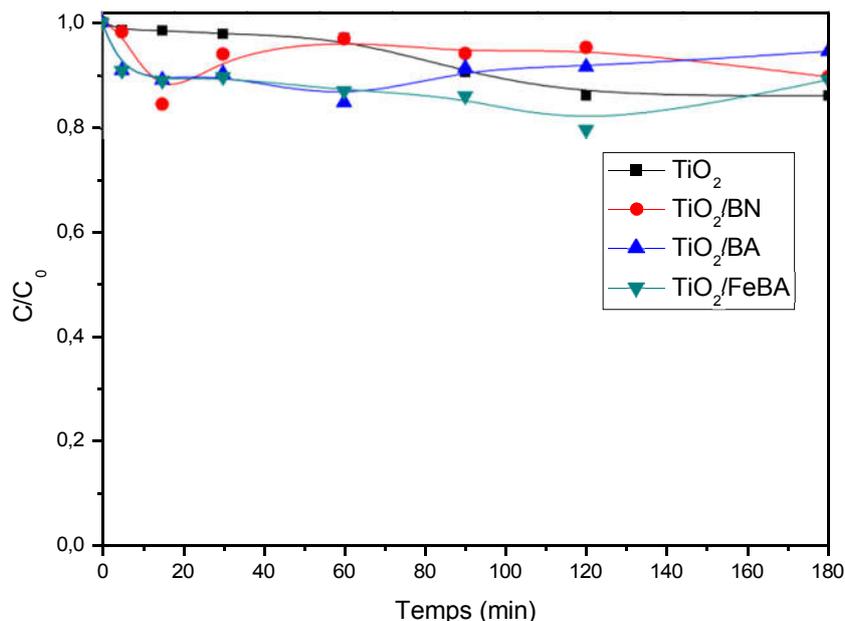


Figure V.3 : Cinétiques d'adsorption du MET en présence des catalyseurs synthétisés
(1 g L⁻¹), [MET]= 3×10⁻⁵ M

V.2. PHOTODEGRADATION DU MET PAR TiO₂/FeBA

V.2.1. Dégradation photocatalytique du MET à 365 nm

L'efficacité photocatalytique des différents matériaux synthétisés (TiO₂, TiO₂/BN, TiO₂/BA et TiO₂/FeBA) a été évaluée en mesurant la dégradation du MET pendant 300 minutes, en présence de 1 g L⁻¹ des photocatalyseurs synthétisés sous lumière UV. Les résultats révèlent qu'en l'absence de photocatalyseur (MET/UV), aucune dégradation notable du MET n'a été relevée. Le faible niveau d'énergie à 365 nm n'a pas permis la dégradation du produit pharmaceutique, confirmant ainsi que le rayonnement UV-A n'est pas efficace pour traiter la dégradation du tartrate de métoprolol.

Le pourcentage de dégradation du MET a été calculé par l'équation suivante :

$$\text{Dégradation (\%)} = 1 - C_t/C_0 \quad (\text{V.1})$$

Où C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale et la concentration du substrat au temps t (min). Les résultats obtenus sont rassemblés dans la **figure V.4**.

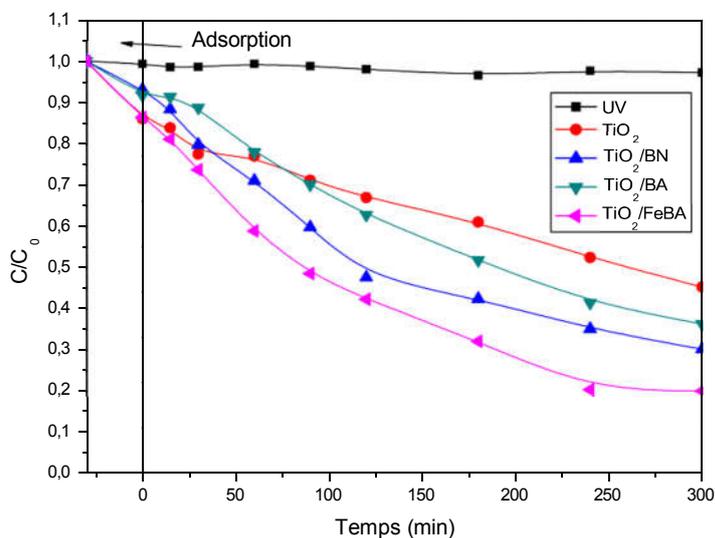


Figure V.4 : Photolyse et photodégradation de MET en présence des catalyseurs (1 g L^{-1}) sous irradiation à 365 nm , $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$, $T = 20^\circ\text{C}$

La disparition du MET a montré que par rapport au TiO_2 pur (55%), la photoactivité est augmentée pour tous les échantillons modifiés. La meilleure photoactivité, **80%** de dégradation de MET après 300 min d'irradiation UV, a été enregistré pour le **TiO_2/FeBA** suivi par le TiO_2/BN et le TiO_2/BA (70% et 64% respectivement). La dispersion de nanoparticules de TiO_2 sur les surfaces de l'argile bentonite améliore son activité photocatalytique en fournissant plus de sites de surface actifs et en réduisant l'agglomération des particules [2]. Cette amélioration peut être obtenue par deux mécanismes : (i) la capacité d'adsorption de la bentonite peut contribuer à l'adsorption des molécules de MET et de ses sous-produits. Comme il est connu, les molécules adsorbées ont une priorité naturellement plus élevée pour réagir avec les radicaux hydroxyle que les molécules dans la solution. (ii) Les molécules de MET sont en contact direct avec les particules de TiO_2 , ce qui induit leur dégradation photocatalytique. D'autre part, **Kun et al.** ont rapporté que le champ de force entre la bentonite et les particules de TiO_2 immobilisées à sa surface inhibe la recombinaison des paires électron-trou, ce qui améliore ses propriétés photocatalytiques [3].

V.2.2. Effet de la charge du catalyseur

En photocatalyse, la concentration optimale du catalyseur se réfère au niveau idéal de concentration du catalyseur dans le système réactionnel. C'est la quantité de catalyseur qui maximise l'efficacité de la réaction photocatalytique, en favorisant la formation des espèces réactives tout en évitant les effets néfastes de la surcharge de catalyseur. L'effet de la charge du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du MET a été étudié en utilisant différentes quantités de catalyseur ($0,5 \text{ g L}^{-1}$, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ et $1,5 \text{ g L}^{-1}$) avec une concentration de MET maintenue à $3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Le taux de dégradation avec TiO_2/FeBA est illustré dans la **figure V.5**. Le pourcentage d'élimination du MET était de 68,5%, 80%, et 77% pour 0,5, 1,0 et 1,5 g L^{-1} respectivement. La dégradation du MET a augmenté avec l'augmentation de la dose du photocatalyseur jusqu'à 1 g L^{-1} .

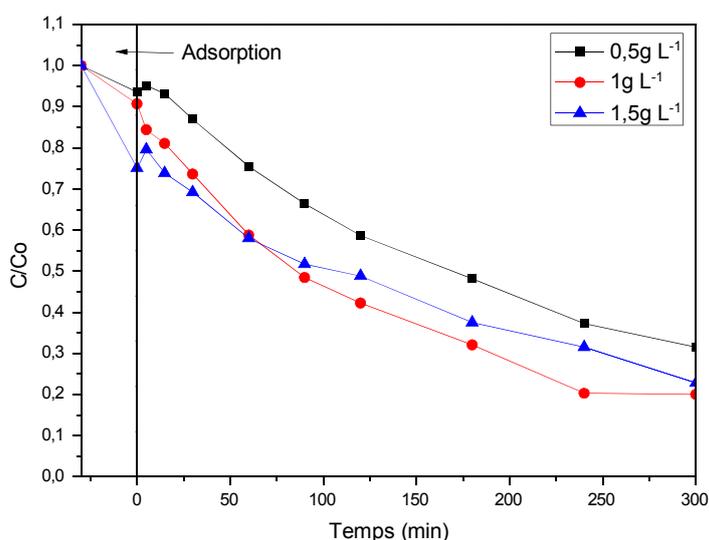


Figure V.5 : Effet de la concentration de TiO_2/FeBA sur la photodégradation du MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$) à 365 nm

De nombreux auteurs ont étudié la vitesse de réaction en fonction de la charge de catalyseur dans le processus d'oxydation photocatalytique [4]. À des niveaux de charge inférieurs, tels que $0,5 \text{ g L}^{-1}$, en raison de la quantité limitée de catalyseur, la capacité d'absorption de la lumière par le catalyseur devient le facteur déterminant pour l'ampleur de la réaction, et une augmentation de la charge du catalyseur améliore considérablement les performances du processus [5].

D'autre part, lorsque la quantité de catalyseur est élevée, l'opacité, la turbidité de la suspension et la diffusion de la lumière par les particules de catalyseur augmentent. Cela tend à diminuer le passage de l'irradiation à travers l'échantillon [6].

V.2.3. Influence de la concentration initiale du MET

Étudier l'effet de la concentration du polluant en photocatalyse est essentiel pour optimiser la réaction, déterminer la cinétique de réaction et évaluer la capacité du catalyseur à dégrader efficacement le polluant sur une plage de concentrations. Les expériences photocatalytiques ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale en MET (10^{-5} M, 3×10^{-5} M, 5×10^{-5} M) avec 1 g L^{-1} de TiO_2/FeBA . La **figure V.6** montre que l'augmentation de la concentration initiale de MET diminue le taux de dégradation photocatalytique. Les pourcentages de dégradation totale du MET étaient de 86,2 %, 80 % et 68,7 % (pour 10^{-5} M, 3×10^{-5} M, 5×10^{-5} M respectivement). L'adsorption de molécules organiques sur la surface du catalyseur a un impact sur la réaction car l'une des phases primaires du processus de dégradation se produit à la surface du catalyseur. Cela signifie que tous les sites catalytiques disponibles sont occupés à une concentration initiale élevée [7].

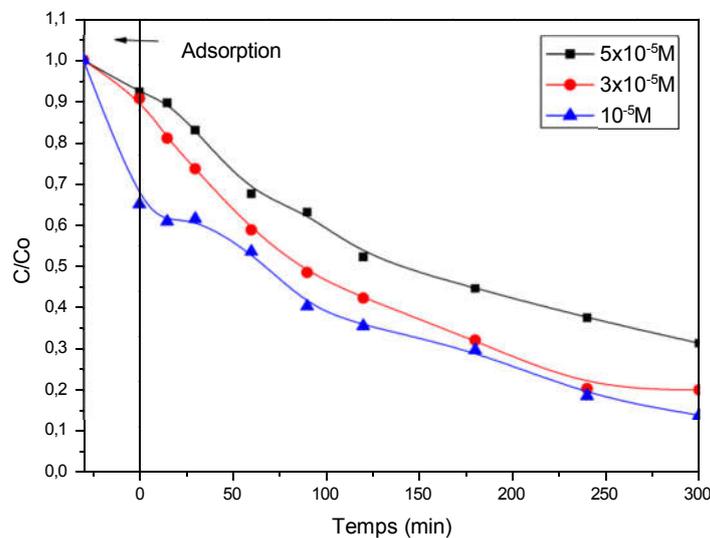


Figure V.6 : Effet de la concentration initiale de la dégradation du MET sous irradiation UV en présence de TiO_2/FeBA (1 g. L^{-1})

Les cinétiques de réactions sont de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) ont été calculées à partir des données expérimentales de la durée totale du traitement et sont présentées dans le **tableau V.1**. Il a été clairement démontré que la constante cinétique

diminue à mesure que la concentration initiale en MET augmente, ceci est dû à la compétition entre le MET et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

Tableau V.1 : valeurs de la constante de vitesse pour les différentes concentrations de MET.

[MET]	10^{-5} M	3×10^{-5} M	5×10^{-5} M
$k_{app} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	5,5	5,3	3,7
R ²	0,977	0,979	0,983

V.2.4. Influence de la valeur initiale du pH

Dans les réactions photocatalytiques, le pH est un paramètre important qui peut affecter la charge sur la surface du catalyseur ainsi que les espèces présentes dans les composés à oxyder. L'effet du pH initial de la solution sur l'élimination du MET a été étudié dans une plage de 2 à 11. La **figure V.7** montre une forte dépendance du pH de la solution sur les systèmes hétérogènes. Des valeurs de pH neutres et alcalines jusqu'à un pH inférieur au pKa ont été trouvées avoir un effet positif sur la dégradation photocatalytique des molécules de MET. Nous avons noté des taux de dégradation de 80 %, 100 % et 100 % pour le MET à pH = 6,0 (pH libre), pH = 8,0 et pH = 9,0 respectivement. L'effet du pH sur la dégradation est une question complexe liée aux effets électrostatiques entre la surface du catalyseur et les molécules du polluant, et d'autre part, elle est liée au taux de formation des espèces réactives dans le milieu réactionnel [8]. La molécule est caractérisée par un pKa de 9,7, entraînant un état de protonation des groupements fonctionnels qui rend le composé cationique à des valeurs de pH inférieures au pKa et neutre à des valeurs de pH supérieures au pKa [9]. Le point de charge nulle de TiO₂/FeBA a été déterminé à 6,1, conduisant à trois situations qui doivent être discutées. Dans la plage 6,1 < pH < 9,7, il y a une attraction électrostatique entre la surface du catalyseur chargée négativement et la forme protonée du MET, ce qui explique une plus grande efficacité de dégradation dans la plage de pH mentionnée. Cependant, à pH < 6,1, la répulsion électrostatique entre la surface chargée positivement du catalyseur et le substrat diminue l'efficacité de dégradation (18 % de dégradation du MET à pH 2). À un pH de 11, le catalyseur est chargé négativement, ce qui conduit à une diminution de l'efficacité de dégradation (60 % de dégradation du MET)[10]. Par conséquent, l'effet électrostatique induirait une répulsion entre la surface du catalyseur et la forme déprotonée du MET, ce qui entraînerait une diminution de la dégradation de la MET.

Un phénomène comparable à pH basique a été rapporté dans une étude menée par **Ye et al.**[11], et le même effet du pH a également été observé dans l'étude menée par **Romero et al.** [12] où l'impact du pH sur la dégradation photocatalytique du MET a été étudié en utilisant respectivement des réseaux de nanotubes de TiO₂ (TNs) en suspension et du TiO₂ Degussa P-25.

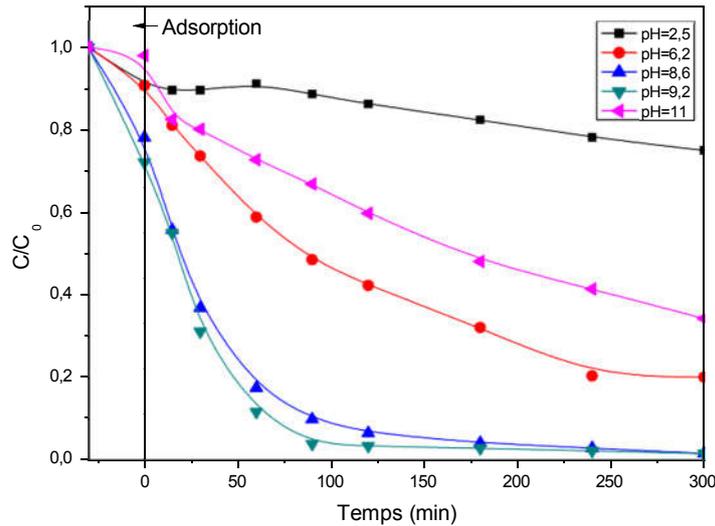


Figure V.7 : Influence du pH initial sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{M}$, 1 g L^{-1})

V.2.5. Effet des ions inorganiques

Les analyses physico-chimiques des eaux usées et des eaux naturelles montrent souvent la présence d'ions chlorure, sulfate et carbonate, avec des niveaux dépendant de la nature de l'effluent. Ces ions peuvent influencer la cinétique de dégradation des composés organiques [13]. La photodégradation du MET a été réalisée en présence de sels de sodium afin d'étudier les effets de ces anions inorganiques dans notre système, en maintenant les autres paramètres constants : MET/TiO₂/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{M}$, 1 g L^{-1}). Les concentrations des sels de sodium ont varié de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ à $5 \times 10^{-2} \text{M}$. Les résultats obtenus ainsi que les concentrations des anions inorganiques sont récapitulés dans le **Tableau V. 2**. La dégradation photocatalytique du MET peut être expliquée par une cinétique de pseudo-premier ordre en présence des trois sels inorganiques.

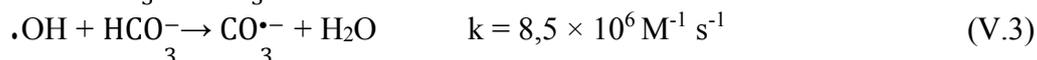
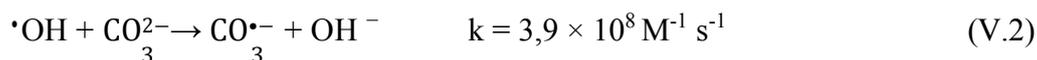
Tableau V.2 : Les constantes de vitesse (k) et le pourcentage de dégradation pour le MET à différentes concentrations d'anions inorganiques.

Concentration (M)	Na ₂ CO ₃			NaCl			Na ₂ SO ₄		
	5×10 ⁻³	10 ⁻²	5×10 ⁻²	5×10 ⁻³	10 ⁻²	5×10 ⁻²	5×10 ⁻³	10 ⁻²	5×10 ⁻²
% dégradation	86,6	84,9	89,2	68,2	71,4	79,1	77,9	84,2	77,4
k×10 ⁻³ (min ⁻¹)	6	5,8	6	3,5	3,7	4,2	4	5	4
R ²	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,94	0,99	0,98	0,98

V.2.5.1. Effet des ions carbonates et bicarbonates

La transformation des ions carbonates et des ions bicarbonates dépend du pH. Par conséquent, il est essentiel, avant d'examiner leurs impacts sur l'activité catalytique des catalyseurs, de définir leurs formes existantes [14]. L'ajout de Na₂CO₃ avec différentes concentrations (5×10⁻³ M, 10⁻² M et 5×10⁻² M) a augmenté le pH initial de 6,2 (sans carbonate) à 9,7, 10,3 et 11,3 respectivement. La **figure V.8a** a montré que les espèces prédominantes sont HCO₃⁻ à pH=9,7, CO₃²⁻ à pH=11,3 et à pH=10,3, à la fois les ions bicarbonate et carbonate sont présents en quantité égale. Pour minimiser l'impact du pH, l'élimination du MET dans le système UV/TiO₂/FeBA à pH 10,3 et 11,3 a été réalisée comme contrôles.

Plusieurs études ont constamment montré que les ions carbonate et bicarbonate ont des effets inhibiteurs sur la dégradation de divers composés organiques [15-17], principalement en raison de leur capacité exceptionnelle à neutraliser les radicaux hydroxyles (Éq. V.2, V.3). Cependant, les résultats de l'étude actuelle sont divergents, car un effet inhibiteur très faible a été observé à des concentrations de carbonate de 5×10⁻³ M et 10⁻² M. De manière inattendue, une tendance opposée a été constatée, où une augmentation de la concentration de carbonate (5×10⁻² M, pH = 11,3) a même entraîné un effet promoteur, comme illustré dans la **figure V.8b**.



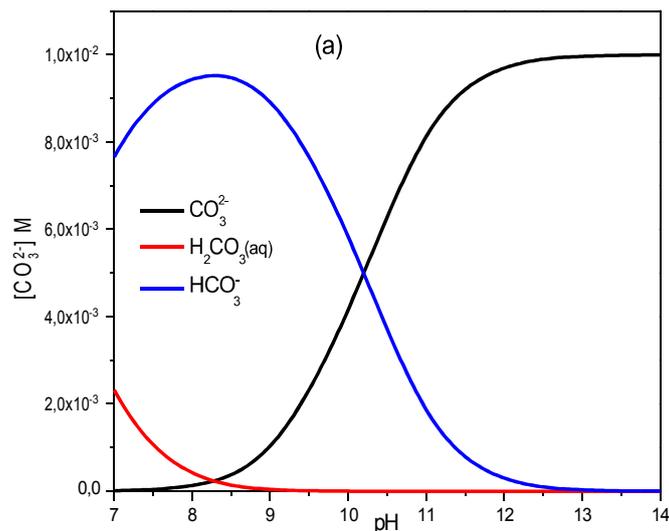


Figure V.8a : Spéciation des ions carbonate et bicarbonate en fonction du pH.

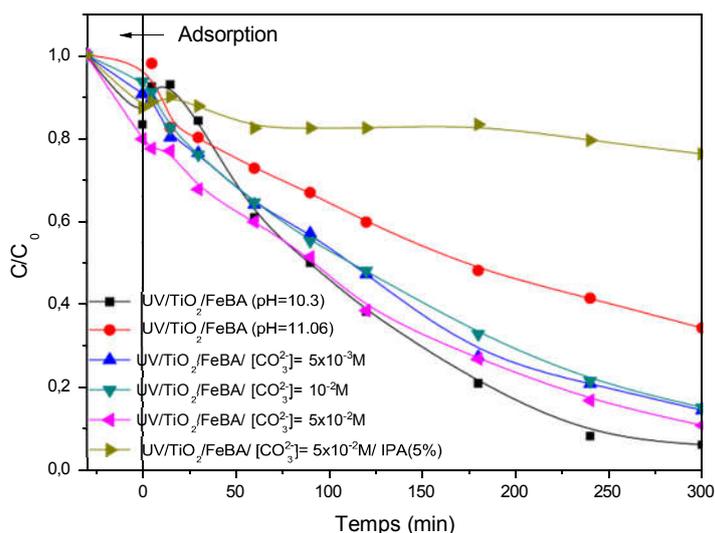


Figure V.8b : Effet des ions carbonates et bicarbonates sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA (3×10^{-5} M, 1 g L^{-1})

Dans l'étude conduite par Song et al. [18], ils ont exploré les constantes de vitesse absolues de trois bêta-bloquants (aténolol, métoprolol et propranolol) réagissant avec deux radicaux principaux du processus d'oxydation avancée (POA) : le radical hydroxyle ($\bullet OH$) et l'électron hydraté (e^-_{aq}). La constante de vitesse rapportée pour la réaction entre le tartrate de métoprolol et les radicaux $\bullet OH$ a été établie à $8,39 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La réaction des radicaux $\bullet OH$ avec les ions carbonate et bicarbonate dans ce cas peut être considérée comme négligeable en raison de sa constante de réaction inférieure (Éqs V.2, V.3) à celle du MET. Cette disparité dans les

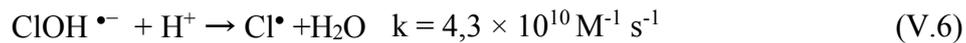
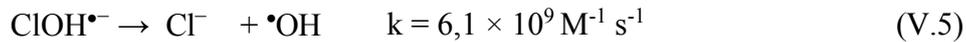
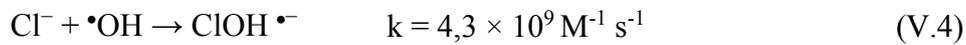
constantes de vitesse contribue à expliquer le comportement de dégradation observé en présence d'ions carbonate et bicarbonate.

Pour approfondir l'étude du rôle des radicaux hydroxyle dans la dégradation du MET, de l'isopropanol a été utilisé comme agent piègeur des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans le système UV/TiO₂/FeBA/CO₃²⁻ ([CO₃²⁻] = 5×10⁻² M) [19]. Les résultats ont indiqué une inhibition de la dégradation du MET sous irradiation UV, suggérant que les $\bullet\text{OH}$ sont responsables de la dégradation du MET.

V.2.5.2. Effet des ions chlorure

La **figure V.9** montre la dégradation du MET en présence d'ions chlorure à différentes concentrations (5×10⁻³ M, 10⁻² M et 5×10⁻² M).

Les résultats de nos expériences montrent une légère inhibition dans la dégradation du MET. L'inhibition observée est due aux concentrations élevées d'ions chlorure et à leur adsorption à la surface du catalyseur. L'effet des ions chlorure sur les espèces réactives produites pendant les POAs est expliqué par les réactions qui suivent. Dans des conditions neutres, le chlorure peut transformer les radicaux hydroxyle pour produire ClOH \bullet^- (Eq. V.4) qui peut être rapidement converti en radicaux hydroxyle et ions chlorure (Éq. V.5) [20]. Comme la constante de vitesse de la décomposition de ClOH \bullet^- est plus élevée que la vitesse de réaction du chlorure avec les radicaux hydroxyle en conditions acides, les radicaux ClOH \bullet^- peuvent réagir avec l'hydrogène pour former des radicaux Cl \bullet (Éq. V.6). Dans ce cas, un effet inhibiteur sur la dégradation des polluants organiques est observé lors de l'ajout d'ions chlorure, car Cl \bullet (E=2,4 V) est moins réactif que $\bullet\text{OH}$ (E=2,8 V).



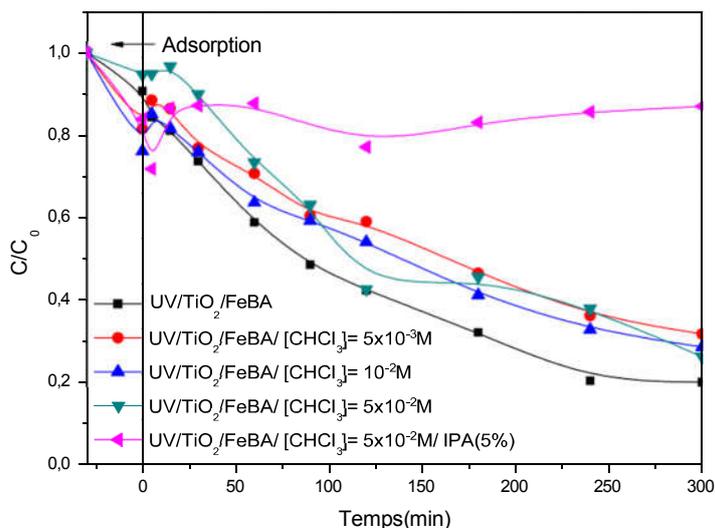


Figure V.9 : Effet des ions chlorures sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA (3×10^{-5} M, 1 g L^{-1})

En comparant les constantes de vitesse de réaction de (MET, $\bullet\text{OH}$) et (Cl^- , $\bullet\text{OH}$), nous pouvons conclure que les réactions qui prédominent sont celles impliquant les radicaux $\bullet\text{OH}$ avec le MET et l'équation (V.5). Cela suggère que les radicaux hydroxyles sont responsables de la dégradation du MET après l'irradiation, ce qui a été confirmé par l'ajout de l'isopropanol en tant que piège à radicaux $\bullet\text{OH}$ (**Figure V.9**).

V.2.5.3. Effet des ions sulfates

La **figure V.10** montre la diminution de l'adsorption du MET en présence d'anions sulfate, ce qui peut être attribué à leur adsorption sur la surface active du catalyseur [19]. Cet effet est particulièrement significatif pour une concentration de sulfate de 5×10^{-2} M. Les ions sulfate adhèrent fortement à la surface du TiO₂ et entrent en compétition avec le substrat pour les sites d'adsorption, conduisant à une inhibition [19]. Après irradiation, de manière similaire aux ions chlorure et aux ions carbonate et bicarbonate, une faible diminution est notée en présence des différentes concentrations en sulfates (5×10^{-3} M, 10^{-2} M et 5×10^{-2} M). La constante de vitesse de réaction de (SO_4^{2-} , $\bullet\text{OH}$) est plus faible que la constante de vitesse de réaction de (MET, $\bullet\text{OH}$). Ainsi, la réaction dominante est celle impliquant les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) avec le MET. Cela a également été confirmé par l'ajout du 2-propanol dans le système UV/TiO₂/FeBA/ SO_4^{2-} en tant que piège à radicaux $\bullet\text{OH}$, où une inhibition complète a été enregistrée.

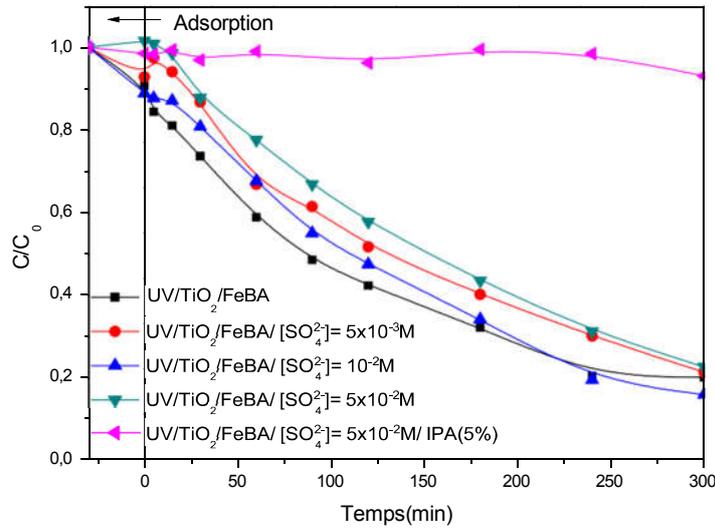


Figure V.10 : Effet des ions sulfates sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA (3x10⁻⁵ M, 1 g L⁻¹)

La diminution de la dégradation en présence des anions inorganiques peut être expliquée comme suit. Bien que, la constante de vitesse de la réaction entre le MET et $\bullet\text{OH}$ ($k(\text{MET}, \bullet\text{OH}) = 8,39 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) soit plus élevée que celle de CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- avec $\bullet\text{OH}$, la concentration plus élevée d'anions inorganiques dans les solutions par rapport au MET les amène également à concurrencer le MET dans la réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ générés. Cela entraîne ainsi une légère diminution de la dégradation du MET.

En somme, les résultats ci-dessus montrent que la présence des trois principaux ions inorganiques dans l'eau n'a pas eu d'impact négatif sur la dégradation photocatalytique du MET en présence du système UV/TiO₂/FeBA.

V.2.6. Effet de la longueur d'onde d'irradiation

Il est largement accepté que le processus photocatalytique dépend fortement de la source d'irradiation, que ce soit en ce qui concerne le flux de photons ou la nature de l'irradiation, qu'elle soit naturelle ou simulée. Afin de tester l'efficacité de l'élimination du MET de l'eau, on a soumis le système MET/TiO₂/FeBA (3x10⁻⁵M, 1g L⁻¹) à différentes sources lumineuses : artificielles (lumière UV, lumière solaire simulée (suntest)) et naturelle (soleil).

Dans les régions à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de l'Algérie, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement photochimique de la pollution organique dans l'eau

représente un avantage significatif. L'utilisation de matériaux ayant une capacité d'absorption plus importante dans le domaine du visible permettra de mieux exploiter la lumière solaire et de réduire le coût énergétique du traitement. Cette application offre une réelle perspective de développement durable en exploitant le soleil comme source d'énergie renouvelable et propre, ce qui pourrait également contribuer à la réduction des coûts associés aux traitements photochimiques. Les expériences sous irradiation solaire ont été réalisées en juin avec une température de 40°C et un flux photonique de 1,669 mW.cm⁻². Les réacteurs cylindriques en Pyrex sont positionnés verticalement. Un SUNTEST CPS+ (ATLAS), émettant entre 290 et 800 nm à servit de simulateur de rayonnement solaire.

Il apparaît clairement sur la **figure V.11** que la dégradation du MET est meilleure en présence de radiations solaires et visibles qu'avec la lumière UV. En évoquant la comparaison de la dégradation améliorée du MET sous irradiation solaire par rapport à l'UV, la bande interdite étroite observée dans TiO₂/FeBA (E_g=2,8 eV), comme précédemment constaté, a joué un rôle déterminant dans l'activité photocatalytique exceptionnelle en capturant de manière efficace les photons dans le spectre visible. Le décalage vers des longueurs d'onde plus longues dans l'absorption de la bande interdite, connu sous le nom de redshift, est attribué aux transitions de transfert de charge se produisant entre les électrons d de Fe³⁺ à la surface de la bentonite et, soit la bande de conduction (B_C) soit la bande de valence (B_V) de TiO₂ [21].

De plus, la présence d'ions de fer induit des changements dans la concentration d'équilibre des porteurs de charge en agissant comme des pièges pour les électrons ou les trous, amplifiant ainsi le taux de dégradation [22]. Notamment, l'irradiation solaire présente un taux de dégradation significativement accru par rapport à la lumière visible et UV. Les cinétiques suggèrent que le spectre plus large de la lumière solaire permet de favoriser un processus de dégradation plus efficace, pouvant être attribuable à des effets synergiques résultant d'une gamme diversifiée de longueurs d'onde.

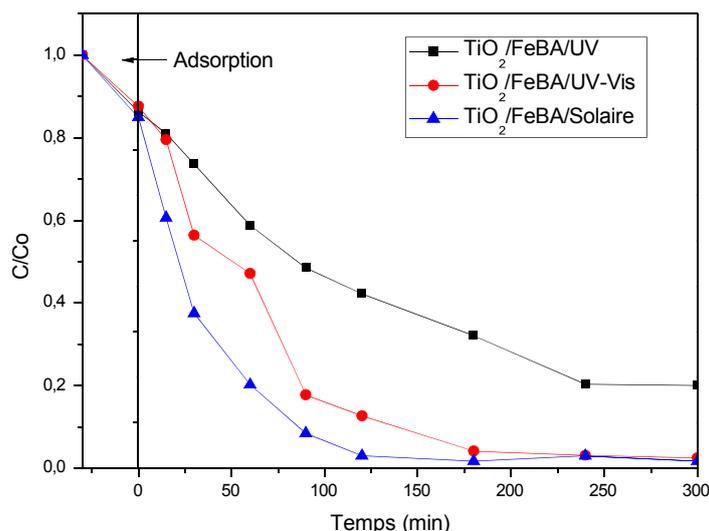


Figure V.11 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du MET

MET/TiO₂/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{M}$, 1g L^{-1} , pH=6,2)

Le **tableau V.3** regroupe les valeurs des paramètres cinétiques (k , et R^2) relatives aux données expérimentales obtenues pour les trois expériences au bout de 300 min.

Tableau V.3 : Taux de dégradation, constante de vitesse et coefficient de corrélation du MET.

Expériences	Irradiation UV	Suntest	Irradiation solaire
Taux d'abattement(%)	80	100	100
k (min^{-1})	0,005	0,012	0,016
R^2	0,98	0,96	0,98

V.2.7. Effet de la température de calcination

La température de calcination peut influencer la structure cristalline, la surface spécifique, la porosité et la distribution des sites actifs sur le matériau photocatalytique. Ainsi, comprendre comment ces paramètres sont affectés par la température de calcination permet d'optimiser les performances photocatalytiques du matériau. Afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du nanocomposite TiO₂/FeBA, ce dernier a été calciné à différentes température (entre 300 et 800 °C). Les expériences pour mesurer l'activité photocatalytique des différents échantillons ont été menées dans nos conditions expérimentales MET/TiO₂/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{M}$, 1g L^{-1} , pH=6.2)

La **figure V.12a** montre les résultats obtenus. Il est remarquable que lorsque la température de calcination augmente de 300 à 500 °C, une amélioration significative de la dégradation du MET est observée, avec un maximum à 400°C. Au-delà de 600°C, l'activité photocatalytique diminue considérablement.

L'amélioration de l'activité photocatalytique peut être attribuée à une amélioration de la cristallinité de l'anatase à une température de calcination de 400 °C. La cristallisation réussie de l'anatase a réduit le taux de recombinaison des électrons et des trous photo-générés en raison d'une diminution du nombre de défauts [3]. La **figure V.12b** montrant les spectres Raman des différents échantillons calcinés laisse voir le pic caractéristique de l'anatase à 144 cm⁻¹ dans les échantillons calcinés à 300 et 400 °C. L'intensité de ce pic est plus prononcée pour l'échantillon à 400°C, suggérant une cristallinité supérieure par rapport à celui calciné à 300 °C. Pour les échantillons calcinés à 600, 700 et 800 °C, le taux de dégradation du MET a diminué considérablement en raison d'une concentration plus faible d'anatase qui se transforme en rutile et d'une surface spécifique (S_{BET}) plus petite.

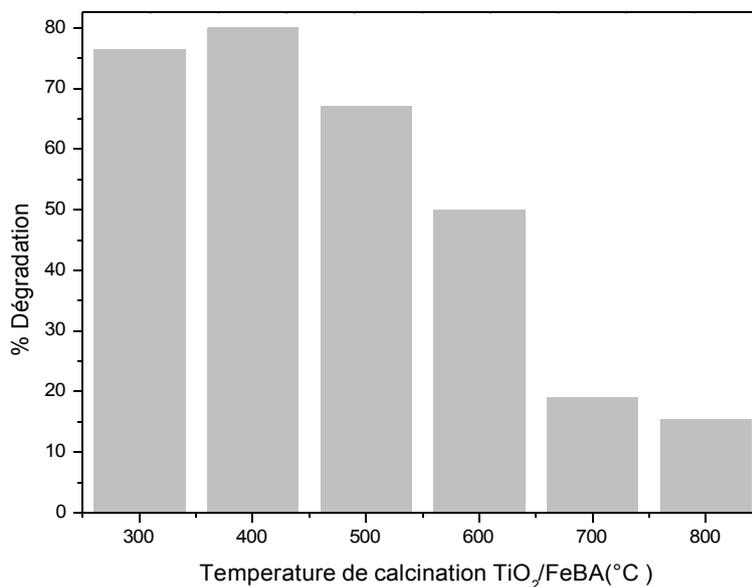


Figure V.12a : Rendement de l'activité photocatalytique des échantillons calcinés à différentes températures dans le système MET/TiO₂/FeBA (3×10^{-5} M, 1 g L^{-1} , pH=6,2)

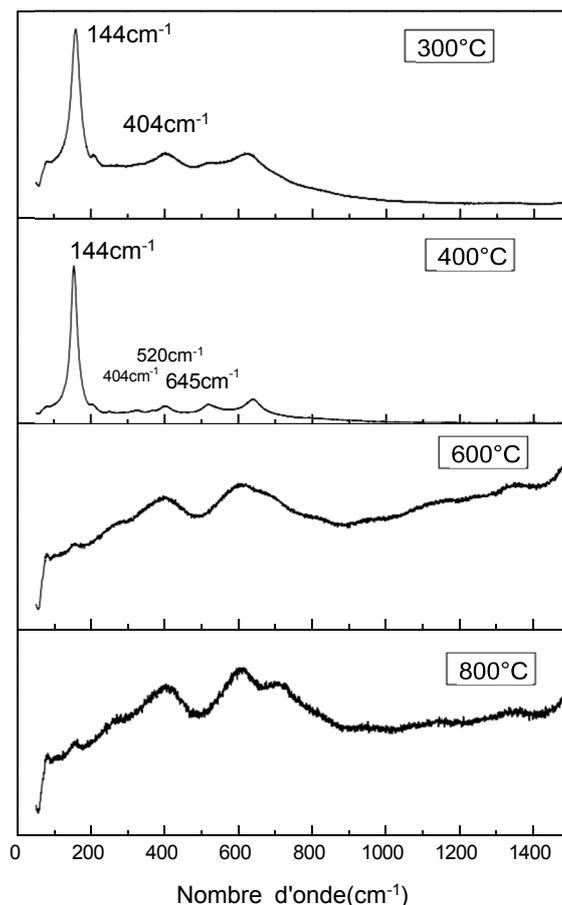


Figure V.12b : Spectre Raman des échantillons calcinés à différentes températures

V.3. ETUDE MECANISTIQUE

Le but de l'étude mécanistique dans l'étude de la dégradation des polluants organiques par photocatalyse est de comprendre en détail les étapes et les mécanismes impliqués dans le processus de dégradation catalysé par la lumière. Cela comprend l'identification des réactions chimiques qui se produisent sur la surface du photocatalyseur, les espèces réactives générées lors de l'interaction de la lumière avec le matériau photocatalytique, ainsi que les voies de dégradation des polluants organiques.

V.3.1. Implication des espèces réactives oxydantes

Pour mettre en évidence l'implication des espèces réactives de l'oxygène (ROS) produites dans le processus photocatalytique, trois agents piègeurs de radicaux ont été utilisés : l'isopropanol (IPA), le chloroforme (CHCl_3) et la triéthanolamine (TEA).

V.3.1.1. Implication des radicaux Hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)

L'isopropanol (IPA), connu pour être un bon piègeur de radicaux hydroxyle, a été utilisé afin d'évaluer l'implication des $\bullet\text{OH}$ dans la dégradation du MET ($k(\text{IPA}, \bullet\text{OH}) = 1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [23]. L'étude photocatalytique a été réalisée dans le système MET/ TiO_2 / FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}) en présence d'isopropanol à 5 % (v/v).

La **figure V.13** montre une diminution notable de la dégradation du MET après l'équilibre d'adsorption de 80 % à 14 % après 300 minutes sous irradiation UV. Ces résultats indiquent que les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) sont les principales espèces responsables de l'élimination du substrat.

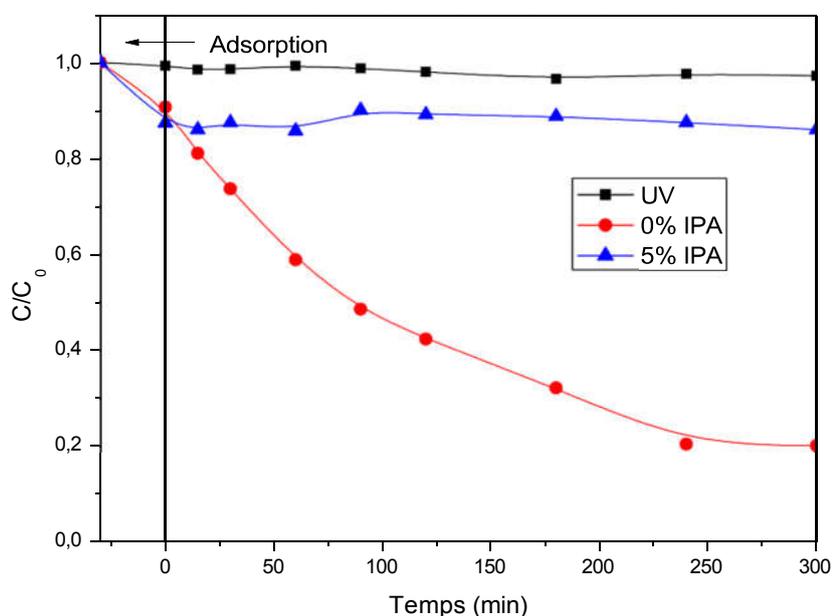


Figure V.13 : Effet de l'isopropanol sur la photodégradation du MET dans le système MET/ TiO_2 / FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1})

V.3.1.2. Implication des radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet$)

Le chloroforme (CHCl_3) a été utilisé comme agent piègeur des radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet$) dans le système TiO_2 / FeBA / CHCl_3 ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1} , $5 \times 10^{-3} \text{ M}$). Le chloroforme réagit fortement avec ces radicaux $\text{O}_2\bullet$ ($k(\text{CHCl}_3, \text{O}_2\bullet) = 3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [23]. Le suivi de la cinétique de dégradation du MET est montré sur la **figure V.14**. On constate que le taux d'élimination du MET passe de 80% en l'absence de chloroforme à 41% en présence de

chloroforme suggérant qu'environ 50% de la dégradation du MET (qui est de 80%) est obtenue à partir des radicaux hydroxyle photo-générés via les anions superoxydes.

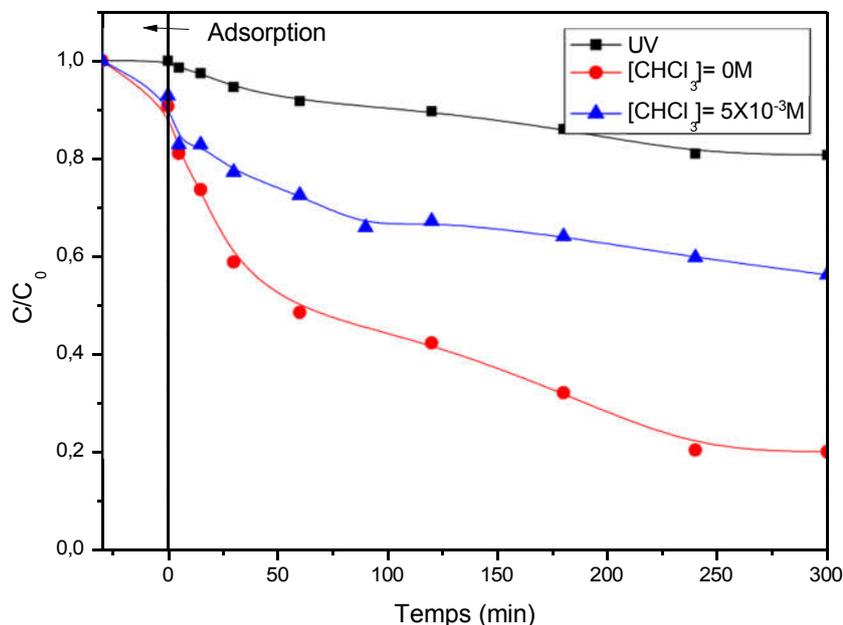


Figure V.14 : Effet du chloroforme sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA (3×10^{-5} M, 1 g L^{-1})

V.3.1.3. Implication des trous positifs (h⁺)

La triéthanolamine (TEA) s'est avérée être le piègeur de trous le plus actif pour les catalyseurs à base de titane [24]. Une concentration de 5×10^{-3} M a été utilisée dans le système TiO₂/FeBA (3×10^{-5} M, 1 g L^{-1}).

Les résultats obtenus, présentés dans la **figure V.15**, sont presque similaires à ceux obtenues en utilisant le chloroforme. En effet, on obtient un taux d'élimination du MET de 43% en présence de TEA, soit une inhibition d'environ 50%. Ainsi on peut en déduire qu'environ 50% de la dégradation du MET provient des radicaux hydroxyle photo-générés via les trous positifs.

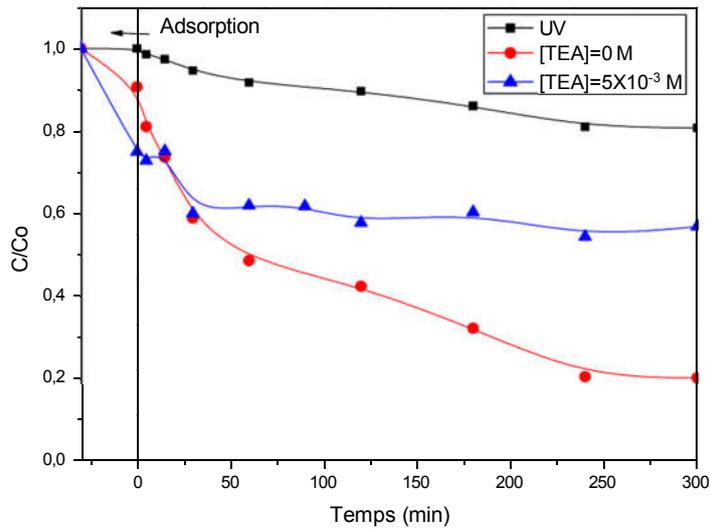
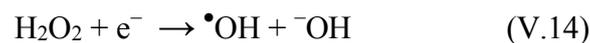
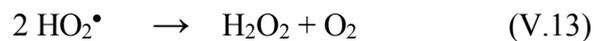
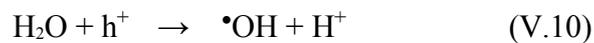
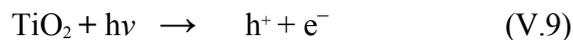


Figure V.15 : Effet du triéthanolamine sur la photodégradation du MET dans le système MET/TiO₂/FeBA (3x10⁻⁵M, 1g L⁻¹)

L'implication des espèces réactives de l'oxygène (ROS) produites dans le processus photocatalytique a été démontrée en utilisant trois substances piègeuses de radicaux : l'isopropanol (IPA), le chloroforme (CHCl₃) et la triéthanolamine (TEA). Les résultats ont montré que les radicaux hydroxyle (•OH) sont les seules espèces responsables de l'élimination du substrat et que près de 50 % de la dégradation du MET est obtenue à partir de radicaux hydroxyle photo-générés via les trous positifs (Éq.V.10) et les anions superoxydes (Éqs.V.11 -V.14).



V.3.2. Mécanisme de dégradation du MET dans le système TiO₂/FeBA

À partir des expériences précédentes, le schéma de la **figure V.16** illustre le mécanisme de photocatalyse proposé pour le système TiO₂/FeBA, se basant sur des recherches antérieures [25-29]. Ces études ont confirmé que lors de la photocatalyse en présence de Fe et de TiO₂, les

ions Fe^{3+} réduisent la bande interdite de TiO_2 . Les spectres UV-visibles ont validé que les bandes interdites de TiO_2 et de $TiO_2/FeAB$ sont respectivement de 3,06 et 2,8, indiquant un décalage vers le rouge dans le bord d'absorption. **Chuaicham et al.** ont observé que la présence d'ions Fe^{3+} dans l'espace intercalaire et à la surface de la montmorillonite (MMt) crée potentiellement des états électroniques intermédiaires, principalement issus des orbitales d de Fe, formant des hétérojonctions avec le TiO_2 dans le nanocomposite $TiO_2 /Fe/MMt$ [30]. De plus, il est généralement admis que le processus de transfert de charge des ions Fe^{3+} entraîne la formation de nouveaux états électroniques (Fe^{4+} et Fe^{2+}) [29,31]. Par ailleurs, la présence d'ions de fer modifie la concentration d'équilibre des porteurs de charge en agissant comme des pièges pour les électrons ou les trous, ce qui réduit les taux de recombinaison et augmente le taux de dégradation des polluants organiques [22]. Les espèces Fe^{2+} et Fe^{4+} étant instables, elles réagissent avec l'oxygène adsorbé et l'hydroxyle pour générer des espèces d'oxygène réactives, comme indiqué dans les équations (V.15-V.18) [29,31].

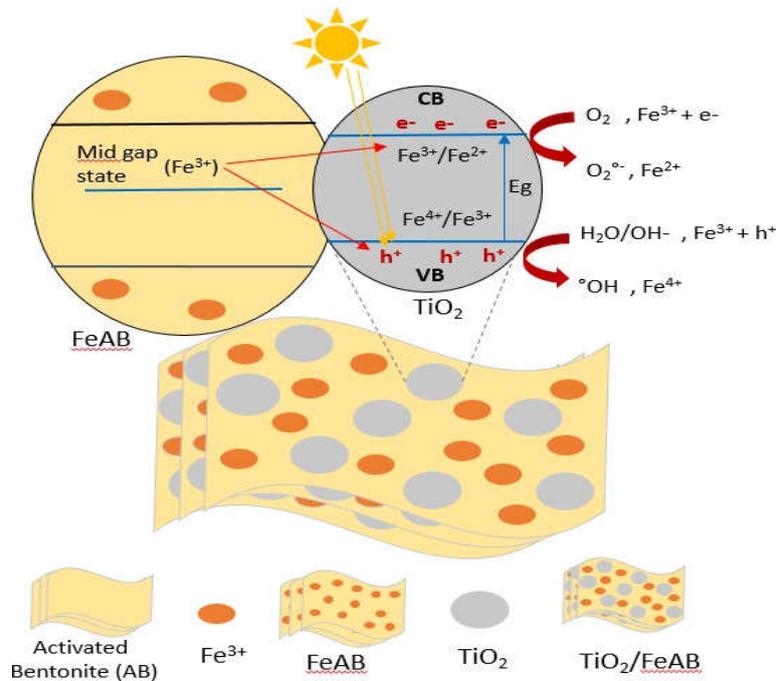
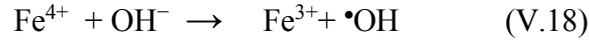
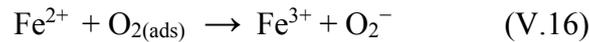
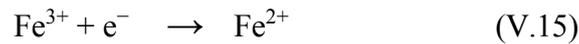


Figure V.16 : Schéma illustrant le mécanisme photocatalytique potentiel proposé du nanocomposite $TiO_2/FeBA$ lors d'une irradiation par lumière UV et visible/solaire

V.4. EFFICACITE DU PROCESSUS DANS DES MATRICES D'EAU REELLES

Pour mieux comprendre le comportement du système MET/TiO₂/FeBA dans le milieu naturel, des effluents réels ont été utilisés. Les sels inorganiques et la matière organique dissoute présents à la fois dans les eaux naturelles et les eaux usées contiennent des quantités substantielles, pouvant potentiellement influencer le taux de photodégradation des contaminants organiques. Des études antérieures ont souligné l'impact néfaste de ces composants sur l'efficacité de la photodégradation pour divers composés organiques [32-35]. Afin d'étudier la photodégradation du MET dans des conditions environnementales réelles, une série d'expériences avec le MET et TiO₂/FeBA ont été menées en présence de diverses matrices d'eau (eau du robinet, eau de source, eau de mer et eau de rivière). Ces expériences ont été réalisées aux valeurs de pH naturelles respectives de chaque échantillon d'eau (7,2 à 8,4), sous irradiation UV et solaire. Le **tableau V.4** répertorie la composition chimique de l'eau du robinet, de l'eau de source et de l'eau de rivière.

Tableau V.4 : La composition chimique des matrices d'eau réelles sélectionnées.

Paramètres	Concentration eau de robinet (mg L ⁻¹)	Concentration eau de source (mg L ⁻¹)	Concentration eau de rivière (mg L ⁻¹)
pH	8,24	7,7	7,38
HCO ₃ ⁻	157,38	-	-
NO ₃ ⁻	6,60	27,877	9,868
NO ₂ ⁻	-	0,116	0,703
NH ₄	0,060	0,332	20,94
PO ₄ ³⁻	0,002	0,001	3,597
SO ₄ ²⁻	235,3	35,508	374,95
Cl ⁻	142,0	112,271	230,45
Mn ²⁺	0,21	-	-
Zn ²⁺	0,49	0,044	0,3054
Cr (III)	1 (µg/l)	0,006 (µg/l)	0,0132
Cr (VI)	-	-	0,0124
DCO	-	-	51,54
MES	-	-	1066,18
DBO ₅	-	-	15,02

L'eau de mer est une solution complexe contenant une variété de sels dissous, de gaz et d'autres substances. La composition exacte peut varier quelque peu en fonction de facteurs tels que l'emplacement, la profondeur et la géologie locale. La salinité de la mer Méditerranée varie de 27,5 à 38,8 g L⁻¹ avec une moyenne annuelle de 35 g L⁻¹ [36]. Il faut noter que les anions prédominants dans l'eau de mer sont les ions chlorure, et leur concentration peut varier de 19 à 21 g L⁻¹ [37].

Le point de prélèvement de l'eau de rivière est situé au-dessous du pont Boumerzoug à côté du stade Chahid Hamlaoui (latitude 36°20'54,01"N, longitude 6°37'20,88"E) [38]. Il se trouve être le réceptacle d'eau urbain et industriel comme la laiterie NUMIDIA et l'unité de production textile COTEST.



Figure V.17 : Site de prélèvement Oued Boumerzoug (stade Chahid Hamlaoui) [38]

Les cinétiques de dégradation du MET obtenus dans ces eaux sont présentés dans les **figures V.18a et V.18b** sous lumière UV et solaire respectivement. Les résultats ont montré une activité photocatalytique variable pour les eaux étudiées. Les constantes de vitesse et les pourcentages de dégradation du MET sont regroupés dans le **tableau V.5**.

Tableau V.5 : Constantes de vitesse et pourcentages de dégradation du MET dans les systèmes environnementales réelles.

Source d'eau	kx10 ⁻³ (min ⁻¹)		% dégradation	
	Lumière solaire	Lumière UV	Lumière solaire	Lumière UV
Robinet	6,9	2	88	49,5
Source	8	2,4	94	53,7
Mer	38	10	94,6	97
Rivière	3	0,0006	57,5	19,4

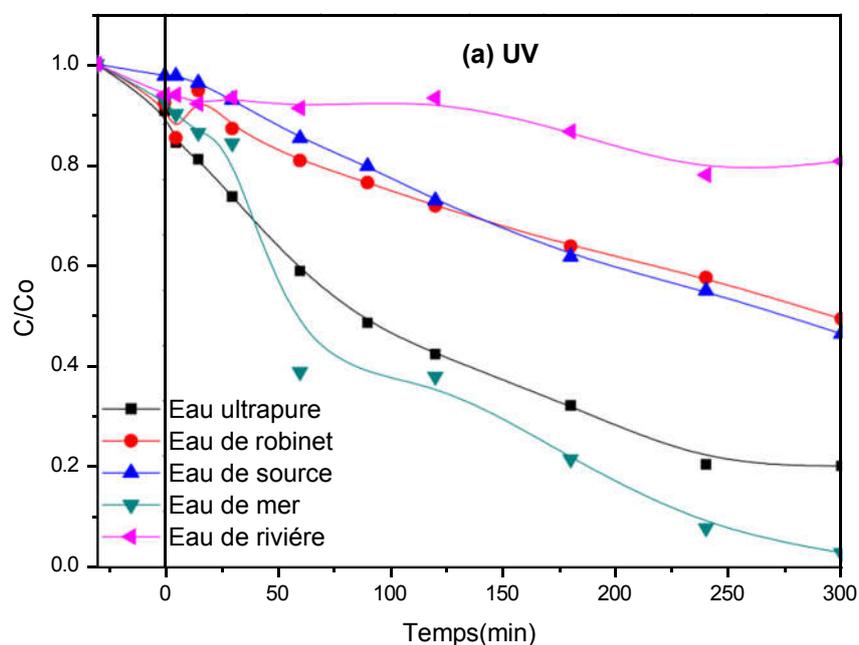
En fait, aucune différence significative dans la dégradation du MET n'a été observée entre les sources propres telles que l'eau du robinet et l'eau de source, que ce soit sous irradiation UV ou solaire. Comme observé précédemment, l'effet des anions sur la photodégradation du MET a montré une légère inhibition lorsque les anions (Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_3^-) étaient ajoutés séparément à l'eau ultra pure. Cependant, dans les eaux réelles (eau du robinet et eau de source), où les trois anions sont combinés en plus d'autres anions tels que NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} et des cations tels que Mn^{2+} , Zn^{2+} , cela a entraîné une augmentation du pourcentage d'inhibition aussi bien sous irradiation UV que solaire par rapport à l'eau ultra pure.

L'inhibition mentionnée précédemment est due au piégeage des radicaux hydroxyle par divers anions et à la génération d'anions radicaux moins réactifs [39,40]. Cependant, il est important de noter que cette inhibition n'est pas très préjudiciable, en particulier sous irradiation solaire, en raison de la constante de vitesse élevée des radicaux hydroxyle avec le MET ($k(\text{MET}, \bullet\text{OH}) = 8,39 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

En revanche, les meilleurs résultats ont été obtenus avec de l'eau de mer à la fois sous lumière UV et solaire par rapport à l'eau du robinet, l'eau de source et l'eau de rivière. L'ordre de dégradation sous la lumière solaire est le suivant : **eau ultra-pure et eau de mer** \gg **eau de source et eau du robinet** \gg **eau de rivière**. La dégradation de MET est similaire pour l'eau ultra pure et l'eau de mer, et pour l'eau de source et l'eau du robinet. L'ordre de réactivité sous la lumière UV est : **eau de mer** $>$ **eau ultra-pure** \gg **eau de source et eau du robinet** \gg **eau de rivière**. L'efficacité de la dégradation dans l'eau de mer est attribuée à un effet de salting-out, ce phénomène ayant été observé par des études précédentes [41,42]. L'ampleur de la précipitation dépend du type d'anions inorganiques, ainsi que du soluté lui-même. En général, une substance est plus susceptible d'être libérée de l'eau lorsque son caractère organique est plus prononcé, ce qui signifie que des groupements hydrophobes dominent dans sa structure. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est une propriété physico-chimique indicative de l'hydrophobicité des composés [43,44]. Le MET est considéré comme relativement hydrophile ($\text{Log } K_{ow}: 1,88$) [45] mais beaucoup moins hydrophile que des substances très solubles dans l'eau. Cela suggère qu'en présence d'anions inorganiques, en particulier des anions chlorure, présents à des concentrations considérablement plus élevées que le MET, les molécules d'eau entourent et encapsulent plus efficacement ces substances [46]. Par conséquent, un plus grand nombre de molécules du composé cible sont poussées vers la surface du photocatalyseur, favorisant la dégradation du MET.

Au sein de la matrice d'eau de rivière, la dégradation du MET via TiO_2/FeBA indique que le photocatalyseur a pu dégrader 19,35 % et 57,5 % du MET dans l'eau de rivière par rapport à 80 % et 100 % dans l'eau ultra pure sous UV et lumière solaire, respectivement. Il convient de noter que la dégradation du MET est systématiquement plus efficace sous irradiation solaire. Cette réduction est attribuée à la présence des différents anions mentionnés ci-dessus et à des quantités plus élevées de composés organiques dans l'eau de rivière qui pourraient retarder la photodégradation du MET en raison de la compétition des composés organiques avec le MET pour les espèces oxydantes [47]. Un autre paramètre important présent dans l'eau de rivière est la turbidité, qui peut affecter la pénétration de la lumière et par conséquent réduire son intensité, affectant ainsi l'efficacité du processus TiO_2/FeBA sous irradiation UV et solaire [48].

Les résultats de cette étude à l'échelle de laboratoire, menée dans des conditions environnementales pertinentes, ont produit des résultats surprenants. Elle a démontré une dégradation accrue du MET dans l'eau de mer et a mis en évidence la capacité du système à décomposer le produit pharmaceutique dans toutes les matrices d'eau examinées. Les taux de dégradation étaient particulièrement élevés, surtout lorsqu'ils sont exposés à la lumière solaire.



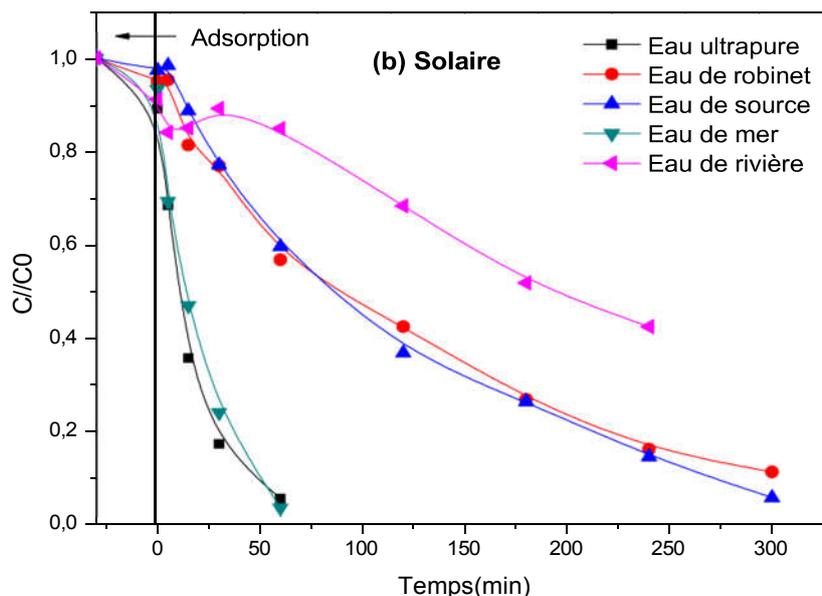


Figure V.18 : Dégradation photocatalytique du MET dans des matrices environnementales réelles sous (a) lumière UV et (b) lumière solaire

V.5. DEGRADATION ET MINERALISATION DU MET

Des expériences ont été réalisées pour déterminer le pourcentage de dégradation photocatalytique et de minéralisation d'une solution aqueuse de MET en présence de TiO_2/FeBA sous lumière UV, visible et solaire (**Figure V.20**). Les **Figures V.19 (a et b)** représentent les chromatogrammes d'une solution de MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$) et MET/ TiO_2/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}) après irradiation.

Le suivi par CLHP a montré une dégradation complète du MET après 3 heures d'irradiation sous lumière visible et solaire et 80 % sous lumière UV après 5 heures. Par conséquent, l'analyse COT a montré une efficacité considérable de ce processus, avec respectivement 73 %, 100 % et 76 % de minéralisation après 10 heures sous UV, lumière visible et solaire.

Pour obtenir une réduction complète du carbone organique, il est nécessaire de prolonger la durée des expériences de dégradation photocatalytique. En comparant les pourcentages de COT et de CLHP, il devient clair que le MET subit une dégradation à un taux beaucoup plus rapide que les produits intermédiaires générés pendant la photocatalyse. Ces résultats sont cohérents avec des études précédentes sur la dégradation photocatalytique du MET. **Leyva et al.** et **Abramovic et al.** ont rapporté que le MET était dégradé en d'autres espèces organiques, atteignant respectivement 80 % et 100 % de minéralisation après 6 heures et 4 heures de réaction dans des suspensions de TiO_2 [47,49]. Le MET comprend un groupe amine secondaire

et un cycle aromatique avec une activation faible à modérée, les rendant des cibles probables pour le radical $\cdot\text{OH}$. L'identification des intermédiaires et la proposition des voies de dégradation du MET ont été bien étudiées par plusieurs auteurs [12,47,49-52]. **Pinedo et al.** [52] ont suggéré deux voies dans la dégradation du MET, la première impliquant la rupture de la liaison C-O dans l'éther aryle, conduisant à la formation de 4-(2-méthoxyéthyl) phénol. Ce composé subit des étapes successives d'hydroxylation pour produire du 2-(4-hydroxyphényl) éthanol. Ensuite, il est oxydé pour donner du 4-hydroxybenzaldéhyde, qui subit une transformation en hydroquinone. Le processus de dégradation peut également impliquer une voie alternative dans laquelle le métoprolol subit une dégradation directe par la formation d'hydroquinone. Ce composé aromatique est oxydé en 1,2,4-benzenetriol, qui subit ensuite une oxydation successive rapide avec clivage du cycle, conduisant à la production d'acides organiques de faible poids moléculaire avant d'atteindre une minéralisation complète en CO_2 et H_2O et l'azote principalement présent sous forme de NH_4^+ .

Par conséquent, le traitement avec TiO_2/FeBA a permis de dégrader le produit pharmaceutique et de parvenir à une minéralisation complète après un temps plus ou moins long en fonction de la source d'irradiation.

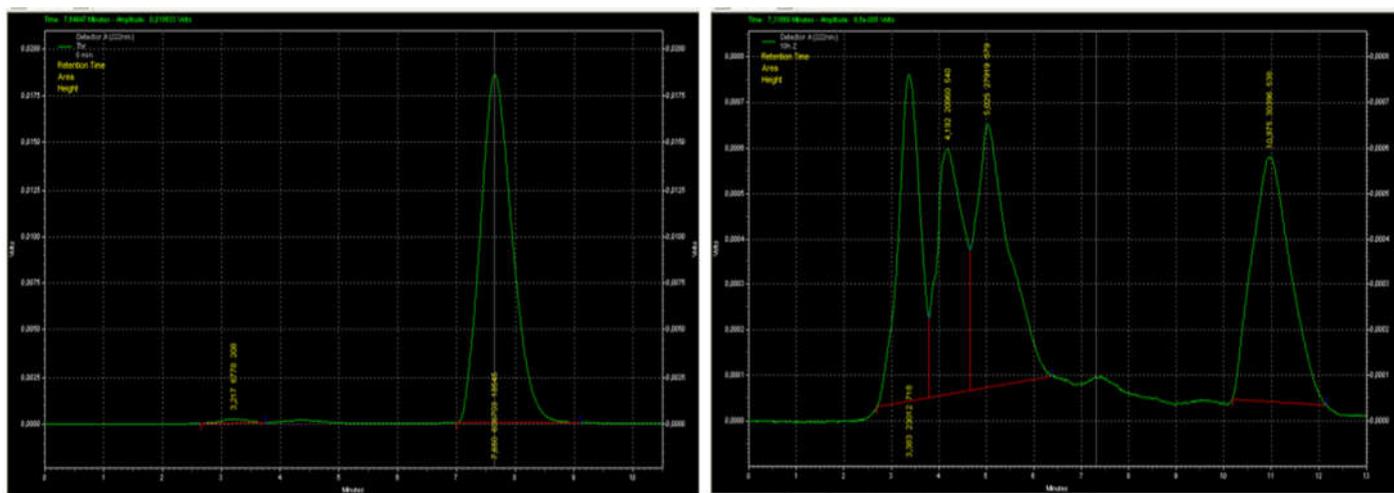


Figure V.19 : Chromatogrammes HPLC d'une solution aqueuse de **a)** MET ($3 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$) et **b)** MET/ TiO_2/FeBA ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 g L^{-1}). Conditions HPLC : Eluant : ACN/Eau (20/80) (v/v), débit = $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, λ détection = 222 nm.

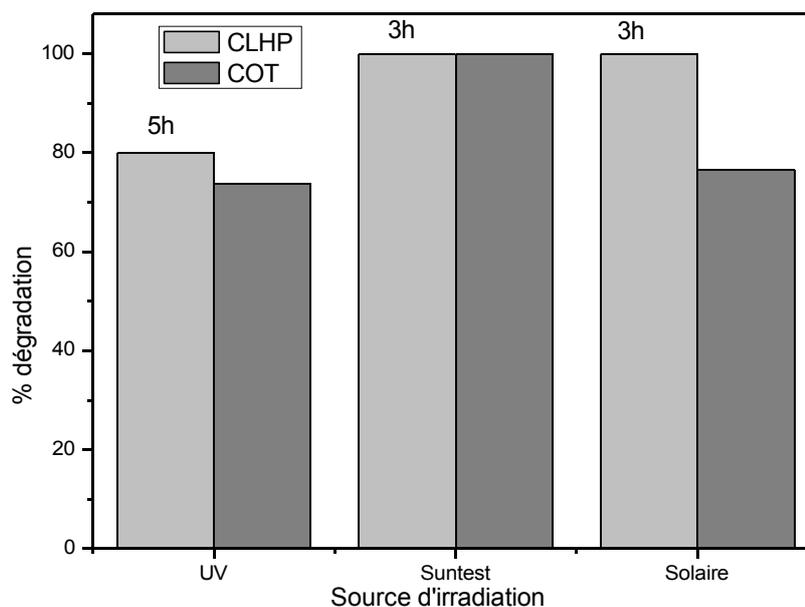


Figure V.20 : Pourcentages de Photodégradation du MET suivi par CLHP et COT sous différentes sources d'irradiation

V.6. EFFICACITE DU CATALYSEUR RECYCLE

Assurer une stabilité de la photoactivité lors de la photodégradation des polluants organiques est essentiel pour l'application du matériau dans l'amélioration de l'environnement. Dans cette optique, la récupération et la réutilisation du matériau jouent un rôle crucial en tant qu'indicateurs importants. De plus, en photocatalyse, la réutilisation du catalyseur est primordiale, souvent en raison de préoccupations liées à l'élimination des déchets.

Les efficacités de photodégradation du TiO_2/FeBA recyclé ont été examinées à la fois en lumière visible et en irradiation UV sous des conditions de réaction identiques avec 1 g L^{-1} de TiO_2/FeBA et $\text{MET}=3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,2$ et à température ambiante (20°C). Le processus de photodégradation a commencé après que la suspension ait été placée dans l'obscurité et agitée pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption.

Après chaque processus de photodégradation, le catalyseur a été collecté par décantation pour éliminer la solution en vrac, lavé deux fois à l'eau déionisée et séché à 65°C sans aucun traitement supplémentaire, puis ajouté à une nouvelle solution de MET pour le cycle

réactionnel suivant. Le TiO_2/FeBA a montré une bonne réutilisabilité pendant 4 cycles de photodégradation.

La **figure V.21** représente les résultats des cycles de recyclage. Sous la lumière visible, la photodégradation du MET était de 98 % après 4 cycles. Les résultats suggèrent que le catalyseur peut être utilisé à nouveau pendant quatre cycles sans observer de déclin de ses propriétés catalytiques, ce qui contribue à réduire le fardeau économique du processus. Cependant, l'activité photocatalytique a montré une baisse d'environ 16 % (passant de 80 % à 64 %) sur quatre cycles consécutifs sous lumière UV. Cette diminution de l'efficacité du catalyseur recyclé peut être attribuée à la perte de masse du catalyseur pendant le processus de récupération. Ces constatations concordent avec celles rapportées dans des études sur la dégradation des produits organiques impliquant des nanocomposites d'argile pontée au TiO_2 [53,54].

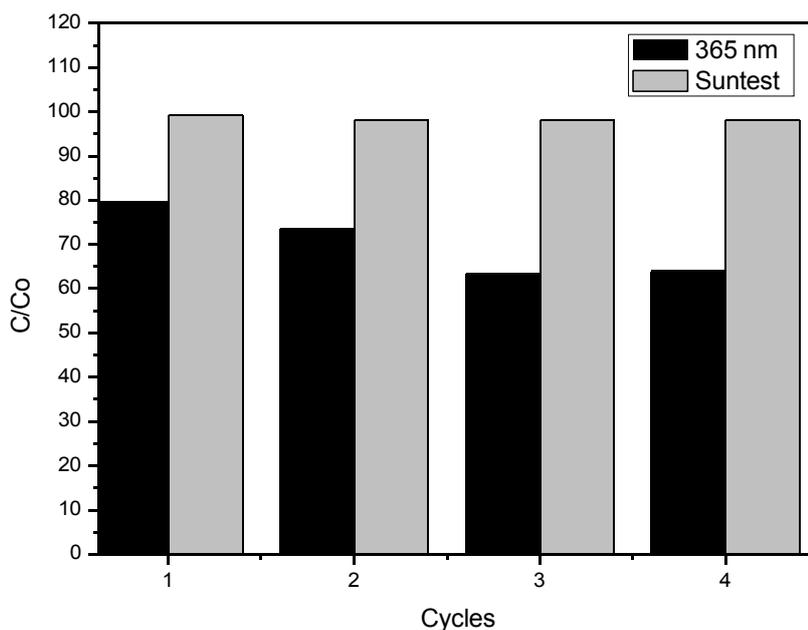


Figure V.21 : Cycles de dégradation du MET en présence du catalyseur TiO_2/FeBA

V.7. CONCLUSION

- Les études préliminaires menées sur la photolyse du MET ont permis de montrer qu'il n'est pas photolysable par les rayonnements UV A ($\lambda > 280\text{nm}$).

- Les résultats montrent une réduction de l'adsorption du MET en présence de différentes suspensions de TiO₂ modifiées (TiO₂/BN, TiO₂/BA, et TiO₂/FeBA) par rapport à l'argile naturelle, attribuée à l'occupation des sites actifs de l'argile par les nanoparticules de TiO₂.
- La variation de la charge du catalyseur a montré un taux d'abattement optimal pour 1 g L⁻¹. Au-delà, la diffusion de la lumière par les particules de catalyseur augmente, ce qui a pour effet de réduire le passage de l'irradiation à travers l'échantillon et donc de provoquer une diminution du rendement de photodégradation. Une augmentation de la concentration initiale du substrat diminue le taux de dégradation photocatalytique.
- L'effet du pH initial de la solution sur l'élimination du MET montre une forte dépendance du pH de la solution sur le système. On a observé un effet bénéfique sur la dégradation photocatalytique des molécules de MET dans des valeurs de pH neutres et alcalines, jusqu'à pH inférieur au pKa (9,7).
- Les effets des sels de carbonates, bicarbonates, chlorures et sulfates, pour des concentrations variables de ces sels (5×10⁻³ M à 5×10⁻²M) ont faiblement affecté la cinétique de dégradation du MET sur le support dans nos conditions opératoires.
- Le processus photocatalytique dépendant fortement de la nature de l'irradiation, différentes sources lumineuses : artificielles (lumière UV, lumière UV-Visible) et naturelle (lumière solaire) ont permis de démontrer l'efficacité dans les conditions environnementales (lumière solaire).
- La température de calcination du nanocomposite TiO₂/FeBA influe sur la phase cristalline du matériau, par conséquent sur son activité. Le meilleur rendement a été observé pour le matériau calciné à 400°C.
- L'implication des espèces réactives de l'oxygène (ROS) produites dans le processus photocatalytique a permis de conclure que les radicaux hydroxyle (\bullet OH) sont les principales espèces responsables de l'élimination du substrat. Les ions Fe coexistants peuvent agir comme piègeurs des électrons ou des trous positifs, inhibant ainsi la recombinaison électron-trou et favorisant l'activité photocatalytique du TiO₂/FeBA.
- L'étude sous des conditions environnementales pertinentes (eau du robinet, eau de source, eau de mer et eau de rivière) a révélé une dégradation accrue du MET dans l'eau de mer et a confirmé l'efficacité du système pour décomposer le produit pharmaceutique dans toutes les matrices d'eau testées.

- L'utilisation de TiO₂/FeBA a facilité la dégradation du produit pharmaceutique et a conduit à une minéralisation complète après un laps de temps variable selon la source d'irradiation.
- La récupération du catalyseur est cruciale en photocatalyse, généralement exempte de problèmes d'élimination des déchets. Le TiO₂/FeBA a montré une bonne réutilisabilité pendant 4 cycles de photodégradation.

Références bibliographiques

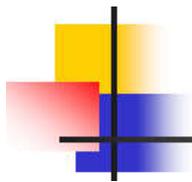
- [1] V. Romero, O. González, B. Bayarri, P. Marco, J. Giménez, et S. Esplugas, « Performance of different advanced oxidation technologies for the abatement of the beta-blocker metoprolol », *Catal. Today*, vol. 240, p. 86–92, 2015.
- [2] V. Vimonses, M. N. Chong, et B. Jin, « Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 132, n° 1–2, p. 201–209, 2010.
- [3] R. Kun, K. Mogyorósi, et I. Dékány, « Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites », *Appl. Clay Sci.*, vol. 32, n° 1–2, p. 99–110, 2006.
- [4] U. G. Akpan et B. H. Hameed, « Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, n° 2–3, p. 520–529, 2009.
- [5] A. Akyol et M. Bayramoğlu, « Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst », *J. Hazard. Mater.*, vol. 124, n° 1–3, p. 241–246, 2005.
- [6] R. M. Mohamed, I. A. Mkhallid, E. S. Baeissa, et M. A. Al-Rayyani, « Photocatalytic degradation of methylene blue by Fe/ZnO/SiO₂ nanoparticles under visiblelight », *J. Nanotechnol.*, vol. 2012, 2012, <https://www.hindawi.com/journals/archive/2012/329082/>
- [7] D. Chen, M. Sivakumar, et A. K. Ray, « Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation », *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.*, vol. 8, n° 5–6, p. 505–550, janv. 2000, doi: 10.1002/apj.5500080507.
- [8] L. A. Ioannou, E. Hapeshi, M. I. Vasquez, D. Mantzavinos, et D. Fatta-Kassinos, « Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 9, p. 1915–1926, 2011.
- [9] T. De Oliveira, « Absorption de produits pharmaceutiques par les organoclayes: des matériaux polyvalents pour des applications environnementales », PhD Thesis, Université d'Orléans, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02967702/>
- [10] L. Yang, E. Y. Liya, et M. B. Ray, « Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis », *Water Res.*, vol. 42, n° 13, p. 3480–3488, 2008.
- [11] Y. Ye, Y. Feng, H. Bruning, D. Yntema, et H. H. M. Rijnaarts, « Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, p. 171–181, 2018.
- [12] V. Romero, P. Marco, J. Gimenez, et S. Esplugas, « Adsorption and photocatalytic decomposition of the-blocker metoprolol in aqueous titanium dioxide suspensions: kinetics, intermediates, and degradation pathways », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013, <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/138918/abs/>
- [13] H. Liang, X. Li, Y. Yang, et K. Sze, « Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2, 3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films », *Chemosphere*, vol. 73, n° 5, p. 805–812, 2008.
- [14] J. Wang et S. Wang, « Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism », *Chem. Eng. J.*, vol. 401, p. 126158, 2020.
- [15] N. S. Shah *et al.*, « Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study », *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, p. 584–592, 2013.
- [16] M. Pelaez, A. A. de la Cruz, K. O'Shea, P. Falaras, et D. D. Dionysiou, « Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst », *Water Res.*, vol. 45, n° 12, p. 3787–3796, 2011.
- [17] J. E. Grebel, J. J. Pignatello, et W. A. Mitch, « Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation

- Processes in Saline Waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 17, p. 6822–6828, sept. 2010, doi: 10.1021/es1010225.
- [18] W. Song, W. J. Cooper, S. P. Mezyk, J. Greaves, et B. M. Peake, « Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, p. 1256–1261, févr. 2008, doi: 10.1021/es702245n.
- [19] A. Katz, A. McDonagh, L. Tijing, et H. K. Shon, « Fouling and Inactivation of Titanium Dioxide-Based Photocatalytic Systems », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 17, p. 1880–1915, sept. 2015, doi: 10.1080/10643389.2014.1000763.
- [20] D. Minakata, D. Kamath, et S. Maetzold, « Mechanistic Insight into the Reactivity of Chlorine-Derived Radicals in the Aqueous-Phase UV–Chlorine Advanced Oxidation Process: Quantum Mechanical Calculations », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n° 12, p. 6918–6926, juin 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b00507.
- [21] L. G. Devi et R. Kavitha, « A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140, p. 559–587, 2013.
- [22] G. K. Sukhadeve, S. Y. Janbandhu, R. Kumar, D. H. Lataye, D. D. Ramteke, et R. S. Gedam, « Visible light assisted photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye and NO₂ removal by Fe doped TiO₂ nanoparticles », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 19, p. 29121–29135, 2022.
- [23] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, avr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [24] W. Jones *et al.*, « A comparison of photocatalytic reforming reactions of methanol and triethanolamine with Pd supported on titania and graphitic carbon nitride », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 240, p. 373–379, 2019.
- [25] L. Zhang, C. Chuaicham, V. Balakumar, K. Sekar, B. Ohtani, et K. Sasaki, « Determination of the roles of Fe^{III} in the interface between titanium dioxide and montmorillonite in Fe^{III}-doped montmorillonite/titanium dioxide composites as photocatalysts », *Appl. Clay Sci.*, vol. 227, p. 106577, 2022.
- [26] E. Galata, E. A. Georgakopoulou, M.-E. Kassalia, N. Papadopoulou-Fermeli, et E. A. Pavlatou, « Development of smart composites based on doped-TiO₂ nanoparticles with visible light anticancer properties », *Materials*, vol. 12, n° 16, p. 2589, 2019.
- [27] C. Chuaicham *et al.*, « Recent clay-based photocatalysts for wastewater treatment », *Separations*, vol. 10, n° 2, p. 77, 2023.
- [28] P. Bansal et A. Verma, « In-situ dual effect studies using novel Fe-TiO₂ composite for the pilot-plant degradation of pentoxifylline », *Chem. Eng. J.*, vol. 332, p. 682–694, 2018.
- [29] T. Ali *et al.*, « Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation », *Mater. Res. Express*, vol. 4, n° 1, p. 015022, 2017.
- [30] C. Chuaicham *et al.*, « A promising Zn-Ti layered double hydroxide/Fe-bearing montmorillonite composite as an efficient photocatalyst for Cr (VI) reduction: Insight into the role of Fe impurity in montmorillonite », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 546, p. 148835, 2021.
- [31] S. S. Bahri *et al.*, « GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FE DOPED TIO₂ NANOPARTICLES USING LAWSONIA INERMIS LEAF AQUEOUS EXTRACTS AS REDUCTANT FOR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY », *ASEAN Eng. J.*, vol. 13, n° 3, p. 141–152, 2023.
- [32] N. Rioja, S. Zorita, et F. J. Peñas, « Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, p. 330–335, 2016.

- [33] E. Hapeshi *et al.*, « Drugs degrading photocatalytically: kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions », *Water Res.*, vol. 44, n° 6, p. 1737-1746, 2010.
- [34] Y. Zhang, J. Zhang, Y. Xiao, V. W. Chang, et T.-T. Lim, « Direct and indirect photodegradation pathways of cytostatic drugs under UV germicidal irradiation: process kinetics and influences of water matrix species and oxidant dosing », *J. Hazard. Mater.*, vol. 324, p. 481-488, 2017.
- [35] R. Yuan, Y. Zhu, B. Zhou, et J. Hu, « Photocatalytic oxidation of sulfamethoxazole in the presence of TiO₂: Effect of matrix in aqueous solution on decomposition mechanisms », *Chem. Eng. J.*, vol. 359, p. 1527-1536, 2019.
- [36] A. E. Alprol, M. Ashour, A. T. Mansour, O. M. Alzahrani, S. F. Mahmoud, et S. M. Gharib, « Assessment of water quality and phytoplankton structure of eight alexandria beaches, southeastern mediterranean sea, Egypt », *J. Mar. Sci. Eng.*, vol. 9, n° 12, p. 1328, 2021.
- [37] A. G. Dickson et C. Goyet, « Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2 », Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1994. <https://www.osti.gov/biblio/10107773>
- [38] R. Drici et C. Mouats, « Evaluation et traitement de la pollution des Oueds Hamimime et Boumerzoug », PhD Thesis, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2018.
- [39] S. E. Estrada-Flórez, E. A. Serna-Galvis, et R. A. Torres-Palma, « Photocatalytic vs. sonochemical removal of antibiotics in water: Structure-degradability relationship, mineralization, antimicrobial activity, and matrix effects », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 5, p. 104359, 2020.
- [40] S. Raha et M. Ahmaruzzaman, « Enhanced performance of a novel superparamagnetic g-C₃N₄/NiO/ZnO/Fe₃O₄ nanohybrid photocatalyst for removal of esomeprazole: Effects of reaction parameters, co-existing substances and water matrices », *Chem. Eng. J.*, vol. 395, p. 124969, 2020.
- [41] S. Oh, Q. Wang, W. S. Shin, et D.-I. Song, « Effect of salting out on the desorption-resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment », *Chem. Eng. J.*, vol. 225, p. 84-92, 2013.
- [42] E. A. Serna-Galvis *et al.*, « Sonochemical degradation of antibiotics from representative classes-Considerations on structural effects, initial transformation products, antimicrobial activity and matrix », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 50, p. 157-165, 2019.
- [43] E. A. Serna-Galvis *et al.*, « Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes », *Water Res.*, vol. 154, p. 349-360, 2019.
- [44] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, et Y. Maeda, « Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, n° 4, p. 478-483, 2008.
- [45] C. T. A. Moermond, « Environmental risk limits for pharmaceuticals: Derivation of WFD water quality standards for carbamazepine, metoprolol, metformin and amidotrizoic acid », 2014, <https://rivm.openrepository.com/handle/10029/557072>
- [46] L. Sanchez-Prado *et al.*, « Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, n° 5, p. 689-694, 2008.
- [47] E. Leyva, E. Moctezuma, M. López, K. M. Baines, et B. Zermeño, « Photocatalytic degradation of β -blockers in TiO₂ with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism », *Catal. Today*, vol. 323, p. 14-25, 2019.

- [48] B. Liu, B. Chen, B. Y. Zhang, L. Jing, H. Zhang, et K. Lee, « Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Offshore Produced Water: Effects of Water Matrix », *J. Environ. Eng.*, vol. 142, n° 11, p. 04016054, nov. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001135.
- [49] B. Abramović, S. Kler, D. Šojić, M. Laušević, T. Radović, et D. Vione, « Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways », *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, p. 123–132, 2011.
- [50] R. P. Cavalcante *et al.*, « Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, p. 111–122, 2016.
- [51] E. Moctezuma, E. Leyva, M. López, A. Pinedo, B. Zermeño, et B. Serrano, « Photocatalytic Degradation of Metoprolol Tartrate », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 18–20, p. 1875–1882, déc. 2013, doi: 10.1007/s11244-013-0119-x.
- [52] A. Pinedo, M. López, E. Leyva, B. Zermeño, B. Serrano, et E. Moctezuma, « Photocatalytic Decomposition of Metoprolol and Its Intermediate Organic Reaction Products: Kinetics and Degradation Pathway », *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 14, n° 3, p. 809–820, juin 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0132.
- [53] Y. Cao *et al.*, « Green synthesis of reusable multifunctional γ -Fe₂O₃/bentonite modified by doped TiO₂ hollow spherical nanocomposite for removal of BPA », *Sci. Total Environ.*, vol. 708, p. 134669, 2020.
- [54] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, et S. Basu, « Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO₂/bentonite nanocomposite », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 644–651, 2017.

CHAPITRE VI
ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE
DES MATERIAUX



CHAPITRE VI : ETUDE DE L'ACTIVITÉ ANTIBACTÉRIENNE DES MATERIAUX

VI.1. TESTS ANTIBACTÉRIENS

La gestion des infections bactériennes devient de plus en plus complexe en raison de la résistance croissante de nombreuses bactéries à la majorité des antibiotiques. Cette situation constitue un défi majeur pour la santé à l'échelle mondiale.

Les nanocomposites comme TiO_2 / argile attirent désormais l'attention des chercheurs en raison de leur flexibilité unique et de leurs propriétés améliorées telles qu'une plus grande affinité avec les polluants, l'amélioration des propriétés antimicrobiennes solides et la limitation de la libération des nanoparticules [1].

L'évaluation des propriétés antibactériennes des échantillons de bentonite (BN, BA et FeBA), des NPs de TiO_2 et des nanocomposites (TiO_2 /BN, TiO_2 /BA et TiO_2 /FeBA) a été effectuée en prenant des souches pures d'*Escherichia coli* comme bactérie Gram négatif et *Staphylococcus aureus* comme bactérie Gram positif. Les tests ont été réalisés en suivant deux méthodes différentes : la méthode de diffusion en puits et la méthode du flacon agité (dans l'eau saline).

VI.1.1. Méthode de diffusion en puits

Les échantillons contenant les catalyseurs ont été préparés en dissolvant ces derniers à une concentration de 100 mg/mL dans du sulfoxyde de diméthyle (DMSO). Ensuite, le mélange a été exposé à des ultrasons pendant 3 heures, suivi d'une agitation continue pendant 24 heures pour atteindre un état d'équilibre. Le pH des échantillons (≈ 10) est imposé par le DMSO. La gélose nutritive a étéensemencée avec les bactéries *E. coli* et *S. aureus*, nous avons réalisé des puits dans lesquels un volume des lixiviats des échantillons a été ajouté, puis les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 18 à 24 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI.1. Les résultats révèlent qu'aucune inhibition de la croissance n'a été observée pour tous les échantillons.

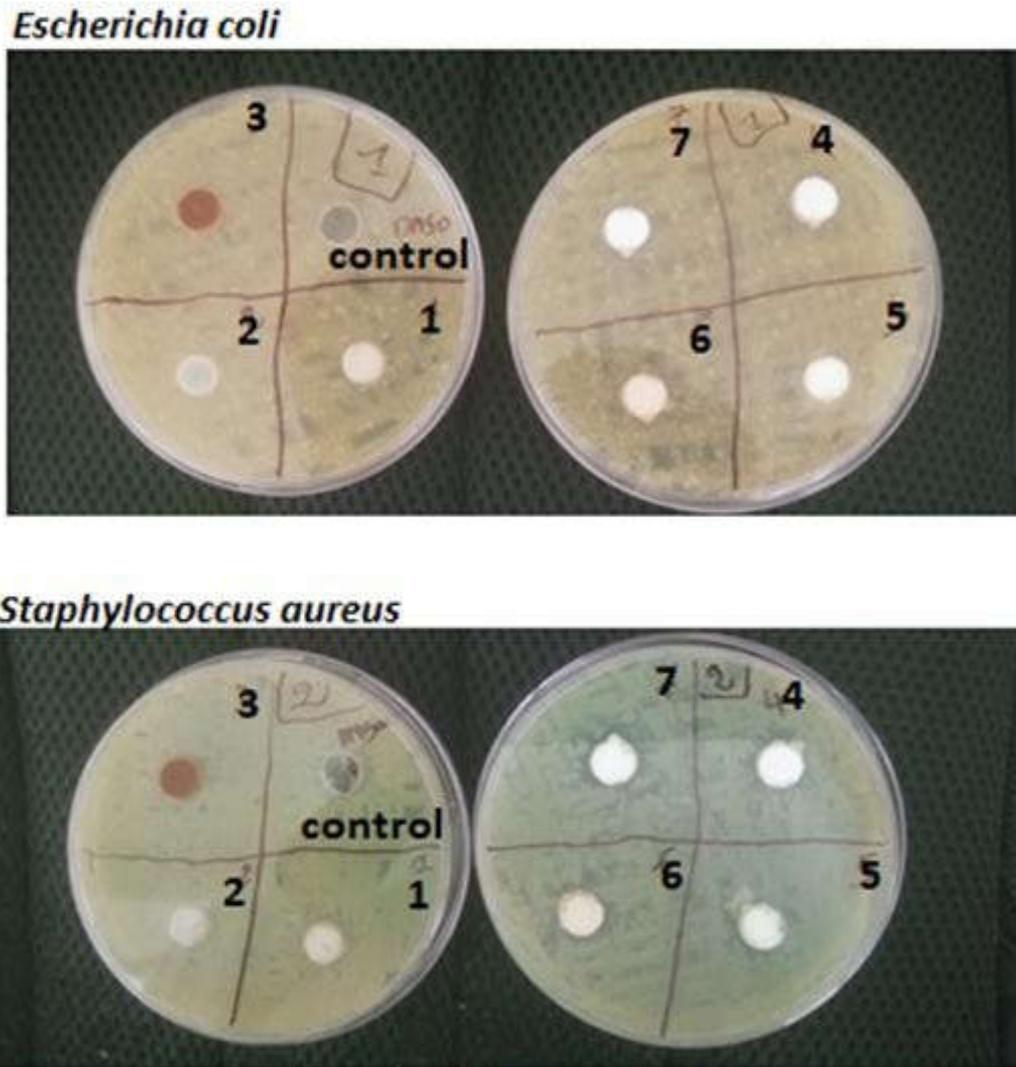


Figure VI.1 : Zone d'inhibition d'*E. coli* et de *S. aureus* incubés dans de l'agar nutritif à pH=10 : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO₂/BA (4), TiO₂/BN (5), TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7)

Un second test a été effectué, cette fois ci avec une concentration de 60 mg/mL des échantillons en présence de l'acide perchlorique pour abaisser le pH (pH = 3). Les résultats obtenus sont similaires pour les échantillons à pH 10, aucune zone d'inhibition de la croissance n'a été observée (figure VI.2).

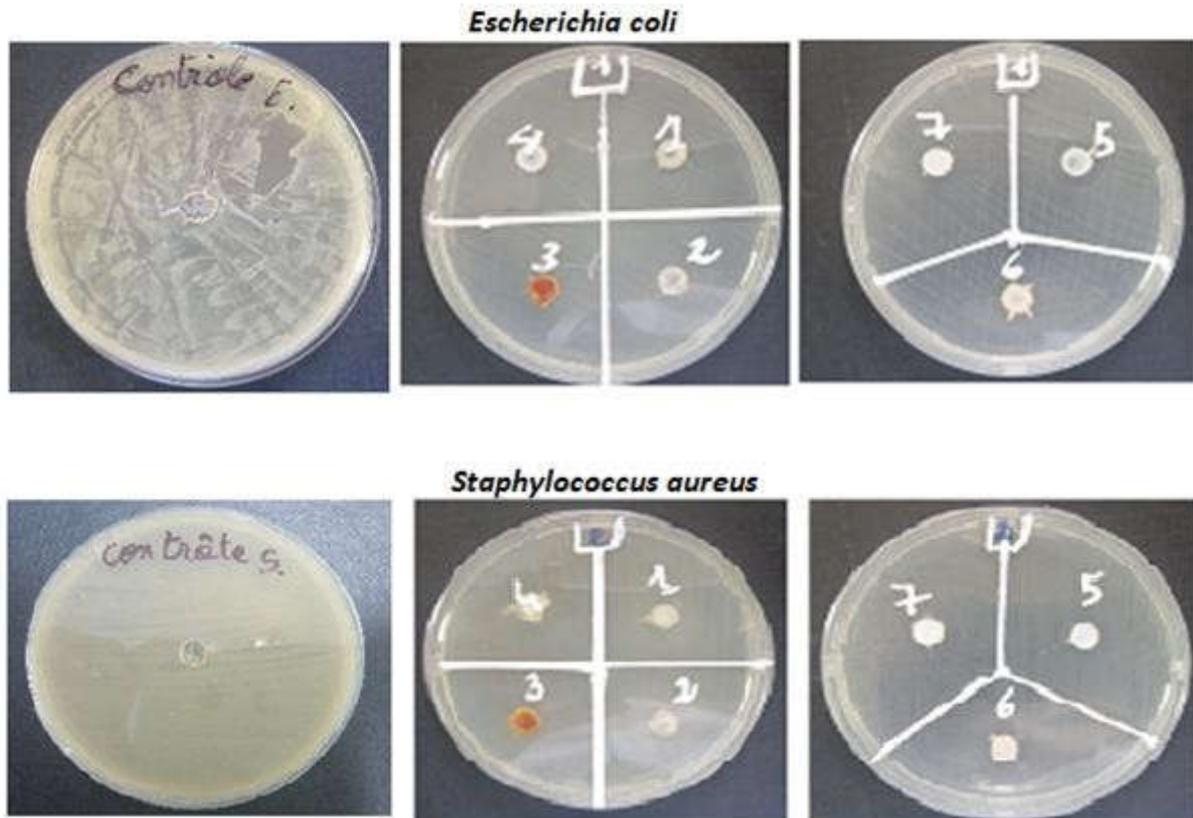


Figure VI.2 : Zone d'inhibition d'*E. Coli* et de *S. aureus* incubés dans de l'agar nutritif à pH=3: BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO₂/BA (4), TiO₂/BN (5), TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7)

Finalement, le test a été répété pour la troisième fois, avec cette fois-ci un ajustement du pH des échantillons à 1, une concentration de 40 mg/mL, et des volumes variables, 20, 30 et 50 microlitres de lixiviats. Les tests effectués avec un volume de 20 µl montrent le début d'apparition d'une zone d'inhibition dans la croissance des bactéries, même si elle reste très petite (**Figure VI.3**) par contre des zones d'inhibition bien plus larges et claires apparaissent en mettant des volumes de 30 et 50 µl (**Figure VI.4 et VI.5**). D'après les résultats, le diamètre de la zone d'inhibition augmente avec l'augmentation du volume. Les résultats obtenus concordent avec la littérature, un volume plus élevés conduit à une meilleure activité antibactérienne [2,3]. Cet effet antibactérien peut être attribué à l'acidité du milieu conférant aux échantillons de meilleures propriétés antibactériennes, un mécanisme qui n'est pas encore compris [4]. D'autres études font référence aux propriétés antibactériennes des argiles et des nanoparticules de TiO₂, ZnO, et d'autres oxydes métalliques spécifiant que la libération de métaux réduits solubles tels que Ti²⁺, Zn²⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ et Mg²⁺ est responsable de cette propriété antibactérienne [5,6]. De plus, dans certains cas, la mort cellulaire des bactéries est provoquée par les particules de petite taille qui permettent une dispersion améliorée et une interaction avec

les bactéries [7]. Dans tous les échantillons, les bactéries *E. coli* et *S. aureus* se développent bien sur une plage de pH de 3 à 10. En dessous de cette plage de pH, elles ne survivent pas.

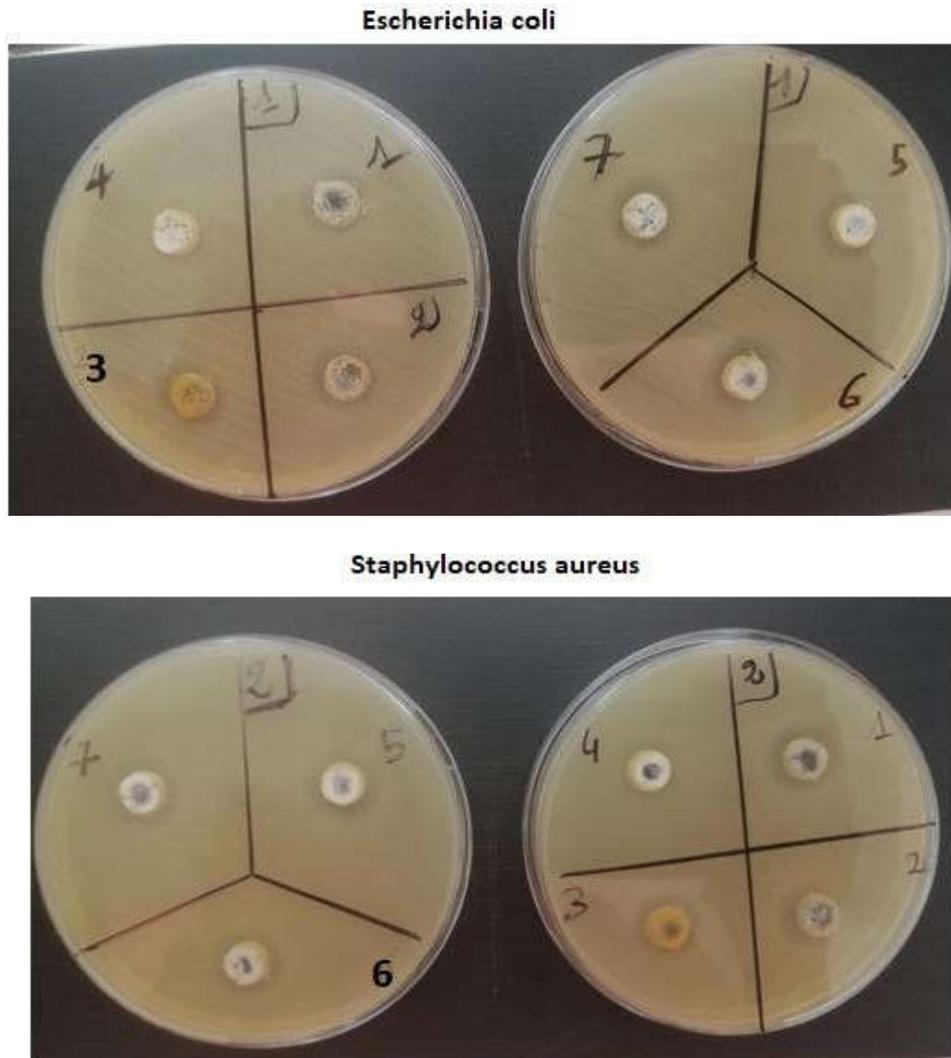


Figure VI.3 : Zone d'inhibition d'*E. coli* et de *S. aureus* incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 20 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO₂/BA (4), TiO₂/BN (5) TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7)

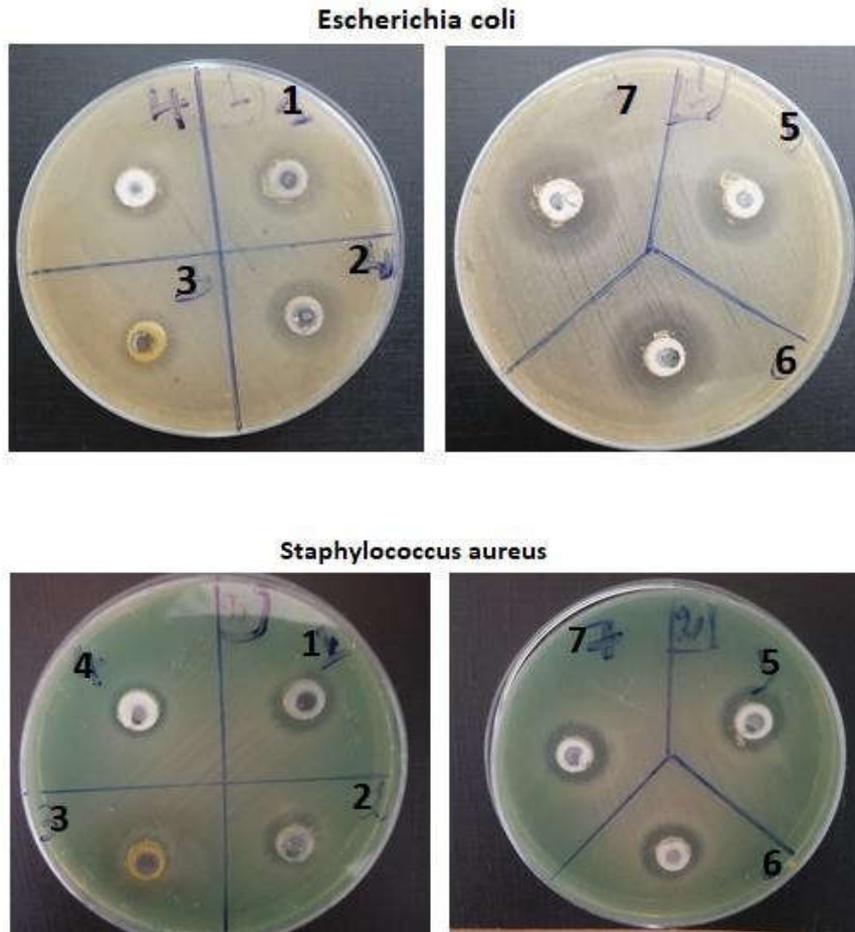


Figure VI.4 : Zone d'inhibition d'*E. coli* et de *S. aureus* incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 30 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO₂/BA (4), TiO₂/BN (5), TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7)

Les valeurs de diamètre de la zone d'inhibition sont observée pour les échantillons de 30 microlitre sont répertoriées dans le **tableau VI.1**. On constate que les valeurs des diamètres des Zones d'inhibition pour la bactérie *E. coli* sont plus élevées que pour la bactérie *S. aureus* indiquant une plus grande sensibilité de *E. coli* aux échantillons. Les échantillons TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7) montrent les meilleurs résultats (23 et 24 mm pour *E. coli* et 17 et 16 mm pour *S. aureus* respectivement).

Tableau VI.1 : Zone d'inhibition (en mm) des échantillons pour *E. coli* et *S. aureus* (V=30 µl).

Echantillons	BN (1)	BA (2)	FeBA (3)	TiO ₂ /BA (4)	TiO ₂ /BN (5)	TiO ₂ /FeBA (6)	TiO ₂ (7)
<i>E. Coli</i> (mm)	13	20	12	14	20	23	24
<i>S. aureus</i> (mm)	15	16	/	/	15	17	16

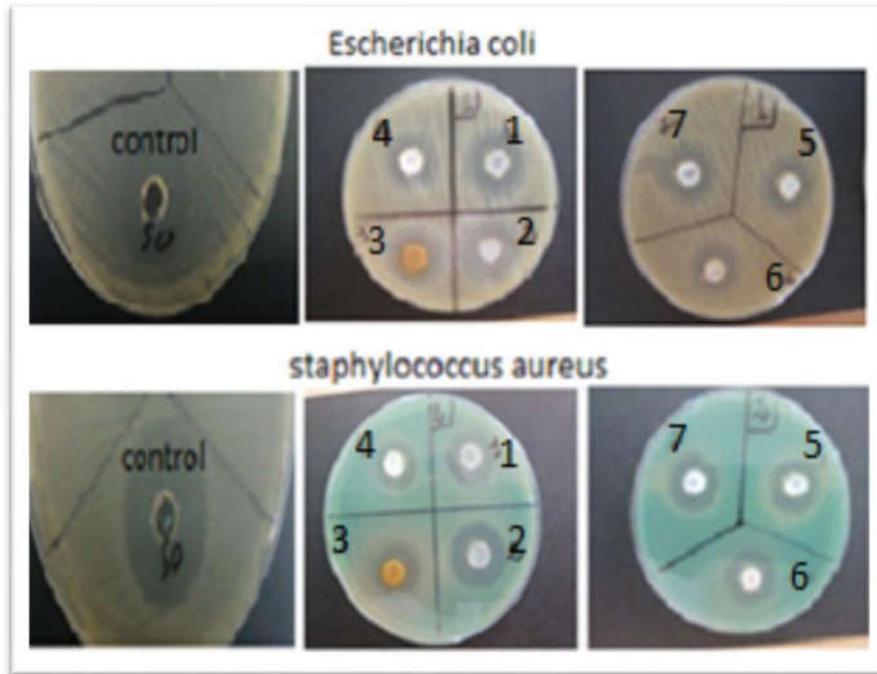


Figure VI.5 : Zone d'inhibition d'*E. coli* et de *S. aureus* incubés dans de l'agar nutritif à pH=1 avec un volume de 50 microlitre : BN (1), BA (2), FeBA (3), TiO₂/BA (4), TiO₂/BN (5), TiO₂/FeBA (6) et TiO₂ (7)

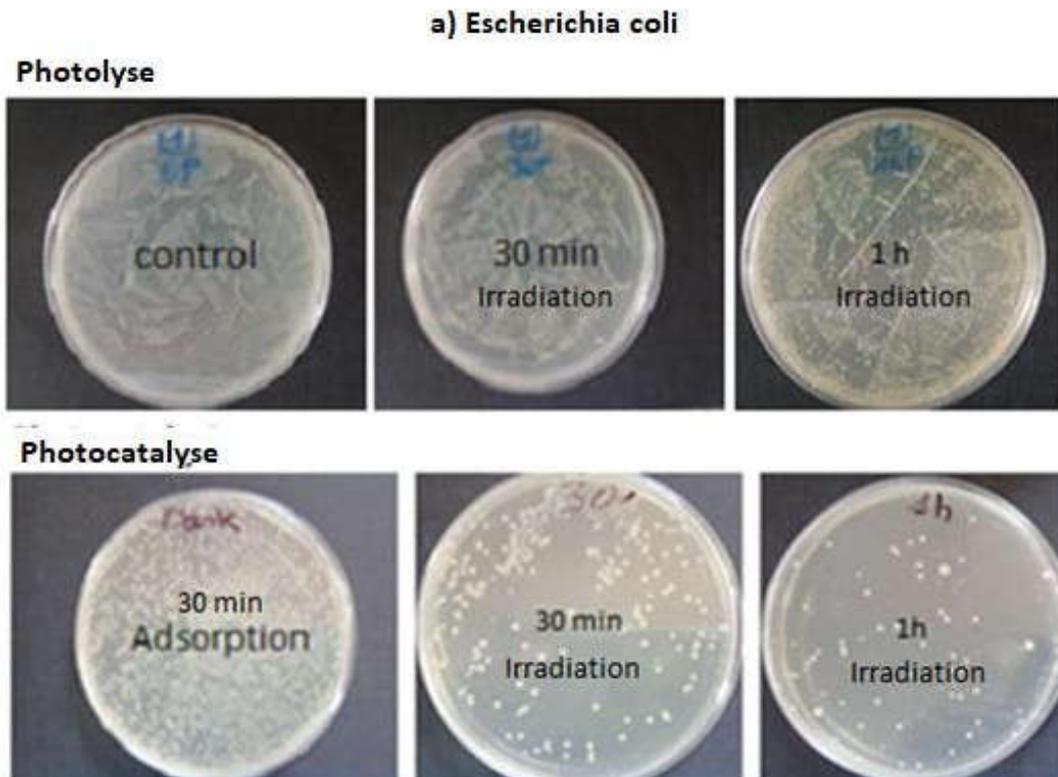
Les valeurs de diamètre de la zone d'inhibition observées pour les échantillons de 50 µl sont répertoriées dans le tableau VI.2. Nous constatons que les valeurs des diamètres des zones d'inhibition des deux bactéries sont proches, tout comme ceux des différents échantillons. Il est possible que malgré l'augmentation du volume des échantillons, la concentration effective de la substance active responsable de l'inhibition bactérienne reste constante. Cela pourrait être dû à une saturation de l'environnement autour des bactéries, où une certaine quantité des échantillons est suffisante pour inhiber leur croissance, et au-delà de cette quantité, aucun effet supplémentaire n'est observé.

Tableau VI.2 : Zone d'inhibition (en mm) des échantillons pour *E. coli* et *S. aureus* (V=50 µl).

Echantillons	BN (1)	BA (2)	FeBA (3)	TiO ₂ /BA (4)	TiO ₂ /BN (5)	TiO ₂ /FeBA (6)	TiO ₂ (7)
<i>E. Coli</i> (mm)	19	21	19	16	18	17	17
<i>S. aureus</i> (mm)	20	22	18	16	19	20	19

VI.1.2. Méthode du flacon agité

Dans cette partie, l'efficacité du nanocomposite TiO_2/FeBA pour éliminer les bactéries *E. coli* et *S. aureus* dans l'obscurité et sous lumière solaire simulée a été étudiée. Le test implique de contaminer artificiellement la suspension en y introduisant les microorganismes en moyen d'un inoculum. Les images des plaques de colonies de bactéries témoins (échantillons sans TiO_2/FeBA) et traitées (avec TiO_2/FeBA) sont présentées sur la **Figure VI.6**.



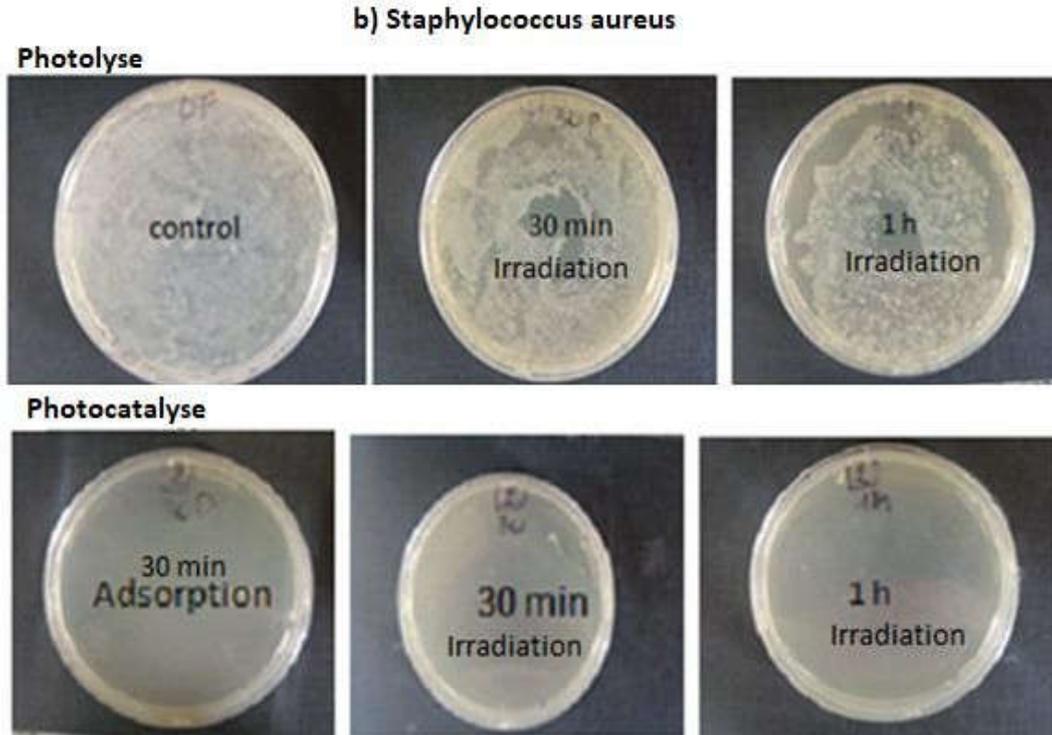


Figure VI.6 : Effet antibactérien de TiO_2/FeBA contre (a) *E. coli* et (b) *S. aureus*; Photolyse (bactérie seule à différents temps d'irradiation), adsorption (bactérie + TiO_2/FeBA à l'obscurité) et photocatalyse (bactérie + TiO_2/FeBA à différents temps d' irradiation)

En l'absence de catalyseur, une faible capacité antibactérienne a été observée sous le simulateur solaire (**Figure VI.6a et VI.6b**) par rapport au contrôle, suggérant que les *E. coli* et *S. aureus* pouvaient survivre en présence d'irradiation lumineuse visible.

Dans l'obscurité, un phénomène d'adsorption se produit entre les bactéries et la surface de la bentonite, comme rapporté dans plusieurs études concernant l'adsorption de bactéries sur des surfaces minérales telles que la montmorillonite et la kaolinite [8,9], ainsi que sur des minéraux organiques et inorganiques [10]. Il est évident que l'inactivation sous la lumière visible est plus efficace que dans l'obscurité pour les bactéries *E. Coli*, lorsque le système était exposé aux irradiations du simulateur solaire, le dénombrement des colonies dans les boîtes traitées à différents temps était nettement inférieur à celui des boîtes témoins. Les résultats expérimentaux ont montré que TiO_2/FeBA inactivait environ 100% des colonies d'*E. Coli* en une heure d'incubation.

De manière plus intéressante, le taux d'adsorption des colonies de *S. aureus* sur la surface de TiO_2/FeBA était nettement amélioré par rapport à celui d'*E. Coli*. Dans l'obscurité, toutes les colonies ont été éliminées dans les 30 premières minutes, ceci étant attribué à la plus grande

surface de contact favorisant l'adhérence des bactéries. Lorsque le système était exposé à la lumière, le même résultat a été obtenu, et TiO₂/FeBA inactivait 100% des colonies de *S. aureus* en une heure.

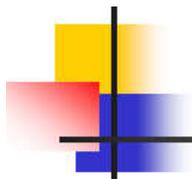
De nombreuses recherches ont démontré que les bactéries à Gram négatif étaient plus résistantes à l'activité bactéricide photocatalytique que les bactéries à Gram positif [11,12]. Les différences de structure de la paroi cellulaire entre les bactéries à Gram négatif et à Gram positif sont généralement considérées comme la principale cause de la variation de l'inactivation photocatalytique des bactéries [13]. Les bactéries à Gram négatif sont relativement plus résistantes en raison de la nature de leur paroi cellulaire, qui restreint l'absorption de nombreuses molécules aux mouvements à travers la membrane cellulaire [14,12].

Le TiO₂ détruit les bactéries lors de l'irradiation lumineuse principalement en raison de ses propriétés photocatalytiques. Plusieurs études ont souligné que les espèces réactives de l'oxygène (ROS) générées par les matériaux à base de TiO₂ étaient le principal mécanisme responsable de la dégradation de la paroi cellulaire et de la membrane cytoplasmique des bactéries [15,16]. Les ROS comprennent l'anion superoxyde (O₂⁻), h⁺, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le radical hydroxyle ([•]OH). Ces espèces produites ont la capacité de perturber directement les composants de la membrane cellulaire, compromettant l'intégrité de la membrane et même de perméabiliser les membranes bactériennes [17]. Dans une cellule, le processus d'oxydation commence généralement par les protéines, suivi de l'oxydation des membranes lipidiques, et enfin, l'ADN dans les noyaux des cellules bactériennes est affecté [17,18].

Références bibliographiques

- [1] M. B. K. Suhan *et al.*, « Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review », *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 36, p. 101050, 2023.
- [2] A. Azam, « Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains », *IJN*, p. 3527, juill. 2012, doi: 10.2147/IJN.S29020.
- [3] R. Dadi, « Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne », PhD Thesis, Université Paris-Nord-Paris XIII, 2019. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03119316/>
- [4] S. C. Motshekga, S. S. Ray, M. S. Onyango, et M. N. Momba, « Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay », *Journal of hazardous materials*, vol. 262, p. 439-446, 2013.
- [5] K. D. Morrison, R. Misra, et L. B. Williams, « Unearthing the antibacterial mechanism of medicinal clay: A geochemical approach to combating antibiotic resistance », *Scientific Reports*, vol. 6, n° 1, p. 19043, 2016.
- [6] C. C. Otto, J. L. Koehl, D. Solanky, et S. E. Haydel, « Metal ions, not metal-catalyzed oxidative stress, cause clay leachate antibacterial activity », *PloS one*, vol. 9, n° 12, p. e115172, 2014.
- [7] T. Pandiyarajan, R. Udayabhaskar, S. Vignesh, R. A. James, et B. Karthikeyan, « Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, n° 4, p. 2020-2024, 2013.
- [8] Z. Hong *et al.*, « Initial adhesion of *Bacillus subtilis* on soil minerals as related to their surface properties », *European J Soil Science*, vol. 63, n° 4, p. 457-466, août 2012, doi: 10.1111/j.1365-2389.2012.01460.x.
- [9] X. Zhou, Q. Huang, S. Chen, et Z. Yu, « Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* on montmorillonite, kaolinite, silica, goethite and Red soil », *Applied Clay Science*, vol. 30, n° 2, p. 87-93, 2005.
- [10] W. Q. Zhao *et al.*, « Sorption of *Streptococcus suis* on various soil particles from an Alfisol and effects on pathogen metabolic activity », *European journal of soil science*, vol. 63, n° 5, p. 558-564, 2012.
- [11] H. M. Yadav, T. V. Kolekar, S. H. Pawar, et J.-S. Kim, « Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO₂ nanoparticles under fluorescent light », *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 27, n° 3, p. 57, mars 2016, doi: 10.1007/s10856-016-5675-8.
- [12] L. Caballero, K. A. Whitehead, N. S. Allen, et J. Verran, « Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO₂ using fluorescent light », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 202, n° 2-3, p. 92-98, 2009.
- [13] H. M. Yadav, J.-S. Kim, et S. H. Pawar, « Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, n° 7, p. 1989-1998, juill. 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0118-2.
- [14] H. M. Yadav *et al.*, « Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 280, p. 32-38, 2014.
- [15] S.-M. Lam, J.-A. Quek, et J.-C. Sin, « Mechanistic investigation of visible light responsive Ag/ZnO micro/nanoflowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 353, p. 171-184, 2018.

- [16] H. Van Acker et T. Coenye, « The role of reactive oxygen species in antibiotic-mediated killing of bacteria », *Trends in microbiology*, vol. 25, n° 6, p. 456-466, 2017.
- [17] J. Hou *et al.*, « Toxicity and mechanisms of action of titanium dioxide nanoparticles in living organisms », *Journal of environmental sciences*, vol. 75, p. 40-53, 2019.
- [18] J. Du et J. M. Gebicki, « Proteins are major initial cell targets of hydroxyl free radicals », *The international journal of biochemistry & cell biology*, vol. 36, n° 11, p. 2334-2343, 2004.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le TiO_2 suscite un grand intérêt pour ses propriétés uniques et ses multiples applications. Il peut être dispersé sur des argiles, créant ainsi des nanoparticules de TiO_2 hautement photoactifs. Les argiles servent de support efficace pour le TiO_2 , offrant stabilité photochimique, transparence aux UV-visible (au-dessus de 240 nm) et une forte capacité d'adsorption sélective pour divers substrats.

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation photochimique en phase hétérogène du produit pharmaceutique tartrate de métoprolol (MET) comme polluant modèle. Cette étude comprend 4 axes principaux : La synthèse des différents matériaux, l'adsorption du MET sur l'argile modifiée FeBA, la dégradation photochimique du MET en milieu hétérogène par le nanocomposite TiO_2/FeBA et enfin l'activité antibactérienne des matériaux synthétisés.

➤ *Synthèse des matériaux*

Dans un premier temps, la bentonite naturelle (BN) provenant de Maghnia (Algérie) a subi un traitement acide pour obtenir de la bentonite activée (BA). Ensuite, l'intercalation de BA par Fe^{3+} , désignée sous le nom de FeBA, a été réalisée. Les nanoparticules de TiO_2 et les trois nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA) ont été synthétisés via un processus combiné de sol-gel et hydrothermal.

Les matériaux ont été caractérisés par DRX, MEB, BET, FT-IR, Raman et par spectroscopie UV-Visible. Les analyses des bentonites ont montré des pics correspondant à la montmorillonite, à la kaolinite et d'autres impuretés correspondant au quartz, au feldspath, à la calcite et à la dolomite. Les pics dans les NPs de TiO_2 et les nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA , et TiO_2/FeBA) sont attribués à la phase anatase. Il n'y a pas de pics distinctifs de la bentonite dans les diffractogrammes des nanocomposites en raison du grand nombre de nanoparticules de dioxyde de titane chargées sur les bentonites. L'analyse des spectres UV-visibles des NPs de TiO_2 et des nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA , et TiO_2/FeBA) montre une bonne absorption dans le visible.

➤ *Adsorption du MET sur la bentonite*

Nous avons étudié l'adsorption de notre polluant modèle, le MET (PP cationique), sur la bentonite naturelle (BN) et modifiée BA et FeBA.

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur les 3 différentes bentonites (BN, BA et FeBA) a été déterminé dans nos conditions expérimentales : $[\text{MET}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ et $[\text{Adsorbant}] = (1 \text{ g L}^{-1})$ avec un temps de contact de 180

min. Le rendement d'adsorption se présente comme suit FeBA >BA >BN avec des taux d'adsorption de 95,23%, 86,76% et 79%, pour FeBA, BA et BN respectivement montrant une grande disponibilité des sites de rétention.

L'influence de divers paramètres a été étudiée en vue d'améliorer et de mieux comprendre le processus d'adsorption.

L'influence du rapport Adsorbat/Adsorbant sur la capacité d'adsorption de FeBA, montre que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention du MET. En effet, lorsqu'une quantité significative d'adsorbant est présente, elle entraîne la formation d'agrégats de particules, ce qui se traduit par une diminution de la surface d'adsorption totale.

La quantité adsorbée à l'équilibre du MET est dépendant du pH initial de la solution.

Les effets des sels (chlorures et sulfates) pour une même concentration de ces sels ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) montrent une diminution dans la capacité et la cinétique d'adsorption du MET ces conditions. Les ions ont tendance à s'adsorbé sur la bentonite diminuant ainsi l'adsorption du MET à la surface de l'argile.

Les études thermodynamiques démontrent la faisabilité et la spontanéité d'une physisorption de nature endothermique avec une diminution du désordre dans le système.

Les isothermes d'adsorption permettent de conclure que l'adsorption du MET sur FeBA est mieux décrite par le modèle de Temkin comparativement à celui de Langmuir et Freundlich. L'isotherme d'adsorption est de type II ou isotherme en S : correspondant à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat.

Sur le plan cinétique, l'absorption du MET suit un modèle du 2ème ordre.

➤ *Photochimie*

Les études préliminaires sont menées sur la photolyse du MET à différentes longueur d'onde : 254 nm, 365 nm, UV-visible (suntest) et enfin sous rayonnement solaire. Les résultats ont permis de montrer qu'il n'est pas photolysable par les rayonnements UV.A ($\lambda > 280 \text{nm}$) et aucun changement n'a été observé dans l'allure du spectre avec la variation du pH en dessous du pKa (9,7).

L'effet du pH initial de la solution sur l'élimination du MET dans le système TiO_2/FeBA montre une forte dépendance du pH de la solution sur le système. On a observé un effet bénéfique sur

la dégradation photocatalytique des molécules de MET dans des valeurs de pH neutres et alcalines, jusqu'à pH inférieur au pKa (9.7).

L'implication des espèces réactives de l'oxygène (ROS) produites dans le processus photocatalytique a permis de conclure que les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) sont les principales espèces responsables de l'élimination du substrat.

Le processus photocatalytique dépend fortement de la nature de l'irradiation, différentes sources lumineuses : artificielles (lumière UV, lumière UV-Visible) et naturelle (lumière solaire) ont permis de démontrer l'efficacité dans les conditions environnementales (lumière solaire).

L'étude en laboratoire sous des conditions environnementales pertinentes (eau du robinet, eau de source, eau de mer et eau de rivière) a révélé une dégradation accrue du MET dans l'eau de mer et a confirmé l'efficacité du système pour décomposer le produit pharmaceutique dans toutes les matrices d'eau testées, avec des taux de dégradation particulièrement élevés, notamment sous l'exposition à la lumière solaire.

L'utilisation de TiO_2/FeBA a facilité la dégradation du produit pharmaceutique et a conduit à une minéralisation complète après un laps de temps variable selon la source d'irradiation.

La température de calcination du nanocomposite TiO_2/FeBA influe sur la phase cristalline du matériau, par conséquent sur son activité. Le meilleur rendement a été observé pour le matériau calciné à 400°C.

La récupération du catalyseur est cruciale en photocatalyse, généralement exempte de problèmes d'élimination des déchets. Le TiO_2/FeBA a montré une bonne réutilisabilité pendant 4 cycles de photodégradation.

➤ ***Activité antibactérienne***

Les propriétés antibactériennes des échantillons de bentonite (BN, BA et FeBA), des nanoparticules de TiO_2 et des nanocomposites (TiO_2/BN , TiO_2/BA et TiO_2/FeBA) ont été évaluées en utilisant *Escherichia coli* (bactérie Gram négatif) de *Staphylococcus aureus* (bactérie Gram positif). Les évaluations ont été menées selon deux méthodes distinctes : la méthode de diffusion en puits et la méthode du flacon agité (dans l'eau saline).

Les tests réalisés par la méthode de diffusion en puits ont été effectués à trois valeurs de pH : pH \approx 10 (imposé par le DMSO), pH=3 et pH=1.

Les résultats indiquent qu'aucune inhibition de la croissance n'a été constatée pour tous les échantillons dans des conditions où le pH était proche de 10 ou égal à 3. En revanche, les échantillons présentant un pH de 1 ont démontré une remarquable activité antibactérienne.

La seconde méthode, la méthode du flacon agité (dans l'eau saline) a porté sur l'efficacité du nanocomposite TiO₂/FeBA dans l'élimination des bactéries *E. coli* et *S. aureus* à la fois dans l'obscurité et sous une lumière solaire simulée. Une faible capacité antibactérienne a été observée sous le simulateur solaire par rapport au contrôle.

Dans l'obscurité en présence de catalyseur (TiO₂/FeBA), un phénomène d'adsorption se produit entre les bactéries et la surface de la bentonite.

Lorsque les bactéries *E. Coli* étaient exposées aux irradiations du simulateur solaire, le dénombrement des colonies dans les boîtes traitées à différents temps était nettement inférieur à celui des boîtes témoins en particulier pour l'*E. Coli*.

En conclusion, le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité du nanocomposite TiO₂/FeBA utilisé sous irradiation artificielle et solaire ainsi que l'efficacité du procédé dans des effluents réels et également la capacité à venir à bout de certaines souches bactériennes. . En explorant ces nouveaux systèmes de traitement, cette thèse vise à contribuer à la mise au point de méthodes plus respectueuses de l'environnement pour éliminer les polluants dangereux. L'utilisation de l'énergie solaire comme source d'activation pour les processus photocatalytiques ouvre de nouvelles perspectives écologiques et économiques.

Perspectives

Les nanocomposites TiO₂/Fe-Bentonite ont montré une bonne efficacité photocatalytique sous irradiation solaire dans différentes matrices d'eau. Ce pourrait être une voie d'avenir prometteuse pour l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs photocatalytiques de traitement des eaux usées.

En perspectives, nous proposons de :

- ❖ Effectuer des expérimentations en conditions réelles sur les rejets industriels ;
- ❖ Développer une plateforme solaire innovante tout en optimisant la conception du réacteur solaire pour accroître sa surface d'interaction;
- ❖ Identifier les photoproduits de dégradation et proposer un mécanisme réactionnel ;
- ❖ Effectuer des études plus poussées sur une plus large gamme de bactéries afin de mieux cerner le pouvoir antibactérien.

RESUME

Dans cette étude nous avons utilisé le tartrate de métoprolol (MET) comme polluant modèle pour montrer l'efficacité des nanocomposites (TiO_2 /argile) dans le processus photocatalytique en milieu hétérogène.

Les études préliminaires menées sur la photolyse du MET ont permis de montrer qu'il n'est pas photolysable par les rayonnements UV A.

Les différents matériaux (bentonites et TiO_2 /bentonites) ont été élaborés au sein du laboratoire et caractérisés par différentes méthodes (DRX, MEB, BET...) afin de déterminer au mieux leurs propriétés structurales et morphologiques. La bentonite est constituée majoritairement de montmorillonite et d'autres impuretés cristallines. Quant aux nanoparticules de TiO_2 et aux nanocomposites TiO_2 /bentonites, la phase anatase a été formées avec succès et les photocatalyseurs possèdent un pouvoir photocatalytique dans la région du visible.

Les argiles pontées au TiO_2 ont montré des propriétés photocatalytiques importantes par rapport aux nanoparticules de TiO_2 seules pour la dégradation du tartrate de métoprolol (MET). Le nanocomposite TiO_2 /fer/bentonite (TiO_2 /FeBA) a donné le meilleur rendement photocatalytique. Les cinétiques de photodégradation du MET ont permis de conclure que les radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) sont les principales espèces responsables de l'élimination du substrat. L'optimisation des paramètres importants dans le processus photochimique (concentration du catalyseur, pH, les ions inorganiques) a été examinée.

Des tests sur des effluents réels ont également confirmés l'efficacité du système pour décomposer le produit pharmaceutique dans toutes les matrices d'eau testées, avec des taux de dégradation particulièrement élevés, en particulier lorsqu'exposés à la lumière solaire.

Des taux de minéralisation totale du produit pharmaceutique ont été obtenus dans un délai variable selon la source d'irradiation. Le TiO_2 /FeBA a montré une bonne réutilisabilité pendant 4 cycles de photodégradation.

Les activités antibactériennes de tous les échantillons ont été évaluées en utilisant *Escherichia coli* (bactérie à Gram négatif) et *Staphylococcus aureus* (bactérie à Gram positif). Une inactivation bactérienne considérablement élevée a été obtenue dans l'heure suivant l'irradiation par la lumière visible pour les colonies d'*E. coli*. Cependant, dans l'obscurité, toutes les colonies de *S. aureus* ont été tuées dans les 30 premières minutes.

Mots clés : Bentonite, TiO_2 , Nanocomposites, Dégradation photocatalytique, Activité antibactérienne, irradiation solaire.

ABSTRACT

In this study, we used metoprolol tartrate (MET) as a model pollutant to demonstrate the efficiency of nanocomposites (TiO₂/clay) in the heterogeneous photocatalytic process.

Preliminary studies conducted on the photolysis of MET have shown that it is not photolyzable by UV A radiation. The different materials (bentonites and TiO₂/bentonites) were prepared in the laboratory and characterized using various methods (XRD, SEM, BET, etc.) to best determine their structural and morphological properties. Bentonite is predominantly composed of montmorillonite and other crystalline impurities. As for the TiO₂ nanoparticles and TiO₂/bentonite nanocomposites, the anatase phase was successfully formed, and the photocatalysts exhibit photocatalytic activity in the visible region.

The TiO₂-modified clays showed significant photocatalytic properties compared to TiO₂ nanoparticles alone for metoprolol tartrate (MET) degradation. The TiO₂/iron/bentonite nanocomposite (TiO₂/FeBA) exhibited the best photocatalytic efficiency.

The kinetics of MET photodegradation allowed us to conclude that hydroxyl radicals ([•]OH) are the main species responsible for substrate removal. Optimization of important parameters in the photochemical process (catalyst concentration, pH, inorganic ions) was investigated.

Tests on real effluents have also confirmed the system's effectiveness in breaking down the pharmaceutical product in all tested water matrices, with particularly high degradation rates, especially when exposed to sunlight. Total mineralization rates of the pharmaceutical product were achieved within a variable timeframe depending on the radiation source. TiO₂/FeBA also demonstrated good reusability over 4 cycles of photodegradation.

The antibacterial activities of all samples were evaluated using *Escherichia coli* (Gram-negative bacteria) and *Staphylococcus aureus* (Gram-positive bacteria). A significantly high bacterial inactivation was achieved within one hour of visible light irradiation for *E. coli* colonies. However, in darkness, all colonies of *S. aureus* were killed within the first 30 minutes.

Keywords: Bentonite, TiO₂, Nanocomposites, Photocatalytic degradation, Antibacterial activity, Sunlight.

ملخص

في هذه الدراسة، استخدمنا تترترات الميتوبرولول (MET) كملوث نموذجي لإظهار فعالية النانومركبات (TiO_2 / طين) في عملية التحلل الضوئي الغير متجانس في البيئة.

أظهرت الدراسات الأولية التي أجريت على تحلل ضوئي لتترترات الميتوبرولول (MET) أنه لا يمكن تحليله بواسطة أشعة فوق البنفسجية من النوع (UV A).

تم تطوير المواد المختلفة (البنتنويت و TiO_2 / البنتنويت) داخل المختبر وتم توصيفها باستخدام أساليب مختلفة (DRX، BET، MEB ...) لتحديد خصائصها الهيكلية والمورفولوجية بشكل أفضل. تتكون البنتنويت بشكل رئيسي من المونتموريلونيت وشوائب بلورية أخرى. أما بالنسبة لجسيمات TiO_2 النانوية ومركبات (TiO_2 / البنتنويت) النانوية، فقد تم تشكيل مرحلة الأناتاز (Anatase) بنجاح وتمتلك المحفزات الضوئية قدرة ضوئية في منطقة الضوء المرئي.

أظهرت الطين المرتبط بـ TiO_2 خصائص فوتوكاتاليتية مهمة مقارنة بالجسيمات النانوية TiO_2 بمفردها لتحلل تترترات الميتوبرولول (MET). أظهر المركب ($TiO_2/FeBA$) أفضل أداء فوتوكاتاليتي.

أظهرت الحركية الفوتوكاتاليتية لتحلل MET أن الراديكالات الهيدروكسيلية (*OH) هي الجزيئات الرئيسية المسؤولة عن إزالة المركب الأساسي. تم اختبار مختلف العوامل الفيزيائية والكيميائية (تركيز MET، الأيونات اللاعضوية، pH ...) من أجل تحسين كفاءة النظام.

أكدت الاختبارات على المياه الفعلية (الطبيعية) أيضاً فعالية النظام في تحلل المنتج الدوائي في جميع مصادر المياه المختبرة، مع معدلات تحلل مرتفعة بشكل خاص، خاصة عند التعرض لأشعة الشمس.

تم الحصول على معدلات تحلل كامل للمنتج الدوائي في فترة زمنية متفاوتة اعتماداً على مصدر الإشعاع. وأظهر $TiO_2/FeBA$ قابلية جيدة لإعادة الاستخدام لمدة 4 دورات من عملية التحلل الضوئي.

تم تقييم الأنشطة المضادة للبكتيريا لجميع العينات باستخدام *Escherichia coli* (بكتيريا غرام سالب) و *Staphylococcus aureus* (بكتيريا غرام موجب). تم الحصول على نشاط مضاد للبكتيريا مرتفع بشكل ملحوظ خلال ساعة واحدة فقط بعد التعرض للضوء المرئي لتجمعات *E. coli* ومع ذلك، في الظلام، تم قتل جميع تجمعات *S. aureus* في الـ 30 دقيقة الأولى.

كلمات مفتاحية: بنتنويت، TiO_2 ، النانومركبات، تحلل فوتوكاتاليتيكي، النشاط المضاد للبكتيريا، اشعة الشمس.