

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

HAMICHE Anissa et BENDELLALI Thanina

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un film composite de Chitosane/TiO₂(P25):
Application pour la dégradation de la tétracycline hydrochloride (TC) par le
procédé photocatalytique hétérogène**

Soutenue le : 27 juin 2019

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mme AISSANI Farida

Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia

Présidente

Mr YAHIAOUI Idris

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examinatrice

Mr YAHIAOUI Idris

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Encadreur

Mme IKHLEF Tassaadit

MAA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Co-Encadreur

Remerciement

Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui nous a donné pour terminer ce travail.

*Nous tenons particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à monsieur **YAHIAOUI** d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide, son soutien, sa générosité, sa compréhension et ses encouragements constants. On le remercie également pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée et l'autonomie qu'il nous a laissée en notre travail.*

*On tient à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mme **AISSANI**, Professeur à l'université de BEJAIA, pour les conseils qu'elle nous a donné et pour tous ce qu'elle a pu nous apporté.*

On souhaite remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire génie de l'environnement.

On témoigne notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.

Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, nous a aidé et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères reconnaissances.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

*A mon père et ma mère en témoignage de leurs
précieux sacrifices et mon amour profond.*

A mes frères : Fahem et Lyes

A ma sœur : Kenza

A tous ceux qui me sont chers....

Thanina

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

*A mon père et ma mère en témoignage de leurs
précieux sacrifices et mon amour profond.*

*A mes frères : **Azzedine** et **Lyes***

*A mes sœurs : **Ghania**, **Ouahiba**, **Samira** et **Lydia***

A tous ceux qui me sont chers....

Anissa

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Partie 1 :

Les antibiotiques

I.1 Les antibiotiques dans l'environnement.....	4
I.1.1 Classification des antibiotiques	4
I.1.2 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement.....	4
I.1.3 Les concentrations d'antibiotiques dans l'environnement.....	5
I.1.4 Impact des résidus pharmaceutiques sur l'environnement.....	6
I.1.5 Les tétracyclines.....	7
I.1.5.2 Propriétés physiques des tétracyclines	8

Partie 2 :

Stratégies de lutte contre la pollution causée par les résidus pharmaceutiques

I.2 Les procédés de traitement	9
I.2.1 Procédés classiques	9
I.2.1.1 Procédés biologiques	9
I.2.1.2 Procédés physiques et physico-chimiques.....	9
I.2.2 Procédés d'oxydation avancés (POAs)	11
I.2.2.1 Réactivité et mécanismes d'action des radicaux hydroxyles	11
I.2.2.2 Principaux procédés d'oxydation avancée	12
I.2.3 Photocatalyse hétérogène	13
I.2.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	13

I.2.3.2 Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau	15
I.2.3.3 Procèdes d'immobilisation d'un catalyseur sur un support.....	16

Chapitre II

Principaux paramètres influençant la dégradation des composés organiques récalcitrants par voie photocatalytique

II.1 Paramètres influençant l'activité photocatalytique	18
II.1.1 Influence du pH.....	18
II.1.2 Effet de la température.....	20
II.1.3 Effet de la masse du photocatalyseur.....	20
II.1.4 Influence de la concentration initiale en polluant	22
II.1.5 Effet des accepteurs d'électrons.....	23

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1 Réactifs et procédure expérimental.....	26
III.1.1 Produits chimiques et réactifs.....	26
III.1.2 Tétracycline hydrochloride.....	26
III.1.3 Chitosane	27
III.1.4 Photocatalyseur.....	27
III.2 Réacteur photocatalytique et procédure expérimentale	28
III.2.1 Réacteur photocatalytique	28
III.2.2 Procédure expérimentale	28
III.2.2.1 Préparation des films de Chitosane/ TiO ₂	28
III.2.2.2 Test photocatalytique	28
III.3 Méthode d'analyse.....	29
III.3.1 Suivi de la concentration en tétracycline des solutions	29
III.4 Techniques de caractérisation.....	29

III.4.1 Détermination de l'énergie de gap	29
III.4.2 Microscopie électronique à balayage	29
III.4.3 Diffraction des rayons X.....	30
III.4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	30
III.4.5 pH point zéro charge.....	30

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1 Caractérisation physico-chimique du film Chitosane /TiO ₂ (P25)	31
IV.1.1 pH point de charge nulle	31
IV.1.2 Diffraction des Rayons X	32
IV.1.3 Energie de gap	33
IV.1.4 Caractérisation des films par Microscopie Electronique à Balayage MEB	34
IV.1.5 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des films ..	34
IV.2 Etude paramétrique.....	35
IV.2.1 Adsorption, photolyse et photodégradation de la tétracycline	35
IV.2.2 Effet du pH de la solution sur l'adsorption de la tétracycline sur le film de Chitosane/TiO ₂ (P25).....	36
IV.2.3 Effet du rapport pondéral Chitosane/TiO ₂ (P25).....	37
IV.2.4. Effet de la masse en catalyseur.....	39
IV.2.5 Effet de la concentration initiale en tétracycline	40
IV.2.6 Effet du pH de la solution sur la dégradation de la tétracycline.....	41
IV.2.6 Effet de l'agitation sur le taux de dégradation de la tétracycline	42
IV.2.7 Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la TC en solution agitée.....	44
IV.2.7.1 Modélisation de la cinétique de dégradation de la TC.....	45
IV.2.8 Tests de reproductibilité et durée de vie du film Chitosane/TiO ₂	47
Conclusion générale.....	49

Liste des figures

Figure I.1. Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement.....	5
Figure I.2. La forme anion et la forme radical de l'hydroxyle.....	11
Figure I.3. Photoexcitation d'un semi-conducteur.....	14
Figure I.4. Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.....	14
Figure I.5. Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation.....	15
Figure II.1. Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH.....	19
Figure II.2. Effet du pH sur la dégradation de l'Amoxicilline.....	20
Figure II.3. Influence de la concentration en TiO ₂ sur la dégradation de la TC.....	21
Figure II.4. Rendement de la photodégradation du méthyle orange pour différents rapports en poids de Cs-TiO ₂	22
Figure II.5. Cinétique de dégradation de sulfaméthoxazole pour différentes concentrations initiales.....	23
Figure II.6. Variation de la constante de vitesse de dégradation de la tétracycline en fonction de la concentration de H ₂ O ₂	25
Figure III.1. Structure moléculaire de la tétracycline.....	26
Figure III.2. Structure chimique du Chitosane.....	27
Figure III.3. Dispositif expérimental.....	28
Figure III.4. Courbe d'étalonnage de la tétracycline à 365 nm.....	29
Figure IV.1. pH de point de charge nulle (pH _{pzc}) du film Chitosane /TiO ₂ (P25).....	32
Figure IV.2. Diffractogrammes de rayons X du film Chitosane/TiO ₂ (P25) (a) et de la poudre de TiO ₂ (P25) b)	32
Figure IV.3. Energie de la bande interdite pour TiO ₂ P25 (a)et du film Chitosane/TiO ₂ (P25)(b).....	33
Figure IV.4. Micrographies de la surface du film (a) chitosane seul, (b) chitosane/TiO ₂ ...	34

Figure IV.5. Spectre IRTF de (a): Chitosane seul, (b): Chitosane/TiO ₂ (P25) (0.12g/0.03g), (c):Chitosane/TiO ₂ (P25) (0.12g/0.06g).....	35
Figure IV.6. Adsorption et dégradation de la TC par photolyse et photocatalyse.....	36
Figure IV.7. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de la TC sur le film Chitosane/TiO ₂	37
Figure IV.8. Effet du rapport Chitosane/TiO ₂ (P25) sur la photodégradation de la TC.....	38
Figure IV.9. Micrographies montrant la morphologie des films chitosane/TiO ₂ avec différents rapports pondéraux : (a) chitosane seul, (b) 0.12g/0.03g, (c)0.12g/0.06g, (d)0.12g/0.12g.....	39
Figure IV.10. Effet de la masse en catalyseur sur le taux de dégradation de la TC.....	40
Figure IV.11. Effet de la concentration initiale en TC sur sa cinétique de dégradation.....	41
Figure IV.12. Photodégradation de la TC en fonction du pH.....	42
Figure IV.13. Effet de l'agitation sur la cinétique de dégradation de la TC pour 5 et 30mg/L.....	43
Figure IV.14. Effet de la concentration initiale en TC sur sa cinétique de dégradation.....	44
Figure IV.15. Données expérimentales, modèle cinétique de premier ordre, modèle cinétique de second ordre et modèle de Langmuir – Hinshelwood pour la dégradation photocatalytique de la TC en présence du film Chitosane/TiO ₂	46
Figure IV.16. Evolution de l'activité catalytique du film Chitosane/TiO ₂ (P25) en fonction du nombre d'utilisations et effet du type de lavage (a): lavage à l'eau chaude, (b): lavage avec une solution de NaOH (0,1M).....	47

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Les principales classes d'antibiotiques.....	4
Tableau I.2. Présence des principales classes d'antibiotiques dans les eaux.....	6
Tableau 1.3. Concentration en tétracyclines dans le milieu environnemental....	7
Tableau I.4. Comparaison de quelques procédés utilisés dans le traitement des eaux.....	10
Tableau I.5. Classification des procédés d'oxydations avancée.....	12
Tableau.I.6. Liste des travaux effectués sur l'immobilisation du TiO ₂	17
Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques de la TC.....	26
Tableau IV.1. Constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration initiale en TC	40
Tableau IV.2. Constantes de vitesse apparentes de la dégradation en fonction de la concentration initiale en TC sans agitation et avec agitation.....	43
Tableau IV.3. Constantes de vitesse prédites à partir de la méthode non linéaire pour la dégradation photocatalytique de la TC en présence du film TiO ₂ /Chitosane.....	45

Introduction générale

L'eau est un besoin vital et l'accès à une eau de bonne qualité nécessite un engagement de notre part pour sa protection [1]. Les progrès industriels modernes ont généré une vaste gamme de composés toxiques non biodégradables de nature synthétique, tels que les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les colorants ainsi que les composés antiparasitaires utilisés dans le secteur agricole. La pollution de l'eau par ces substances continue d'être critique à l'égard des problèmes environnementaux [2].

L'élimination des antibiotiques est difficile et exige un processus coûteux. Ces dernières années, le traitement de la pollution générée par les résidus de médicaments, y compris les antibiotiques, a suscité un intérêt croissant. Les procédés biologiques, les plus rentables pour le traitement des eaux usées, qui sont destructeurs et ont fait l'objet d'études approfondies ne semblent pas toujours pertinents pour l'élimination des composés récalcitrants en raison de leur faible biodégradabilité. Certains traitements conventionnels tels que l'adsorption sur charbon actif, les procédés membranaires, la coagulation-floculation, les oxydations chimiques... ayant prouvé leur efficacité ont pour inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou nécessitant une régénération des matériaux souvent très coûteuse [3].

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères, limitant l'utilisation de réactifs chimiques pour dépolluer les effluents aqueux, a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), pour purifier les eaux polluées. Ces radicaux sont utilisés pour dégrader par voie oxydative les polluants organiques toxiques persistants et bio-accumulatifs contenus dans l'eau, en les transformant en sous-produits biodégradables puis en les minéralisant en dioxyde de carbone et l'eau si nécessaire [4].

Parmi les différents procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse en présence de TiO_2 s'est révélée être une technologie prometteuse pour le traitement des eaux polluées. Les principaux avantages de ce procédé sont l'absence de limite de transfert de masse, le fonctionnement dans des conditions ambiantes, et le catalyseur est peu coûteux, disponible, non toxique, non polluant et photo-chimiquement stable [5].

Les progrès récents de la photocatalyse se sont concentrés sur l'amélioration de la performance actuelle des photoréacteurs afin de rendre le procédé économiquement réalisable. Par exemple, l'immobilisation du photocatalyseur sur un matériau (verre, biopolymère comme le Chitosane...) réduit considérablement certains des inconvénients de l'application pratique de la photocatalyse hétérogène en présence de nanoparticules. En effet, l'immobilisation du catalyseur permet d'éliminer l'étape de filtration nécessaire à la récupération des nanoparticules catalytiques [6]. L'objectif de notre étude consiste à fixer le dioxyde de titane dans un film de chitosane qui sera utilisé pour dégrader des résidus d'origine pharmaceutique et plus particulièrement la tétracycline. Le choix de cet antibiotique est dû à sa large utilisation en médecine vétérinaire et en aquaculture pour lutter contre les maladies et favoriser la croissance. En termes de production et d'utilisation, la tétracycline (TC) est le deuxième antibiotique le plus populaire utilisé dans l'alimentation du bétail pour lutter contre les maladies et ce pendant plusieurs décennies [7]. L'accumulation de cet antibiotique connu pour sa toxicité et sa biorécalcitrance dans l'eau et les sols peut engendrer de sérieux problèmes à notre environnement. Quant au choix du chitosane, celui-ci est dû au fait que ce matériau est un biopolymère cationique obtenu à partir de crustacés tels que les crevettes et les coquilles de crabe et produit par la N-désacétylation de la chitine, le deuxième polymère naturel le plus abondant. En raison de son hydrophilie, de son excellent pouvoir filmogène, de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa grande réactivité chimique, le chitosane peut être un matériau prometteur dans le domaine de la photocatalyse. Certains travaux publiés ont démontré que le chitosane et le TiO_2 possèdent séparément des propriétés antibactériennes sous irradiation ultraviolette [8].

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre consacré à la synthèse bibliographique est scindé en deux parties : la première porte sur la problématique liée à la présence des résidus d'antibiotiques dans l'environnement et les risques potentiels associés à ces composés réfractaires. Dans la seconde partie, nous avons passé en revue les méthodes de dépollutions les plus utilisées et nous avons mis l'accent sur les procédés d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse.

- Le deuxième chapitre a été consacré aux facteurs influençant l'activité photocatalytique à savoir la masse en photocatalyseur ($\text{TiO}_2(\text{P25})$), la concentration initiale en polluant, la température et le pH de la solution.
- Dans le troisième chapitre sont décrits le principe de l'élaboration du film Chitosane/ TiO_2 , les techniques de caractérisation du film préparé, le dispositif expérimental et la procédure suivie dans les essais de dégradation de l'antibiotique choisi.
- Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part, à la caractérisation du film chitosane/ TiO_2 et d'autre part, à l'optimisation des paramètres opératoires influents sur son activité photocatalytique.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus et ensuite un certain nombre de perspectives sont présentés à la fin de ce mémoire.

Partie 1 : Les antibiotiques

I.1 Les antibiotiques dans l'environnement

I.1.1 Classification des antibiotiques

Un des groupes de médicaments les plus importants est celui des antibiotiques. À dose thérapeutique, ils ont une action spécifique avec un pouvoir destructeur sur les micro-organismes et sensés être de moindre toxicité pour les autres cellules. Les travaux qui concernent la détection des antibiotiques dans l'environnement sont de plus en plus nombreux en raison de leur grande consommation et de leur effet toxique sur le système écologique [9].

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères, tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique. Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peut être divisé en plusieurs classes comme le montre le tableau I.1 [10].

Tableau I.1 Les principales classes d'antibiotiques [10].

Classe	Exemple
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Triméthoprim	Triméthoprim
Quinolones	Ciprofloxacine
Phénicol	Chloramphénicol
Macrolides	Tylosine
Tétracyclines	Chlorotétracycline
Bêta-lactamines	Amoxicilline
Glycopeptide	Vancomycine

I.1.2 Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement

Les principales sources de rejets d'antibiotiques et d'autres médicaments dans l'environnement (Fig. I.1) sont l'industrie pharmaceutique, l'agriculture intensive et les résidus d'excrétion humaine [11]. Bien que la quantité de ces déchets pharmaceutiques dans l'environnement aquatique soit faible, leur accumulation à long terme constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres [12].

De nombreux antibiotiques dont 90 % sont excrétés du corps par l'urine et 75 % par les selles sont solubles dans l'eau. Par conséquent, certains des premiers hurlements de douleur sont susceptibles d'être entendus dans la contamination du milieu aquatique [13].

Jusqu'à la fin des années 1990, il n'y avait pas eu d'études systématiques sur les résidus d'antibiotiques dans le milieu aquatique et les problèmes de contamination. Des études récentes ont montré que plus de quatre-vingts types d'antibiotiques tels que les macrolides, les sulfamides et les tétracyclines ont été détectés dans les eaux en Autriche, en Allemagne, au Royaume-Uni, en Italie, en Espagne, Suisse, Pays-Bas, États-Unis et Japon [13].

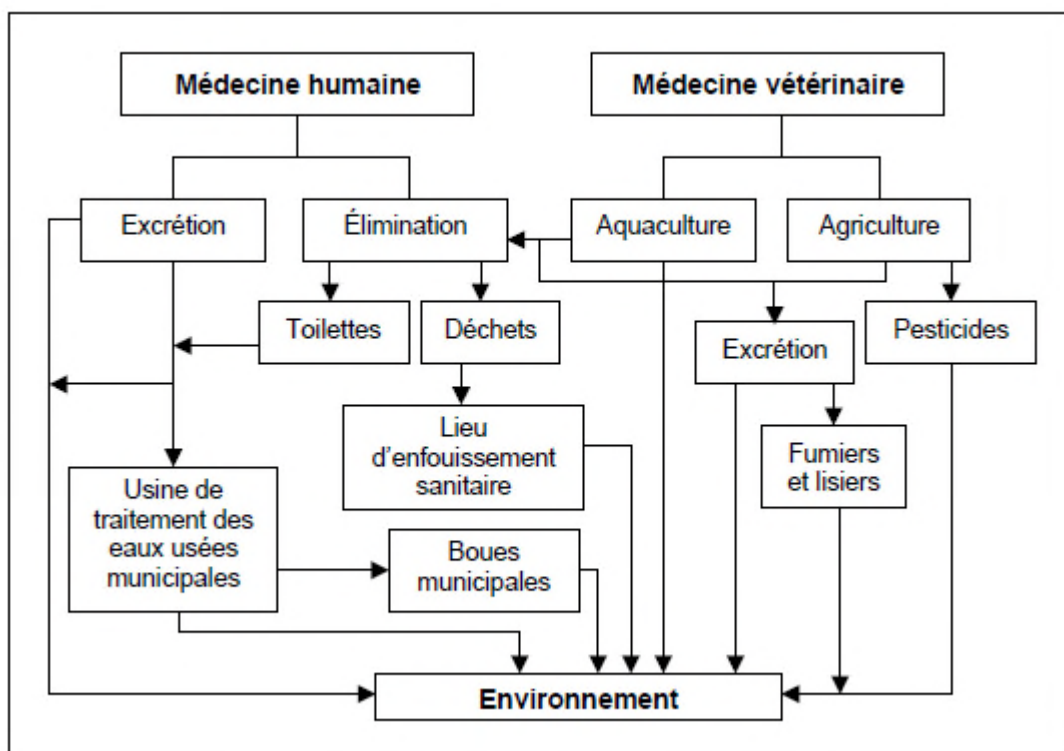


Figure I.1. Principales sources de rejets des médicaments dans l'environnement [14].

I.1.3 Les concentrations d'antibiotiques dans l'environnement

Ces dernières années, un nombre croissant de publications confirment la présence de produits pharmaceutiques à différentes concentrations dans l'environnement [15].

La concentration en antibiotique dans les milieux naturels comme le sol ou l'eau varie de quelques nanogrammes à des centaines de nanogrammes par litre. Les quantités les plus élevées se trouvent généralement dans les zones soumises à de fortes pressions anthropiques telles que les effluents hospitaliers et les effluents d'eaux usées [16].

Le Tableau I.2 montre des données sur la présence des antibiotiques dans les eaux contaminées. Ces valeurs indiquent que la concentration de la plupart des antibiotiques dans les eaux usées sont de l'ordre de 100 à 500 ng/L, dans les eaux naturelles de 10 à 200 ng/L et dans l'eau potable autour de 1 ng/L [17].

Tableau I.2 Présence des principales classes d'antibiotiques dans les eaux [17]

	Eaux usées	Eaux naturelles	Eaux potables
Classe	Concentration moyenne (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L)	Concentration moyenne (ng/L)
Sulfonamides	300	120	0.4
β -Lactamines	300	11	N.D
Tétracyclines	530	192	N.D
Macrolides	110	11	3
Diaminopyrimidines	270	18	N.D
Lincosamides	60	18	N.D
Quinolones	205	27	2

N.D : donnée non disponibles

I.1.4 Impact des résidus pharmaceutiques sur l'environnement

La pollution de l'environnement par les antibiotiques est un problème mondial; ces substances possèdent généralement une activité biologique et une persistance élevées, ce qui détermine les risques écologiques potentiels inévitables pour l'environnement. En particulier, avec le développement rapide de l'élevage moderne, la menace que représentent les antibiotiques pour l'écosystème et la santé humaine augmente. Les antibiotiques ont un effet direct sur l'environnement en perturbant l'équilibre de l'écosystème. Les bactéries naturelles exposées à des antibiotiques résiduels pourraient modifier leur information génétique en développant une plus grande résistance aux antibiotiques et en produisant des souches multi-résistantes de micro-organismes. En raison de leur nature antibactérienne, les résidus

d'antibiotiques ou les eaux contaminées ne peuvent être éliminés efficacement par les méthodes biologiques traditionnelles [18].

I.1.5 Les tétracyclines

Les résidus d'antibiotiques, y compris les tétracyclines proviennent principalement des stations d'épuration des eaux usées (SEEU). Dans les effluents agricoles les tétracyclines sont fréquemment détectées dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols et les sédiments. Le tableau I.3 présente les concentrations moyennes en tétracycline couramment détectées dans l'environnement (eaux, sol,...ect).comme on peut le constater, les concentrations sont relativement faibles [19].

Tableau I.3 Concentration en tétracyclines dans le milieu environnemental [19]

Differentes classes de tétracyclines	Concentration moyenne	Matrice	Pays
Chlorotétracycline	0.45 µg/L	Eaux de surface	USA
	0.42 µg/L	Eaux de surface	USA
	Jusqu'à 0.69 µg/L	Eaux naturelles	UK
	0.9 µg/kg	Eau	UK
	4.6-7.3 µg/kg	Sol (0-30 cm)	Allemagne du Nord
	41.8 µg/kg	Sol	UK
	Jusqu'à 46 mg/kg	Fumier de porc	Autriche
Tétracycline	0.11 µg/L	Eaux naturelles	USA
	jusqu'à 0,11 µg/L	Eaux de surface	UK
	0,1 µg/L	Eau	UK
	1,2 à 4,2 µg/L	Eaux de surface	Allemagne
Oxytétracycline	0.07 - 1.34	Eaux de surface	USA
	0.34	Eaux naturelles	USA
	jusqu'à 0.34	Eaux de surface	UK
	0.5	Eau	UK
	71.7	Ruissellement	Angleterre
	8.6 (µg/kg)	Sol	UK

I.5.2 Propriétés physiques des tétracyclines

Dans la famille des tétracyclines, les composés sont amphotères et caractérisés par trois pKa. Les valeurs des pKa associés à la molécule en solution aqueuse sont 3.3, 7.7 et 9.7. A pH supérieur à 3.3, le groupe diméthylammonium est protoné, en donnant une forme cationique. Pour des valeurs de pH comprises entre 3.3 et 7.7, la molécule se présente sous sa forme neutre. Quand le pH de la solution est supérieur à 7.7, la molécule se présente sous forme d'anion monovalent ou divalent résultant de la perte de protons par le système tricarbonyle et le groupement phénolique dicétone [20].

Partie 2 : Stratégies de lutte contre la pollution causée par les résidus pharmaceutiques

I.2 Les procédés de traitement

I.2.1 Procédés classiques

I.2.1.1 Procédés biologiques

Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie. En effet, grâce à leurs capacités d'adaptation et de mutation, les microorganismes comme les bactéries sont à la base de tous les traitements d'épuration biologique actuels. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformé en métabolites) en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de microorganismes utilisés [10].

I.2.1.2 Procédés physiques et physico-chimiques

a) Coagulation/Floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules colloïdales ou solides en fine suspension sont transformées, à l'aide de coagulants ou de floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs). Les particules colloïdales sont d'abord déstabilisées avec des sels et les floculants facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation de flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration. La technique de coagulation-floculation ne peut pas être appliquée aux molécules organiques fortement solubles dans l'eau [21].

b) Adsorption

La séparation par adsorption consiste à éliminer des constituants gazeux ou liquides par des adsorbants (charbons actifs, argiles,...etc.) grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Il existe deux types d'adsorption qui sont : l'adsorption physique où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, le processus est parfaitement réversible et l'adsorption chimique dont le processus résulte d'une réaction

chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus n'est en général pas irréversible [22].

c) Filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé nanotechnologique mettant en œuvre au niveau nanoscopique des interactions physico-chimiques utilisant une ou plusieurs membranes de nature organique ou inorganique permettant de séparer l'eau des substances solubles [23]. Les technologies les plus courantes sont la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [23-24].

Une comparaison de quelques procédés classiques utilisés dans le traitement des eaux est donnée dans le tableau I.4

Tableau I.4 Comparaison de quelques procédés utilisés dans le traitement des eaux [25].

Procédé	caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologiques	Utilisation de cultures bactériennes	-Peu onéreux -Éliminent NH ₃ , NH ₄ ⁺ , le fer et la matière organique biodégradable	-N'éliminent pas les composés non biodégradables -Inefficaces en présence de substances toxiques -Production importante de boues biologiques
Physiques (filtration sur lit de sable, charbon actif, membrane)	Procédés non dégradatifs	-Séparation des polluants particulaires ou dissous (charbon actif, nanofiltration)	-Coût d'investissement et énergétique élevé.
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des floes formés	-Efficacité dans la séparation des polluants en suspension.	-Utilisation de produits chimiques (coagulants, floculants).

I.2.2 Procédés d'oxydation avancés (POAs)

La nature récalcitrante des effluents contenant des résidus d'antibiotiques interfère dans l'élimination des polluants par les traitements biologiques traditionnels. Dans ces cas, une alternative consiste à appliquer des procédés d'oxydation avancés (POAs) [26].

Les POAs sont des méthodes d'oxydation potentiellement puissantes basées sur la génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont des agents oxydants extrêmement réactifs et non sélectifs comparés à d'autres oxydants comme le chlore, l'ozone moléculaire, etc. Ils conduisent à la dégradation de polluants organiques par réaction d'extraction d'atomes d'hydrogène et de transfert électronique [27]. Son potentiel d'oxydation standard est supérieur à celui des oxydants classiques, ce qui les rend extrêmement efficaces dans l'oxydation d'une grande variété de composés organiques. Ces radicaux sont produits à partir d'agents oxydants tels que l'ozone (O_3) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), souvent combinés à des catalyseurs métalliques ou semi-conducteurs et/ou le rayonnement UV. Dans le cadre de ces processus, on s'attend à ce que les composés organiques soient oxydés en composés intermédiaires moins réfractaires [26]. Ces procédés impliquent des techniques chimiques, photochimiques ou électrochimiques telles que Fenton, UV et/ou H_2O_2 /ozonation, photo-Fenton, photocatalyse hétérogène et électro-Fenton [27].

I.2.2.1 Réactivité et mécanismes d'action des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle HO^\bullet est la forme neutre de l'anion hydroxyde (Fig. I.2)

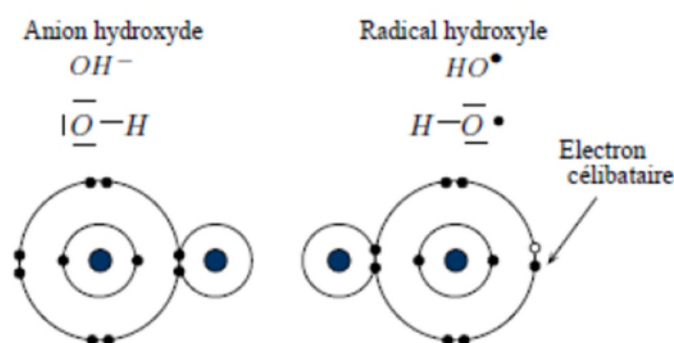


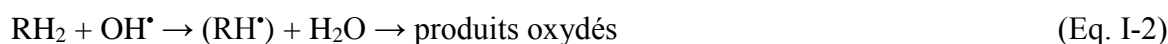
Figure I.2 la forme anion et la forme radical de l'hydroxyle [28]

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

1^{er} cas : addition du radical OH[•] sur le composé organique R



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



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation) [29].

En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO₂[•], O₂[•],..... etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [30].

I.2.2 Principaux procédés d'oxydation avancée

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, ou électrochimiques [31]. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau II.2

Tableau I.5 Classification des procédés d'oxydations avancée [32-33]

H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	Fenton
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fe ³⁺) UV	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
O ₃ / UV	Oxydation UV
O ₃ /H ₂ O ₂	Peroxonation
H ₂ O ₂ / UV	Photochimie assistée
TiO ₂ /UV	Photocatalyse hétérogène

Nous nous intéresseront à la photocatalyse hétérogène (TiO₂ /UV), qui sera utilisée dans le cadre de cette étude.

I.2.3 Photocatalyse hétérogène

Parmi les nouvelles méthodes d'oxydation en cours de développement, appelées procédés d'oxydation avancés (POAs), la photocatalyse hétérogène apparaît comme une technologie non biologique émergente pour détruire et minéraliser totalement la plupart des polluants organiques [34].

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si la photoexcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [35].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS . Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont abouti à une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [36].

I.2.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle peut être décrite comme la catalyse d'une réaction photochimique et met en jeu une interface solide/gaz ou solide/liquide. Le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes indépendantes [37] :

1. migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur, y compris dans la porosité du photocatalyseur ;
2. adsorption d'au moins un réactif à la surface du catalyseur ;
3. réaction en phase adsorbée (étape où se déroule la réaction photocatalytique à proprement parler) ;
4. désorption des produits ;

5. migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

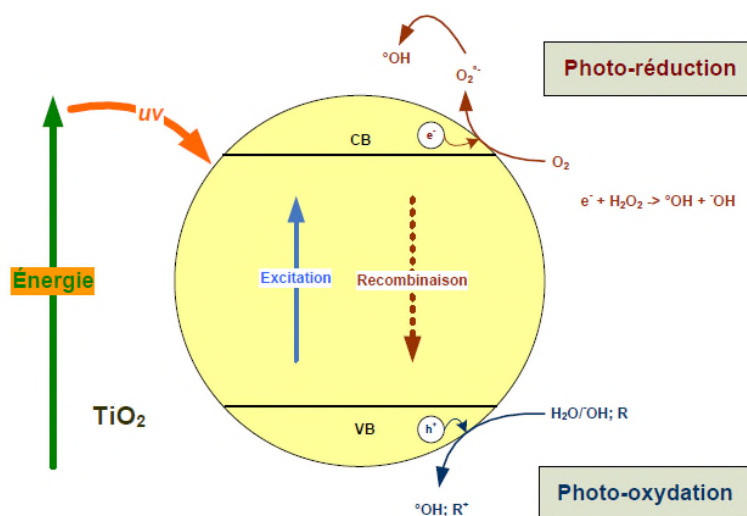


Figure I.3. Photoexcitation d'un semi-conducteur [38].

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la (fig. I.4)

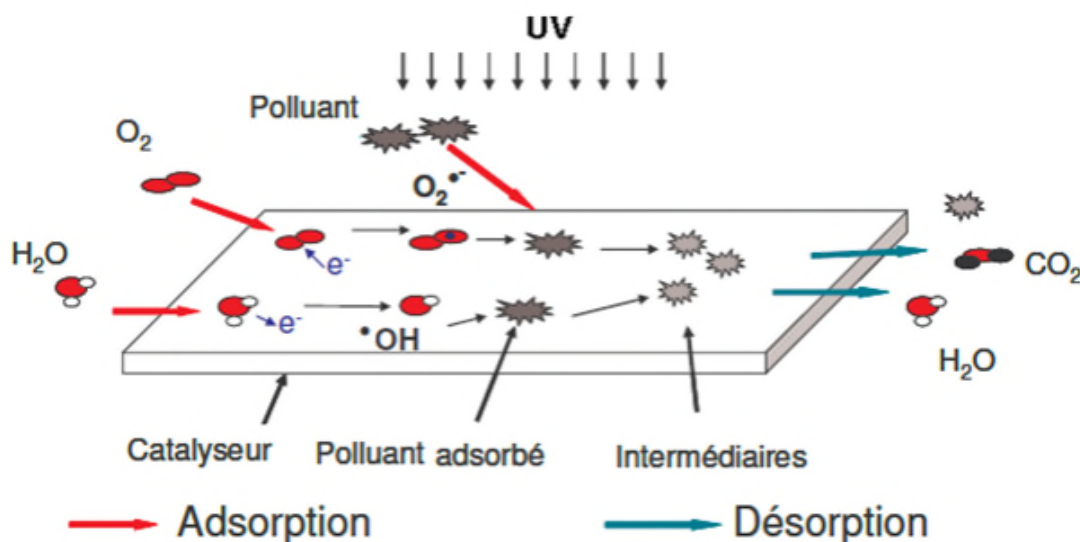


Figure I.4 Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique [39].

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (CdS , ZnS) est illuminé par des

photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (gap), il y a absorption de ces photons et création de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photon-trous dans la bande de valence. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photon-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) [40].

D'une manière générale, les équations suivantes présentent les réactions ayant lieu au cours de ce procédé [41].

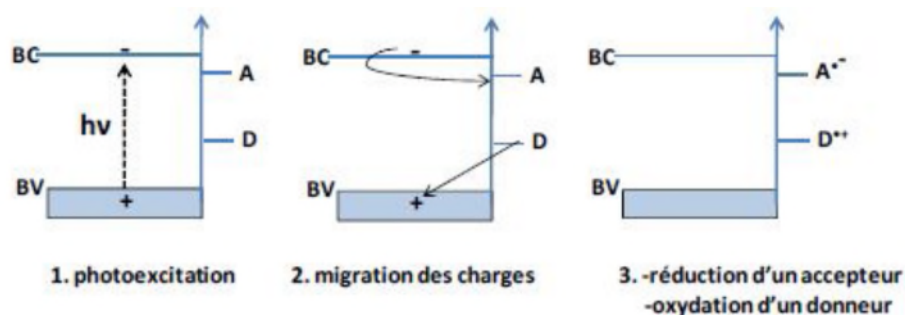
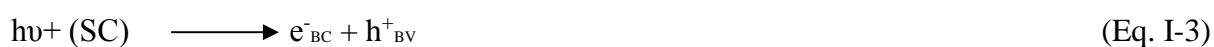


Figure I.5 : Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation [40].

I.2.3.2 Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau

Le dioxyde de titane est un des matériaux les plus basiques dans notre vie de tous les jours. Il est utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les trois millions de tonnes. Pour des raisons évidentes, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique. Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des

produits toxiques, des bactéries,...etc. Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels[42].

I.2.3.3 Procèdes d'immobilisation d'un catalyseur sur un support

L'utilisation des catalyseurs en suspension conduit à des résultats plus intéressants que ceux que l'on obtient avec des catalyseurs immobilisés sur des supports solides. D'autre part, la diminution de la taille des particules augmente la surface spécifique du catalyseur favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur. En effet, une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit être éliminé par filtration. Cette dernière augmente la durée globale du traitement et donc le coût de l'opération [30]. Le procédé de fixation d'un catalyseur sur un support permet d'en assurer une séparation facile après traitement.

Le tableau I.6 présente les différents travaux déjà effectués sur l'immobilisation du TiO_2 sur différents substrats[43].

Tableau I.6. Liste des travaux effectués sur l'immobilisation du TiO₂ [43].

Système photocatalytique TiO₂	Polluants (concentration)	Source d'éclairage	Performance photocatalytique (%)
Nanoparticules de TiO ₂ et d'Ag immobilisées sur du polypropylène non-tissé	C.I. Acid Orange 7 (10 ppm)	Lumière UV	60%
TiO ₂ immobilisé sur du carbone Manihot	Indigo Carmine (8 ppm)	Lumière UV	100%
TiO ₂ immobilisé sur du coton comme gabarit	Phénol (14 ppm)	Lumière visible	92%
TiO ₂ dopé à l'azote immobilisé sur des sphères de verre	Bleu de méthylène (MB) et Eriochrome Noir-T (EBT) (10 ppm)	Lumière UV	52% (pour MB) et 41% (pour EBT)
TiO ₂ immobilisé sur un substrat de type maille	Formaldéhyde gazeux et Benzène (6 ppm)	Lumière UV	~99%

Chapitre II

Principaux paramètres influençant la dégradation des composés organiques récalcitrants par voie photocatalytique

Le procédé photocatalytique fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation est indispensable pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres, on trouve le pH de la solution, la température, le type de catalyseur, la masse de catalyseur, la concentration initiale en polluant organique et l'effet des accepteurs d'électrons.

II.1 Paramètres influençant l'activité photocatalytique

II.1.1 Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, puisqu'il détermine les propriétés de charge superficielle du photocatalyseur et la taille des agrégats qu'il forme [44]. L'interprétation des effets du pH sur le processus photocatalytique est une tâche très difficile en raison de ses multiples rôles tels que les interactions électrostatiques entre la surface du semi-conducteur, les molécules de solvant, le substrat et les radicaux chargés formés pendant le processus de réaction. L'état d'ionisation de la surface du photocatalyseur peut être protoné et déprotoné dans des conditions acides et alcalines, respectivement, comme indiqué dans les équations suivantes [45] :



D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le TiO_2 et ce composé. En effet, selon le point de charge nulle (pH_{PZC}) du solide, la charge superficielle de ce dernier dépend du pH (Fig.II.1). Ainsi, pour le TiO_2 où le $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,3$, la surface est chargée positivement pour des $\text{pH} < 6,3$ et négativement pour des $\text{pH} > 6,3$ [46].

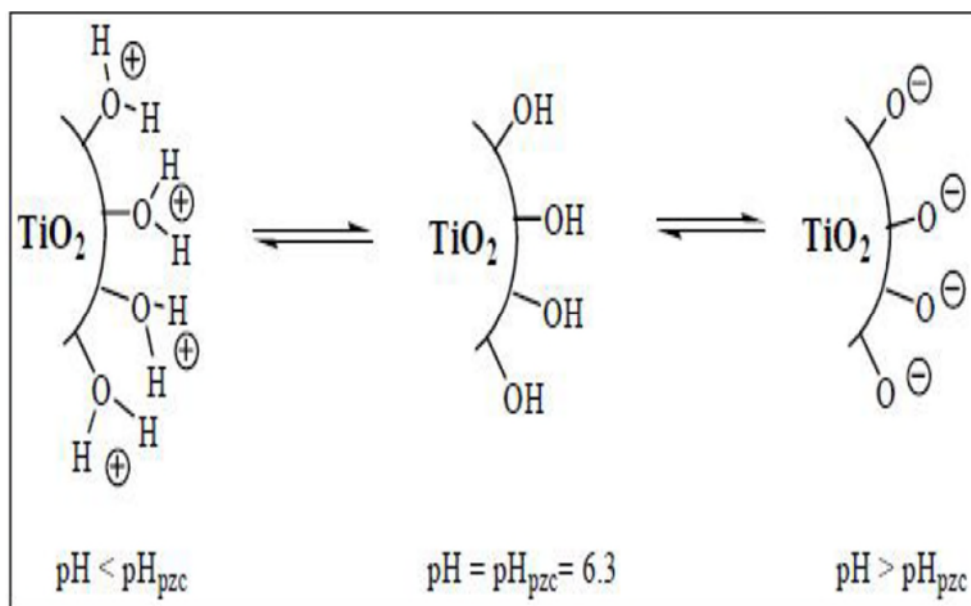


Figure II.1. Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH [46]

Elmolla et al. [3] se sont penchés sur la dégradation par photocatalyse de l'Amoxicilline (AMX) en présence de TiO_2 en suspension. L'expérience a été menée dans un réacteur irradié par une lampe UV-A de 9W en variant le pH entre 3 et 11. Les concentrations en AMX et TiO_2 sont maintenues respectivement, à 104 mg/L et 1,0 g/L. La figure II.2 montre que la dégradation de l'AMX est meilleure en milieu basique. Ceci peut s'expliquer par l'effet du pH sur la catalyse et la charge de l'antibiotique. D'après ces auteurs, ces résultats peuvent être dus à l'amélioration de la formation de radicaux hydroxyles à pH élevé en raison de la disponibilité d'ions hydroxyles sur la surface du TiO_2 qui peuvent facilement être oxydés pour former des radicaux hydroxyles.

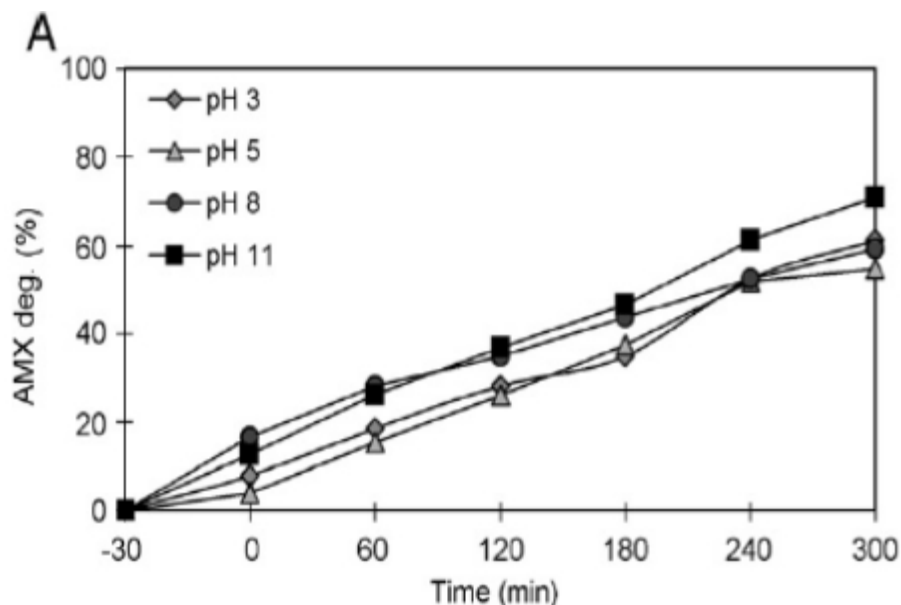


Figure II.2. Effet du pH sur la dégradation de l'Amoxicilline.

II.1.2 Effet de la température

Des études expérimentales sur la dépendance de la vitesse de réaction de la dégradation des composés organiques par rapport à la température ont été menées depuis 1970. De nombreux chercheurs ont établi des preuves expérimentales de la dépendance de l'activité photocatalytique à la température. En général, l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charges et le processus de désorption des espèces réactives adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique. Ceci est conforme à l'équation d'Arrhenius, pour laquelle la constante de débit apparente de premier ordre k_{app} devrait augmenter linéairement avec $e^{\left(\frac{1}{T}\right)}$ [47].

Rauf et al. [48] se sont intéressés à l'étude de l'effet de la température sur l'activité photocatalytique. Ils ont constaté que l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charges et le processus de désorption des espèces réactives adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique.

II.1.3 Effet de la masse du photocatalyseur

La vitesse de réaction photocatalytique est fortement influencée par la masse du photocatalyseur. En effet, les réactions photocatalytiques hétérogènes montrent une augmentation proportionnelle de la photodégradation avec la charge du catalyseur. Généralement, dans toute application photocatalytique donnée, la masse optimale du catalyseur doit être déterminée, afin d'éviter un excès de catalyseur et d'assurer l'absorption totale de photons, car une diffusion défavorable de la lumière et une réduction de la

pénétration de la lumière dans la solution sont observées avec une charge excessive en photocatalyseur [3].

Safari et al. [49] ont étudié l'élimination de la tétracycline (TC) à différentes concentrations en TiO_2 utilisé en suspension à pH 5 et à une concentration de tétracycline de 55 mg/L. Ils ont constaté que les constantes de vitesse de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 dans une plage de 0,25 - 1 g/L. Toutefois, les constantes de vitesse de dégradation ont légèrement diminué pour des concentrations supérieures à 1,0 g/L comme on le voit sur la figure II.3.

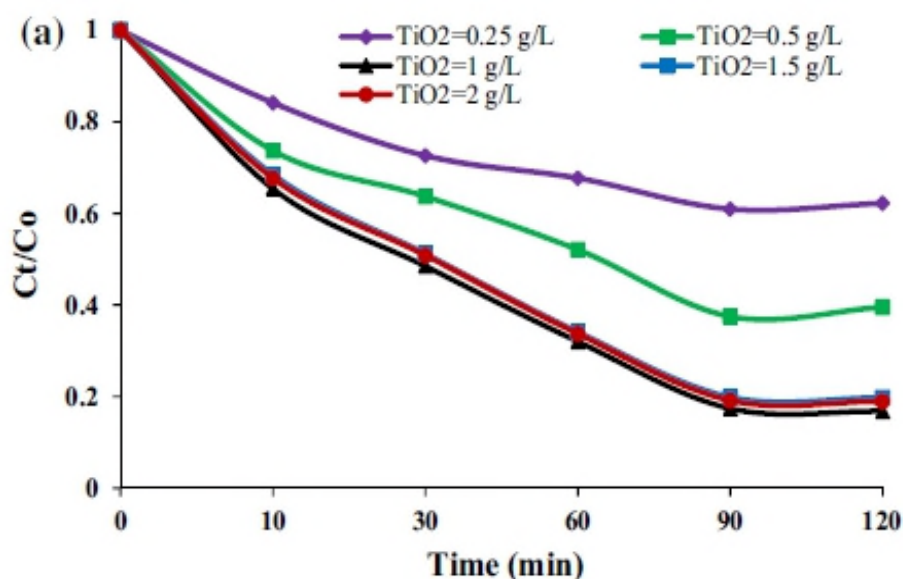


Figure II.3. Influence de la concentration en TiO_2 sur la dégradation de la TC

Bin Amir [43] a évalué l'activité photocatalytique du TiO_2 immobilisé sur du chitosane lors de la dégradation du méthyle orange sous irradiation UV. La phase, la taille des particules, la morphologie, la bande interdite et la structure chimique du TiO_2 synthétisé par la méthode sol-gel ($\text{TiO}_2(\text{SY})$) sont comparées à celles du TiO_2 -Commercial Degussa P25 ($\text{TiO}_2(\text{DP25})$). Ensuite, des nanoparticules de ($\text{TiO}_2(\text{SY})$) et du ($\text{TiO}_2(\text{DP25})$) ont été mélangées avec une solution de Chitosane (Cs) dans des rapports Cs- TiO_2 de 2:1, 2:2, 2:3 et 2:4 avant d'être immobilisées sur des plaques en verre. Les résultats ont montré que la photodégradation du méthyle orange est optimale pour un rapport pondéral de 2:2 en Cs: TiO_2 (Fig.II.4).

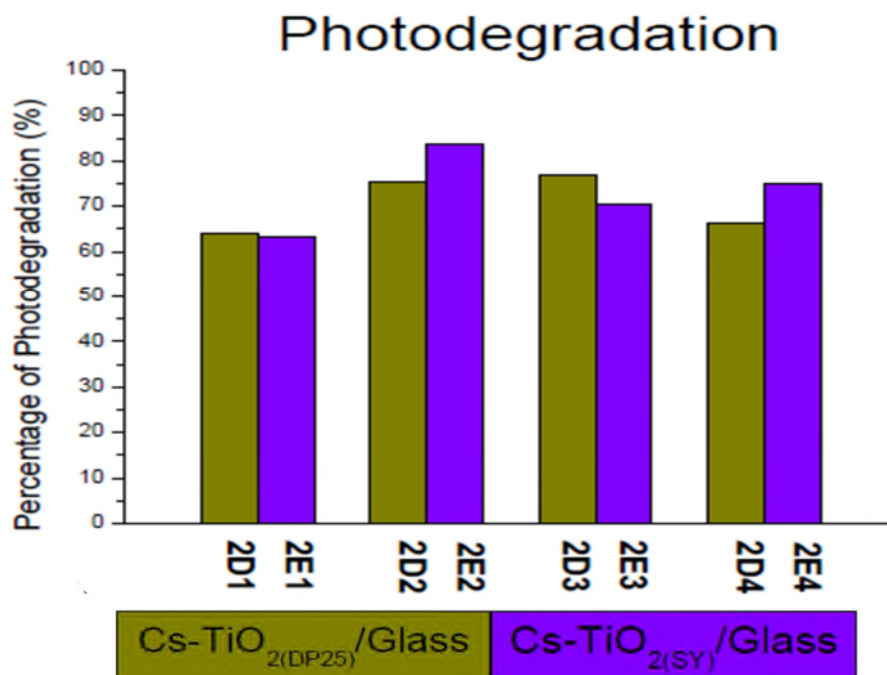


Figure II.4. Rendement de la photodégradation du méthyle orange pour différents rapports en poids de Cs-TiO₂.

II.1.4 Influence de la concentration initiale en polluant

La concentration en polluants est un facteur important qui influe sur l'efficacité et la cinétique d'élimination ainsi que sur le dosage optimal du catalyseur [50]. De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood où la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du semi-conducteur recouverte par les molécules du substrat (Θ) :

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Où k et K sont les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat respectivement, et C la concentration initiale du polluant. Pour les solutions diluées, $KC \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre 1 apparent

$$r = kKC = k_{\text{app}}C \quad (\text{Eq. II-4})$$

Où K_{app} est la constante de vitesse apparente

Pour les solutions concentrées, $KC \gg 1$, la vitesse initiale de réaction atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro. A partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur [51].

Xekoukoulotakis et al. [52] ont étudié la cinétique de dégradation de l'antibiotique sulfaméthoxazole pour différentes concentrations initiales, en présence de TiO_2 P25 en suspension à raison de 500 mg/L. Ils ont constaté que la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter (Fig. II.5)

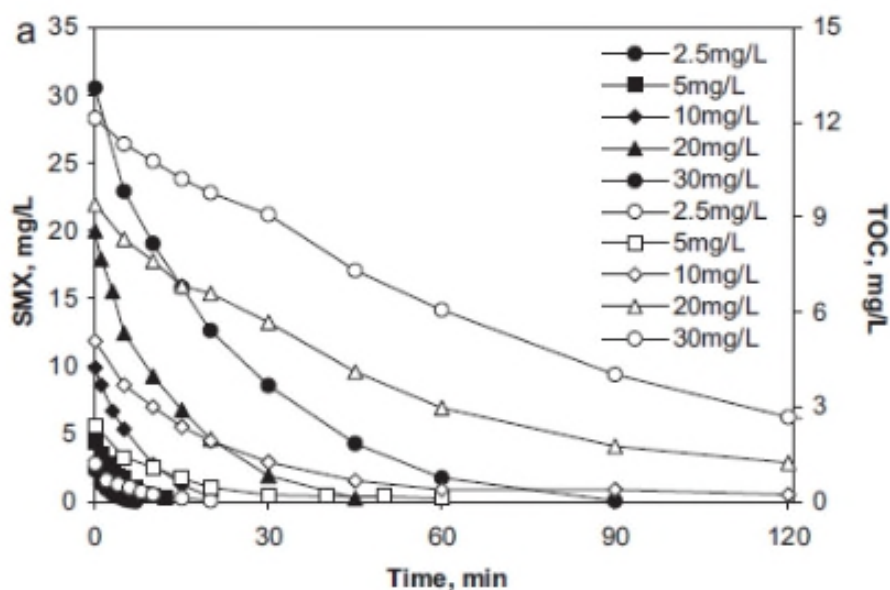


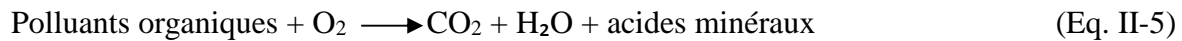
Figure II.5. Cinétique de dégradation de sulfaméthoxazole pour différentes concentrations initiales

II.1.5 Effet des accepteurs d'électrons

Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'accepteur d'électrons en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement l'oxygène moléculaire est utilisé comme accepteur d'électrons dans le processus photocatalytique. La recombinaison électron-trou peut être réduite par l'ajout d'accepteurs d'électrons tels que H_2O_2 , $S_2O_8(NH_4)_2$, et $KBrO_3$ [53].

◆ Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^* , ce qui a pour effet d'augmenter la cinétique de dégradation des polluants. La solution peut s'oxygéner par simple agitation [36].

◆ Effet de H_2O_2

L'addition de H_2O_2 aux suspensions de TiO_2 est un procédé bien connu et dans de nombreux cas entraîne une augmentation du taux d'oxydation photocatalytique. Afin de conserver l'efficacité du H_2O_2 ajouté, il est nécessaire de choisir le dosage optimal en H_2O_2 en fonction du type et de la concentration des polluants [54].

Le dosage de H_2O_2 est calculé comme suit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{16 \times n} \times \text{DCO} \quad (\text{Eq. II-6})$$

Avec :

$[\text{H}_2\text{O}_2]$: Dosage H_2O_2 Théorique en (g/L) ;

$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$: Masse molaire de H_2O_2 en (g/mol) ;

n : Nombre de moles ;

16 : Masse molaire de l'oxygène en (g/mol) ;

DCO : Demande chimique en oxygène en (g/L).

Jain et al. [55] ont suivi la photodégradation de la tétracycline dans un réacteur photocatalytique à circulation verticale irradié par une lampe UV de 6 W. 0,01g de TiO_2 P25 sont maintenus en suspension dans un volume de 100 ml de solution à 80 mg/L de tétracycline. En faisant varier la concentration initiale en H_2O_2 entre 0,002 et 0,012 mM, ils ont obtenu les résultats présentés dans la figure II.6.

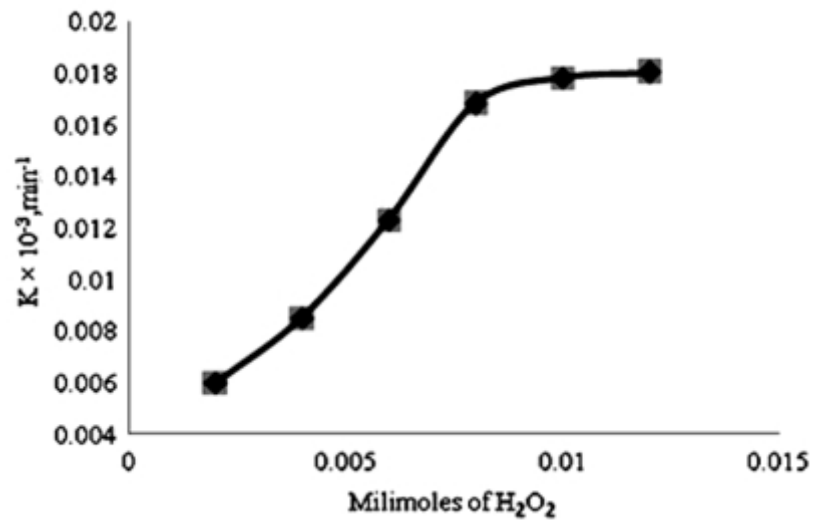


Figure II.6. Variation de la constante de vitesse de dégradation de la tétracycline en fonction de la concentration de H_2O_2 .

La dégradation de la tétracycline augmente rapidement jusqu'à une concentration en H_2O_2 de 0,008 mM. Au-delà de 0,008 mM, la dégradation de la tétracycline n'est pas significative. La valeur de 0,008 mM a été choisie comme concentration optimale.

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1 Réactifs et procédure expérimental

Dans ce chapitre sont présentés les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous présentons les réactifs chimiques, puis nous décrivons le dispositif et la procédure expérimentale ayant permis de dégrader la tétracycline. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode d'analyse utilisée dans cette étude.

III.1.1 Produits chimiques et réactifs

Différents réactifs chimiques cités ci-dessous, de qualité analytique, ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

- Tétracycline hydrochloride ($C_{22}H_{24}N_2O_8$, HCl) de pureté 95 % (Sigma-Aldrich);
- Acide acétique ($C_2H_4O_2$) de pureté 99.88% (Biochem Chemopharma);
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de pureté 97% (Biochem Chemopharma);
- Chitosane de pureté 99.9 % (Sigma-Aldrich) ;
- Dioxyde de titane, de pureté 99 % (Biochem Chemopharma).

III.1.2 Tétracycline hydrochloride

Les caractéristiques physico-chimiques et la structure chimique de la tétracycline hydrochloride (TC) sont présentées respectivement dans le tableau III.1 et la figure III.1.

Tableau III.1 Caractéristiques physico-chimiques de la TC

Molécules	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g /L)	pKa
TC	480.9	100	pKa ₁ =3.3 pKa ₂ =7.7 pKa ₃ =9.7

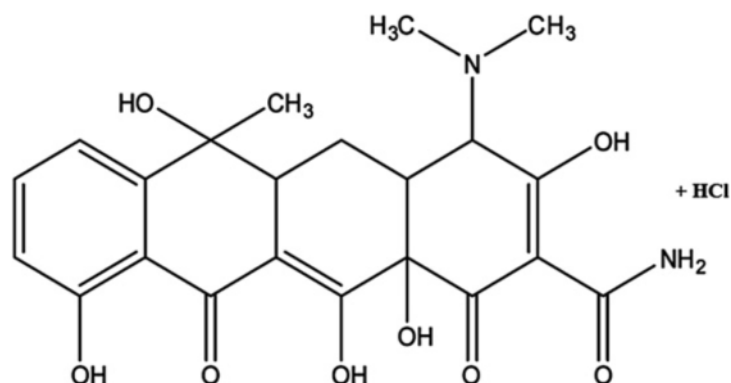


Figure III.1. Structure moléculaire de la tétracycline

III.1.3 Chitosane

Le chitosane est un copolymère cationique, constitué d'unités de β (1-4) 2-amino-2-desoxy-D-glucose (D-glucosamine) et β (1-4) N-acétyl-2-amino-2-desoxy-D-glucose (Fig. III.2). Ce polymère est rarement rencontré chez les micro-organismes, sauf chez certains types de champignons tels que les zygomycètes où il se trouve en abondance.

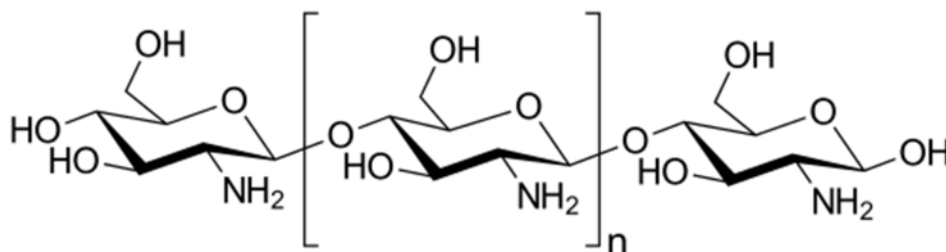


Figure III.2. Structure chimique du Chitosane

Le chitosane est comme la chitine, un polysaccharide biodégradable, biocompatible, bioadhésif, non toxique et non allergénique. Il peut être caractérisé par ses propriétés intrinsèques (pureté, poids moléculaire, viscosité) et son degré de désacétylation (DD). Ce dernier varie entre 70% et 95% alors que son poids moléculaire (PM) varie entre 10-1000 KDa (Kilo-Dalton). Le chitosane est soluble dans les acides organiques dilués mais insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et les acides organiques tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide lactique et il précipite à pH basique.

III.1.4 Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé dans cette étude est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse à savoir le dioxyde de titane (TiO_2) commercialisé sous le nom P25 Degussa.

III.2 Réacteur photocatalytique et procédure expérimentale

III.2.1 Réacteur photocatalytique

La dégradation des antibiotiques en solution par le procédé photocatalytique a été réalisée en mode Batch (Fig. III.3), dans un flacon de capacité 80 ml, en présence d'une lampe UV-A (30 W, $\lambda=360$ nm), fabriquée par Philips Pays-Bas.

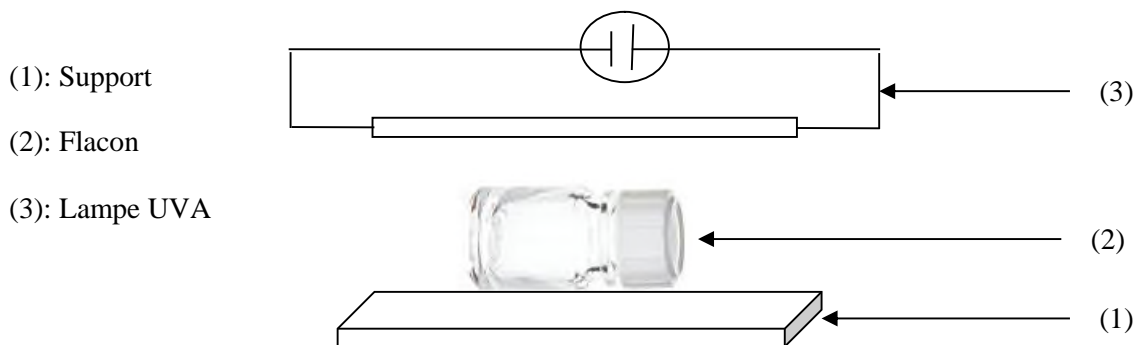


Figure III.3. Dispositif expérimental

III.2.2 Procédure expérimentale

III.2.2.1 Préparation des films de Chitosane/ TiO₂

La poudre de chitosane a été mélangée avec de l'acide acétique (C₂H₄O₂). Après homogénéisation et dispersion totale du chitosane, on ajoute le TiO₂. Le mélange Chitosane/ TiO₂ est maintenu sous agitation pendant 24 h puis soumis à une sonication dans un bain à ultrasons pendant 30 min afin d'améliorer la dispersion du TiO₂. Le mélange obtenu est ensuite versé sur une plaque en verre avant de la sécher à 100°C pendant 4 h.

III.2.2.2 Test photocatalytique

Une solution synthétique de concentration C₀ en tétracycline est préparée pour chaque essai par dissolution de la TC dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est introduite dans un flacon en verre de capacité 80 ml jouant le rôle de réacteur photocatalytique. La dégradation de l'antibiotique en solution par le procédé photocatalytique est obtenue en introduisant le film Chitosane/TiO₂ dans le milieu réactionnel exposé à une irradiation UV-A de 30 W.

III.3 Méthode d'analyse

III.3.1 Suivi de la concentration en tétracycline des solutions

Le suivi des concentrations des solutions est réalisé par mesure des absorbances à la longueur d'onde maximale λ_{\max} de la TC à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type thermo-scientific évolution 2001 avec des cuves en quartz à la longueur d'onde maximale de la tétracycline $\lambda_{\max} = 365$ nm. Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance des solutions de différentes concentrations (C) en TC à la longueur d'onde maximale. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique $L = 1$ cm, le coefficient d'absorption molaire ϵ qui intervient dans la loi de Beer Lambert :

$$\text{Absorbance} = \epsilon \cdot L \cdot C.$$

La concentration en tétracycline est déduite à partir de la courbe d'étalonnage (Fig. III.4).

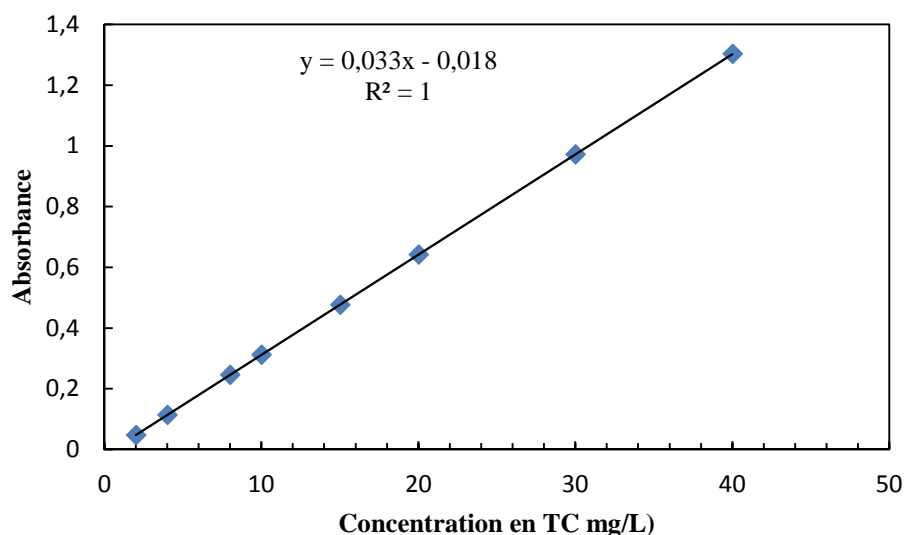


Figure III.4. Courbe d'étalonnage de la tétracycline à 365 nm

III.4 Techniques de caractérisation

III.4.1 Détermination de l'énergie de gap

L'énergie de Gap a été estimée à partir des spectres de réflectance diffuse UV-VIS (DRS) qui ont été recueillis dans la gamme 185-800 nm avec un spectrophotomètre UV-VIS Shimadzu 2600 équipé d'une sphère intégrante (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon), utilisant BaSO_4 comme matériau de référence.

III.4.2 Microscopie électronique à balayage

La caractérisation morphologique des films Chitosane/ TiO_2 a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI QUANTA 250).

III.4.3 Diffraction des rayons X

Le TiO₂ P25 immobilisé sur les films a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8-ADVANCE (avec détecteur Lynxeye) fonctionnant à 40 kV et 30 mA et utilisant un rayonnement Cu K α filtré au Ni, avec un pas de balayage de 2°/min entre 2 θ de 2° et 70°.

III.4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) consiste à mesurer la longueur d'onde et l'intensité d'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques et de fournir des informations sur la composition et la structure des molécules. La caractérisation des films Chitosane /TiO₂(P25) par spectroscopie infrarouge a été menée sur un spectromètre type BRUKER ALPHA. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm⁻¹.

III.4.5 pH point zéro charge

Le pH_{pzc} ou pH au point de charge zéro d'un matériau, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface d'un solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption.

Le pH_{pzc} de matériau préparé dans cette étude a été réalisé en utilisant le protocole présenté comme suit : des échantillons de 50 ml de solution de NaCl à 0.01N sont mis dans des erlens. Les pH initiaux sont ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0.01 N. Une fois le pH constant, 0.15 g du film Chitosane (Cs)/dioxyde de titane (TiO₂) est ajouté dans chaque erlen et agité pendant 48 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{pzc} correspond au point où pH_i = pH_f [56].

Chapitre IV

Résultats et discussions

Beaucoup d'études se sont intéressées à l'utilisation du $\text{TiO}_2(\text{P25})$ en suspension pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Cependant, la récupération ou la réutilisation du catalyseur devient un problème à l'échelle industrielle du fait que cela nécessite soit un temps de sédimentation très long ou un procédé de filtration très coûteux qui rend ce procédé très onéreux. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le $\text{TiO}_2(\text{P25})$ sur un support approprié. L'objectif de ce chapitre est donc :

- En premier lieu, la préparation et la détermination des caractéristiques du film Chitosane / TiO_2 (P25) ;
- L'étude de l'influence des principaux paramètres à savoir le pH de la solution, le rapport catalyseur/biopolymère, la masse du $\text{TiO}_2(\text{P25})$ et la concentration initiale en tétracycline hydrochloride (TC) sur l'efficacité de dégradation de la TC par le procédé photocatalytique.

IV.1 Caractérisation physico-chimique du film Chitosane / TiO_2 (P25)

Après l'immobilisation du $\text{TiO}_2(\text{P25})$ sur le biopolymère (chitosane), le film TiO_2 (P25) /chitosane a été caractérisé par diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Vis en réflectance diffuse (SRD), la spectroscopie infrarouge (IR) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de tenter d'immobiliser le $\text{TiO}_2(\text{P25})$ dans un biopolymère qui est le chitosane et ceci en vue de l'utiliser comme catalyseur dans le procédé photocatalytique hétérogène pour la dégradation d'un polluant d'origine pharmaceutique en l'occurrence la tétracycline (TC).

La première partie de cette étude a été consacrée à la préparation et à la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Vis en réflectance diffuse (SRD), Microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge (IR) du film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$:

- La DRX, SRD et la spectroscopie infrarouge (IR) ont montré que le $\text{TiO}_2(\text{P25})$ a été immobilisé avec succès sur le film de chitosane et que sa structure cristalline (anatase et rutile) n'a pas été modifiée après immobilisation.
- La microscopie électronique à balayage quant à elle, nous a permis de constater que les particules de $\text{TiO}_2(\text{P25})$ ont été réparties d'une façon homogène sur toute la surface du film de chitosane.

Dans la seconde partie de cette étude, nous avons étudié l'influence de divers paramètres opératoires sur l'activité catalytique du film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ à savoir : l'adsorption de la TC sur le film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$, l'effet du rapport pondéral Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$, l'effet de la masse en $\text{TiO}_2(\text{P25})$ dans le film du chitosane et l'effet de la concentration initiale en TC. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Absence d'adsorption de la TC sur le film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$;
- Le taux de dégradation optimal de la TC est obtenu avec un rapport massique Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ égal à 2 ;
- La masse optimale en catalyseur $\text{TiO}_2(\text{P25})$ est de 0.12 g ;
- Le pH de la solution n'a pas d'effet sur le taux de dégradation de la TC ;
- Il a été également constaté que l'agitation a un effet très important sur la cinétique de dégradation de la TC aussi bien pour de faibles que pour de fortes concentrations initiales en TC. Cet effet nous l'avons attribué d'une part, à la diminution de l'épaisseur de la couche limite autour du film Chitosane/ TiO_2 et la solution sous l'effet de l'agitation favorisant ainsi le processus de photodégradation et d'autre part, à l'évacuation des sous produits de dégradation de l'interface solution- film, ce qui a

pour effet de réduire la compétition entre les molécules de TC et ses sous produits de dégradation pour la consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$.

- Le taux de dégradation augmente lorsque la concentration augmente de 5 à 30 mg/L puis diminue lorsque la concentration en TC est augmentée 40 mg/L.
- La cinétique de dégradation de la TC est décrite par le modèle de pseudo second ordre.

Pour finir, une étude concernant la durée de vie du film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ usagé a été réalisée dans les conditions optimales de fonctionnement de notre procédé (masse en catalyseur $\text{TiO}_2(\text{P25})$ de 0.12 g, rapport massique de Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ de l'ordre de 2, $\text{pH} = 4$, $[\text{TC}]_0 = 30 \text{ mg/L}$ et $T=25^\circ\text{C}$). Cette étude a montré que:

- Le rendement de dégradation de la TC passe de 87% à 52% après 4 essais effectués avec le même film Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$;
- Une meilleure régénération du film de Chitosane/ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ est obtenue en procédant au lavage du film avec une solution de soude à 0.1M.

Références bibliographiques

- [1] W. Cheurfi, Utilisation de bactéries prélevées dans la station d'épuration EL MNIA Constantine pour la de nitrification. Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine, Algérie, 2014.
- [2] J. Le Cunff, V. Tomaši, and Z. Gomzi, Preparation and Photoactivity of the Immobilized TiO_2 / chitosan Layer, *Chem. Eng. Transitions*, vol. 43, pp. 865–870, 2015.
- [3] E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ H_2O_2 / TiO_2 photocatalysis *Desalination*, vol. 252, no. 1–3, pp. 46–52, 2010.
- [4] V. Pawar and S. Gawande, An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater, *J. Mech. Civ. Eng.*, pp. 127–136, 2015.
- [5] I. C. M'Bra, P. García-Muñoz, P. Drogui, N. Keller, A. Trokourey, and D. Robert, Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO_2 immobilized on SiCfoams. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, vol. 368, no. July 2018, pp. 1–6, 2019.
- [6] Nurhidayatullaili MuhdJulkapli et al., Effects of Layers and Ratio Cs- TiO_2 /Glass photocatalyst towards Removal of Methylene Orange via Adsorption-Photodegradation Process, *Malaysian J. Chem*, vol. 18(1), no. Novembre, pp. 45–58, 2016.
- [7] Y. Shi, Z. Yang, B. Wang, H. An, Z. Chen, and H. Cui, Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ composite. *Appl. Clay Sci*, vol. 119, pp. 311–320, 2016.
- [8] P. Norranattrakul, Fabrication of chitosan/titanium dioxide composites film for the photocatalytic degradation of dye. *J. Met. Mater. Miner*, vol. 23, no. 2, pp. 9–22, 2013.

- [9] Z. Manaa. Elimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (geothite et argile synthétique). Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2015.
- [10] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat, Universités de Carthage, Tunisie, 2015.
- [11] C. Reyes et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 184, no. 1–2. pp. 141–146, 2006.
- [12] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221, 418–425, 2013.
- [13] P. Chang, W. Jiang, Z. Li, J. Jean, and C. Kuo. Pharmaceutical Analysis Antibiotic tetracycline in the environments - A review, vol. 4, no. 3, 2015.
- [14] J.-M. Pépin. Impacts Écotoxicologiques De Certains Médicaments Dans L'Environnement, Mémoire pour l'obtention du grade de maître en environnement, Université de Sherbrooke, Canada, 2006.
- [15] S. Slamani. Elimination des rejets pharmaceutiques par Procédés d'Oxydation Avancée POA. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 2018.
- [16] P. Grenni, V. Ancona, and A. Barra Caracciolo. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Microchem. J.*, vol. 136, pp. 25–39, 2018.
- [17] B. Seddik Khodja. Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret. Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, 2015.

Références Bibliographiques

- [18] C. Reyes et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology. Chem.J*, vol. 184, no. 1–2, pp. 141–146, 2006.
- [19] A. A. Borghi and M. S. A. Palma. Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 50, no. 1, pp. 25–40, 2014.
- [20] J. Ma et al., “Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 557–567, 2019.
- [21] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, 2013.
- [22] M. Allali-Hassani, O. Dusart and M. Mazet. Removal of non ionic surfactant from water on to active carbon, influence of organic compounds. *Wat, Res*, vol.24, no.6, pp. 699–708, 1990.
- [23] H. Djouder. Efficacité d’un procédé membranaire pour le traitement des eaux usées. Mémoire de soutenance d’habilitation, Université du Québec, Canada, 2011.
- [24] C. Baresel et al. Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants. Review on concentrations, quantification, behaviour, and removal options, Swedish Environmental Research Institute, vol. Number B 2, no. April. 2015.
- [25] N. Wardenier. Non-equilibrium plasma in contact with water as advanced oxidation process for decomposition of micro-pollutants. Mémoire de Master, Université de Gand, Belgique, 2015.
- [26] V. Homem and L. Santos. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. A review, *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 10, pp. 2304–2347, 2011.

[27] D. Mansour, F. Fourcade, I. Soutrel, D. Hauchard, N. Bellakhal, and A. Amrane. Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions - Application to an industrial pharmaceutical effluent. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, no. 1. Academie des sciences, pp. 39–44, 2015.

[28] Y. Kerzabi. Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse. Mémoire de Master, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2015.

[29] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, vol. 22, no. 4. p. 535, 2009.

[30] L. Yahia. Cherif. Couplage photocatalyse-traitement biologique pour la dégradation de composés biorécalcitrants. Thèse de doctorat, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, 2015.

[31] S. C. Bouafia and R. Alloune. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 07, pp. 163–170, 2007.

[32] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.

[33] A. Dulov. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Water and Waste water Contaminated with Refractory Organic Compounds. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Tallinn, Estonie, 2012.

[34] H. Tahiri, Y. A. Ichou, and J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of chlorobenzoicisomers in aqueous suspensions of neat and modified titania, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 114, no. 3, pp. 219–226, 1998.

[35] A. Djelad. Préparation des matériaux composites Chitosane – Zéolithes application dans l'adsorption du cuivre. Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, 2011.

- [36] 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). Université Claude Bernard – Lyon, France, 2012.
- [37] G. Carre. Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse application au traitement de l'air et aux textiles. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2013
- [38] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. A. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater. A review on current status and developments, *Desalination*, vol. 261, no. 1–2, pp. 3–18, 2010.
- [39] R. Djellabi. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2014.
- [40] S. Chaguetmi. Etude photocatalytique et photo électrochimique des nano-fibres de TiO₂ supportées sur des plaques de titane et sensibilisées par des nanoparticules de ZnS et de CdS. Thèse de doctorat, Universités de constantine1, Algérie, 2011.
- [41] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, and P. Lafrance. Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides – revue de littérature Application of advanced oxidation processes for the treatment of water contaminated by pesticides. A literature review, *Rev. desSci. l'eau*, vol. 29, no. 3, p. 231, 2017.
- [42] D. M. Blake, P. C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, and W. A. Jacoby. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*. vol. 28, no. 1. pp. 1–50, 1999.
- [43] M. N. I. Bin Amir. Chitosan-Titanium dioxide (Cs-TiO₂) catalyst synthesized on glass substrate for photodegradation. Thèse de doctorat, Université de Malaya, Malaisie, 2016.
- [44] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 253, no. 1. pp. 77–87, 2002.

- [45] M. M. Haque and M. Muneer, Photo degradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 145, no. 1–2. pp. 51–57, 2007.
- [46] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, and A. Assabbane. Adsorption et photo dégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂ /UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂ / UV / O₂). *J. Mater. Environ. Sci.* vol. 4, no. 3, pp. 239–250, 2013
- [47] U. I. Gaya and A. H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide. A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1. pp. 1–12, 2008.
- [48] M.A. Rauf, S.S. Ashraf. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151, 10–18, 2009.
- [49] G. H. Safari, M. Hoseini, M. Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, and A. H. Mahvi. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 603–616, 2014.
- [50] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, and L. Yerushalmi. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation. A review, *Sustainable Cities and Society*, vol. 27. Elsevier B.V, pp. 407–418, 2016.
- [51] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catla. Today.* 53, 115-129, 1999.
- [52] N. P. Xekoukoulotakis et al. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 163–168, 2011.
- [53] M. Saquib and M. Muneer. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source, *Dye. Pigment.*, vol. 53, no. 3, pp. 237–249, 2002.

- [54] H. Lekbir-Elhadi. Contribution à la mise au point d'un procédé de dégradation d'un pesticide par voie oxydative-Essai de couplage d'un traitement biologique. Thèse de doctorat. Université des Sciences de la Technologie Houari Boumediene, Algerie, 2019.
- [55] R. Jain, S. Sikarwar, and S. Goyal. Semiconductor sensitized photodegradation of antibiotic tetracycline in water using heterogeneous nanoparticles. *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 75, no. 6, pp. 355–358, 2016.
- [56] Antoine Montiel. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-comté, France, 2007.
- [57] L. Khenniche. Dégradation de polluants bio-récalcitrants issus des industries textiles et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photoatalyse-traitment biologique. thèse Doctorat Université A. Mira Bejaia, 2015.
- [58] L. Khenniche, L. Favierc, A. Bouzazac, F. Fourcade, F. Aissani and A. Amrane, Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors-feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environmental Technology*, 36, pp. 1–10, 2015.
- [59] K.V. Kumar, K. Porkodi and A. Selvaganapathi, Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75, pp. 246–249, 2007.
- [60] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad and A. Soualah, Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 54, pp. 1727–1734, 2015.
- [61] L. Yahia Cherif, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade,A. Amrane.Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO₂ on Glass Plates: Application to Photodegradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology.*Industrial & Engineering Chemistry Research*.53, 10 pp. 3813–3819, 2014.