

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

CHABANE Hamida et TIGHIDET Kenzia

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse en utilisant une hydroxyapatite préparée et le PC500

Soutenue le : 27 juin 2016
Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
Mme AISSANI-BENISSAD Farida	Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia	Présidente
Mr YAHIAOUI Idris	MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examinateur
Mme KHENNICHE Lamia	MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia	Rapporteur
Mme MADI Katia	Doctorante à l'Université A.MIRA- Bejaia	Invitée

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciements

Nous remercions dieu, le tout puissant, de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **M^{me} KHENNICHE** pour avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir accompagnées tout le long de ce travail, ainsi que pour sa disponibilité, ses critiques et remarques constructives.

Nous tenons à remercier vivement **Mr YAHIAOUI** pour ses précieux conseils et encouragements et d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos vifs remerciements vont à **M^{me} AISSANI** de nous avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté d'examiner ce travail et à **M^{me} IKHLEF** qui a bien voulu nous faire l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier nos amies et collègues de laboratoire (**Amina, Hayette et Selma**) pour les moments inoubliables passés ensembles

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à toute l'équipe du bloc 11, pour leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils, exceptionnellement, spécialement **M^{me}RABHI** et **M^{me}Amrani**.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et nos vifs remerciements à tous les enseignants qui nous ont encadré durant notre cursus universitaire, à nos familles et à nos amis qui par leurs soutiens et leurs encouragements, nous avons pu surmonter tous les obstacles.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACES

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents ; qui sont sacrifié leurs vie pour ma réussite et ils m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement, leur aide, tous les sacrifices et leur présence dans ma vie.

A mon mari Mourad

Tes prières m'ont toujours accompagné, et ta présence ma donné le courage de continué mes études et de réussir
Nulle dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

Mes frères et mes sœurs

Ma famille Chabane

Et

Ma belle famille Achour

Mes chères amies Wissem, Warda, Selma et sabrine

Ma camarade Kenzia et sa famille.

Et à tous ceux que j'aime.

Hamida

Dédicaces

*C'est avec une profonde gratitude et sincères mots que
je dédie ce modeste travail à :*

*A la mémoire de mon père, école de ma vie qu'il
repose en paix.*

*A la lumière de ma vie, source d'amour et patience
illimitée, ma mère.*

*Aux premiers cadeaux reçus dans la vie bien avant
de naître, mes frères et sœurs sans oublier leurs maris et
femme.*

A mes joies de vivre, mes neveux et nièces

(Hichem, Anes, Sydra et Fareh).

A mes copines Hamida, Selma, Kenza, Feriel.

Kenza

Sommaire

Remerciements.	
Dédicaces.	
Liste des tableaux.	
Liste des figures.	
Introduction Générale.	1
Référence bibliographique.	
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction.	4
I.2.Principaux types de contamination de l'eau.	4
I.2.1.La pollution microbiologique.	4
I.2.2.Les polluants chimiques.	5
I.3.Produit pharmaceutiques (les antibiotiques).	5
I.4.Concentrations des antibiotiques dans les eaux usées .	6
I.5.Classification des antibiotiques.	6
I.6. Les tétracyclines.	7
I.7.Propriétés physico-chimiques des tétracyclines.	8
I.8. Toxicité de la tétracycline.	10
I.9. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques.	10
I.9.1. Les procédés classiques.	10
I.9.1.1. L'incinération.	10
I.9.1.2. Les procédés physiques.	10
I.9.1.3. Procédés biologiques.	10
I.9.2. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).	11
I.9.2.1. Principe des Procédés d'oxydation avancés.	11
I.9.2.2. Avantages des POAs.	12
I.10. Photocatalyse hétérogène.	12
I.10.1. Mécanisme de dégradation d'un polluant par photocatalyse hétérogène.	13
I.10.2. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.	14
I.10.2.1. Effet du Ph.	14
I.10.2.2. Effet de l'intensité lumineuse.	15
I.10.2.3. Influence de l'oxygène dissous.	16

I.10.2.4. Effet de la cristallinité du catalyseur.	16
I.10.2.5. Effet de la concentration en catalyseur.	16
I.10.2.6. Effet de la surface spécifique.	16
I.10.2.7. Influence de la température.	17
I.10.2.8. Influence de la concentration initiale en polluant.	17
I.11. Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.	18
I.11.1. Le dioxyde de titane.	19
I.12. Hydroxyapatite.	20
I.12.1 La stœchiométrie de l' Hydroxyapatite.	20
I.12.2. Structure de l'hydroxyapatite stœchiométrique.	21
I.12.3 Adsorption des molécules organique sur l'HAP.	21
I.12.4. Mécanisme de dégradation photocatalytique en utilisant des HAPs.	22
I.12.5. Méthode de synthèse de l'hydroxyapatite.	23
I.12.5.1. Synthèse hydrothermale.	24
I.12.5.2. Synthèses par précipitation.	24
I.12.5.3. Synthèse par voie sol-gel.	25
I.12.5.4. Synthèse par voie sèche.	25
I.12.6. Influence des paramètres de synthèse sur la poudre d'hydroxyapatite obtenue.	25
I.12.7. Surface de l'hydroxyapatite.	28
I.12.8. Domaines d'applications des hydroxyapatites.	29
I.12.8.1. Applications dans le domaine biomédical.	29
I.12.8.2. Applications dans le domaine de l'industrie.	30
I.12.8.3. Application dans le domaine environnemental.	30
Références bibliographique.	

Chapitre II : Matériels et méthode

II. 1. Introduction.	31
II.2. Les photocatalyseurs.	31
II.2.1. Catalyseurs commerciaux.	31
II.2.2. Catalyseur préparé : Protocole adopté pour la préparation de l'hydroxyapatites.	31
II.2.3. Caractérisation des catalyseurs.	32

II.2.3.1.Morphologie des catalyseurs -Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).	32
II.2.3.1.1. Interprétation des résultats de l'analyse.	33
II.2.3.1.2. Comparaison entre les poudres.	35
II.2.3.2. Analyse à la Spectroscopie infra- rouge.	35
II.2.3.2.1. Interprétation des spectres IRTF.	36
II.2.3.3.Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.	37
II.2.3.3.1. Résultats et interprétation.	37
II.2.3.4.pH point zero charge.	38
II.2.3.4.1. Interprétation des résultats.	38
II.3.Réactifs chimiques.	39
II.3.1.Tétracycline.	39
II.3.2.Autres réactifs.	39
II.4.Réacteurs photocatalytiques.	40
II.4.1. Dispositif expérimental fonctionnant en mode batch.	40
II.4.2.Dispositif expérimental fonctionnant en circuit fermé (pilote).	40
II.5.Mise en œuvre expérimentale.	41
II.5.1. Préparation des solutions.	41
II.5.1.1 dans le batch.	41
II.5.1.2 dans le pilot.	42
II.5.1.3.Mesure du pH des solutions préparées.	42
II.5.2. Démarche expérimentale pour les deux systèmes utilisés.	42
II.5.2.1 dans le batch.	42
II.5.2.2 dans le pilot.	42
II.5.3.Distinction entre les étapes d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse.	42
II.6. Méthodes d'analyse.	43
II.6.1.Détermination de la courbe d'étalonnage et longueur d'onde maximale.	43
Références bibliographique.	

Chapitre III. Dégradation de la Tétracycline par photocatalyse

1. Traitement photocatalytique de la TC dans le système batch.	45
III.1.Introduction.	45
III.2. Activité photocatalytique de l'hydroxyapatite préparé.	45

III.3. Comparaison de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs.	46
III.4. Photolyse directe – adsorption – photocatalyse de la Tétracycline.	47
III.5. Comparaison de la capacité d'adsorption de Tétracycline en présence de l'HAP et de PC500.	48
III.6. Cinétique de disparition de la TC par photocatalyse en présence d'hydroxyapatite.	48
III.7. Etude paramétrique de la dégradation de l'antibiotique.	49
III.7.1. Détermination du temps d'irradiation de la TC en présence des deux catalyseurs.	49
III.7.2. Effet de la quantité catalyseur sur le taux de dégradation de la TC.	51
III.7.3. Effet du pH initial de la solution.	52
III.7.4. Effet de la concentration initial en TC sur le taux de dégradation.	55
III.8. Modélisation de la cinétique de dégradation de l'antibiotique (TC) dans le système batch en présence des deux catalyseurs.	57
III.8.1. Modèle pseudo premier ordre.	57
III.8.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood.	58
III.8.3. Modèle pseudo seconde ordre.	60
2. Traitement photocatalytique de la TC dans le pilote.	62
III.9. Introduction.	62
III.10. Influence de la concentration initiale en antibiotique sur sa dégradation.	62
III.11.1. Modélisation de la cinétique de dégradation de l'antibiotique (TC) dans le Pilote.	64
III.11.1 model pseudo premier ordre.	64
III.11.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood.	65
III.11.3. Modèle de pseudo-second ordre.	66
III.12. Comparaison entre le système TC/PC500 et le système TC/HAP.	69
Références bibliographiques.	
Conclusion générale	72

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Les principales classes d'antibiotiques.	6
Tableau I.2. Les groupements attribués aux différents radicaux de la TC.	7
Tableau I.3. Ionisation de la chlorotétracycline selon le pKa.	8
Tableau I.4. Classification des procédés d'oxydation avancés.	11
Tableau I.5. Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés.	20
Tableau I.6. Impact des différentes synthèses sur les propriétés de l'HAP	26

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Tableau II.1. Caractéristiques de la porosité des surfaces des poudres HAP, PC500, P25.	38
Tableau II.2. Valeurs du pH point zéro (pH _{pzc}) des trois catalyseurs : HAP, PC500, P25.	39
Tableau II. 3. Caractéristiques et formule chimique de la tétracycline utilisée.	39

Chapitre III. Dégradation de la Tétracycline par photocatalyse

Tableau III.1. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système PC500-Batch pour différentes concentrations initiales en TC.	63
Tableau III.2. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système HAP-Batch pour différentes concentrations initiales en TC.	64
Tableau III.3. Constante de vitesse pour les modèles premiers ordres, pseudo second et L-H pour le système PC500 pour différentes concentration initiales en TC dans le pilote.	69
Tableau III. 4. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système HAP pour différentes concentrations initiales en TC dans le pilote.	70
Tableau III.5. Constantes de vitesse du modèle de pseudo second ordre PC500 batch et PC500-Pilote pour différentes concentrations en TC.	71
Tableau III.6. constantes de vitesse du modèle de pseudo second ordre HAP-batch et HAP-Pilote pour différentes concentrations en TC.	71

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1. structures chimique des quatre formes de la tétracycline.	7
Figure I.2. Structure moléculaire de la tétracycline et les valeurs des pKa.	8
Figure I.3. Diagramme de spéciation de la chlorotétracycline à différents Ph.	9
Figure I.4. Structure, états d'ionisation de la Chlorotétracycline aux valeurs de ses pKa.	9
Figure I.5. Mécanisme de dégradation d'un polluant par photocatalyse.	14
Figure I.6. Effet du flux photonique sur la vitesse de dégradation des polluants par photocatalyse.	15
Figure I.7. Structure électronique des semi-conducteurs.	18
Figure I.8. Structures cristallines du TiO ₂ , (a : anatase), (b: rutile).	19
Figure I.9. Structure ordonnée d'une cellule unité d'une HAP stoichiométrique.	21
Figures I.10. Adsorption de PEA sur les sites acides de Lewis et de Brønsted sur la surface des HAp	22
Figure I.11. Mécanismes d'adsorption de la pyridine sur une apatite : Complexe ionique (a) et formation des liaisons hydrogènes (b).	22
Figure I.12. Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du Ph.	29

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Figure II.1. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon.	33
Figure II.2. Image MEB de la poudre HAP. (a) image d'un agglomérat de l'HAP. (b) grossissement d'une zone de l'agglomérat précédent.	33
Figure II.3. Analyse EDAX pour l'hydroxyapatite.	34
Figure II.4. Images MEB du PC500.	34
Figure II.5. Images MEB du P25.	34
Figure II. 6. Spectre IRTF de l'hydroxyapatite.	36
Figure II.7. Dispositif expérimental : le système batch.	40
Figure II.8. Schéma du pilot.	41
Figure .II.9. Courbe d'étalonnage pour le dosage de la Tétracycline (TC).	44

Chapitre III. Dégradation de la Tétracycline par photocatalyse

- Figure III.1.** Spectres Infra-Rouge (IRTF) de l'hydroxyapatite avant et après photocatalyse. 46
- Figure III.2.** Comparaison de l'activité photocatalytique de l'HAP avec celle du TiO_2 . Conditions: $C_0=40\text{mg/l}$, $m_{\text{HAP}}=0,8\text{g/l}$, $\text{pH}=4$, $I=18\text{w/cm}^2$ et $T=20^\circ\text{C}$. 47
- Figure III.3.** Cinétique d'adsorption, de dégradation de la TC par photolyse et photocatalyse (UVA/HAP). Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $m_{\text{HAP}}=0,8\text{g/L}$, $I=18\text{w/cm}^2$, $\text{pH}=4$ et $T=20^\circ\text{C}$. 48
- Figure III.4.** Adsorption et dégradation de TC par photolyse et photocatalyse (UVA/PC500). Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $[\text{P500}]=0,8\text{g/L}$, $\text{pH}=4$, $I=17\text{w/m}^2$ et $T=20^\circ\text{C}$. 48
- Figure III.5.** Capacité d'adsorption de la tétracycline de l'HAP et PC Conditions: $C_0=40\text{mg/l}$, $m_{\text{HAP}}=0,8\text{g/l}$, $\text{pH}=4$, $I=18\text{w/cm}^2$ et $T=20^\circ\text{C}$. 49
- Figure III.6.** Spectre UV-Visible de la TC lors du traitement par procédé UVA/ Conditions: $C_0 = 40\text{ mg/L}$, $m_{\text{HAP}} = 0.8\text{ g/L}$, $\text{pH}=6$. 50
- Figure III.7.** Elimination de l'antibiotique en présence du TiO_2 (PC500). Conditions : $[\text{TC}]_0 = 40\text{ mg/L}$, $[\text{PC500}] = 0.5\text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=7$. 51
- Figure III.8.** Elimination de la TC en présence de HA Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $m_{\text{HAP}}=0,8\text{g/L}$, $\text{pH}=4$, $I=22\text{w/m}^2$ et $T=20^\circ\text{C}$. 51
- Figure III.9.** Effet de la masse de l'HAP sur le taux de dégradation de la TC Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$, $T=20^\circ\text{C}$, $I=18\text{w/cm}^2$. 52
- Figure III.10.** Effet de la masse du PC500 sur le taux de dégradation de la TC Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.4$, flux photonique de 17W.cm^{-2} 53
- Figure III.11.** Influence du pH sur la dégradation de la TC Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$; $[\text{HAP}]=0,8\text{g/L}$, $I= T=25$. 54
- Figure III.12.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation photocatalytique de la TC en fonction du temps d'irradiation Conditions : $C_0=40\text{mg/L}$, $[\text{PC500}]=0.8\text{g/L}$, UVA et $T=20^\circ\text{C}$. 56

- Figure III.13.** Effet de la concentration initial sur la dégradation de la TC en 57
présence HAP Conditions: $m_{\text{HAP}}=0.8$ g/L, $\text{pH}=4.4$,
 $I=18$ W.cm⁻² et $T=20^\circ\text{C}$.
- Figure III.14.** Effet de la concentration initiale en TC sur la photodégradation de 58
l'antibiotique $[\text{TiO}_2]=1$ g/L et $\text{pH}=4.4$.
- Figure III.15.** Valeurs Experimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 59
modèle de pseudo premier ordre (—) pour la photodégradation de la
TC en présence du PC500 dans le système batch.
- Figure III.16.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 59
modèle de pseudo premier ordre (—) pour la photodégradation de la
TC en présence de l'HAP dans le système batch.
- Figure III.17.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 60
modèle de Langmuir-Hinshelwood (—) pour la photodégradation de
la TC en présence du PC500 dans le système batch.
- Figure III.18.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 61
modèle de Langmuir-Hinshelwood (—) pour la photodégradation de
la TC en présence du PC500 dans le pilote.
- Figure III.19.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 62
modèle de pseudo second ordre (—) pour la photodégradation de la
TC en présence du PC500 dans le système batch.
- Figure III.20.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 62
modèle de pseudo second ordre (—) pour la photodégradation de la
TC en présence de l'hydroxyapatite dans le système batch.
- Figure III.21.** Effet de la concentration initial sur la dégradation de la TC avec 65
l'HAP. Conditions : $m_{\text{HAP}}=0.8$ g/l, $\text{pH}=4.4$, UVA et $T=20^\circ\text{C}$.
- Figure III.22.** Effet de la concentration initiale en TC sur sa photodégradation 65
Conditions : $[\text{PC500}] = 0.8$ g.L⁻¹, $\text{pH}=4.4$ et $T=25$.
- Figure III.23.** Valeurs Experimentales(♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du 66
modèle de pseudo premier ordre (-) pour la photodégradation de la
TC en présence du PC500 dans le système Pilote.

-
- Figure III.24.** Valeurs Experimentales(\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du 66
modèle de pseudo premier ordre (-) pour la photodégradation de la
TC en présence de l'HAP dans le système Pilote.
- Figure III.25.** Valeurs Experimentales(\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du 67
modèle de Langmuir-Hinshelwood (-) pour la photodégradation
de la TC en présence du PC500 dans le système Pilote.
- Figure III.26.** Valeurs Experimentales(\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du
modèle de Langmuir-Hinshelwood (-) pour la photodégradation 67
de la TC en présence de l'HAP dans le système Pilote.
- Figure III.27** Valeurs Experimentales(\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du 68
modèle de pseudo-second ordre (-) pour la photodégradation de la
TC en présence du PC500 dans le système Pilote.
- Figure III.28.** Valeurs Experimentales(\blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du 69
modèle de pseudo-second ordre (-) pour la photodégradation de la
TC en présence de l'HAP dans le système Pilote .

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un besoin vital et l'accès à une eau de bonne qualité nécessite un engagement de notre part pour la protéger d'éventuelles contaminations. Les différentes pollutions issues des secteurs industriels, agricoles ainsi que les activités quotidiennes de l'homme, nécessitent la prise en charge du problème qui peut avoir des conséquences d'ordre sanitaires, écologiques, industrielles ou agricoles [1].

Depuis ces dernières années, les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont suscité beaucoup d'intérêt, principalement pour la simplicité de mise en œuvre et surtout en raison de leur grande efficacité. Ils semblent, à ce titre, être une alternative intéressante pour le traitement de composés biorécalcitrants [2]. La photocatalyse est l'une des POAs les plus sollicitée. Elle est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur dit photocatalyseur qui peut être activé par simple irradiation lumineuse.

Plusieurs semi-conducteurs sont utilisés mais le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2). Il est considéré comme une référence en matière d'efficacité dans la dégradation photocatalytique des polluants sous rayonnement UV [3].

Le dioxyde de titane fait partie des nanoparticules synthétiques. A l'heure actuelle, on parle beaucoup des nanotechnologies dans l'actualité scientifique et le cas du dioxyde de titane est particulièrement intéressant et passionnant puisque ses propriétés autant que ses dangers sont, aujourd'hui, mis à l'épreuve [4]. Il s'avère que ce matériau constitue de nouvelles sources potentielles d'exposition de l'homme et donc peut provoquer des maladies graves telles que les cancers. Il est donc légitime de poser dès aujourd'hui la question de leur éventuelle toxicité pour l'homme et pour les écosystèmes.

Un risque majeur lié au dioxyde de titane est causé par sa taille nanométrique. En effet, les nanoparticules peuvent entrer dans l'organisme par trois voies principales: les voies respiratoire (inhalation), cutanée (absorption par la peau) et gastro-intestinale (ingestion) [5]. Les étapes de l'« attaque » du TiO_2 sur les cellules peuvent se résumer : par le dépôt de particules, puis par la détérioration de la clairance pulmonaire, puis l'atteinte cellulaire, la fibrose, les mutations et finalement les tumeurs cancéreuses [4].

Le TiO_2 a été classé en 2006 comme potentiellement cancérigène pour l'homme par voie inhalée (classe 2B) par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC/IARC de l'OMS). La classe 2B regroupe les produits qu'on suppose cancérigènes mais pour lesquels on dispose de données insuffisantes chez l'homme et chez l'animal de laboratoire.

D'autre part, le domaine des biomatériaux poreux dérivés de l'apatite est parmi les thèmes de recherche les plus étudiés [6]. L'hydroxyapatite (HAP) constitue l'une des phases les plus mystérieuses de la grande famille des apatites. Grand nombre d'articles et brevets sont publiés traitant la synthèse, les propriétés et les applications de ce fameux matériau. En raison de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions isomorphiques, et en raison notamment de nombreux domaines d'applications (catalyse, environnement, médicale...), plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre [7].

L'objectif de ce travail est de synthétiser une hydroxyapatite pour l'utiliser comme photocatalyseur en vue d'éliminer des polluants organiques tels que des antibiotiques, de tester son activité photocatalytique sans avoir à le doper et de comparer son efficacité à celle du dioxyde de titane afin de le substituer vu les effets néfastes que présente de ce dernier.

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

Le premier chapitre consacré à la synthèse bibliographique est subdivisé en trois parties : la première porte sur la pollution et ses origines telles que les produits pharmaceutiques. Dans la seconde, nous avons cité les méthodes de dépollutions les plus utilisées et nous avons mis l'accent sur les procédés d'oxydation avancés dont la photocatalyse fait partie. La dernière partie a été consacrée au principe de fonctionnement de la photocatalyse en général ainsi qu'aux facteurs influençant l'efficacité de cette technique et à la description de deux types de catalyseurs utilisés en photocatalyse à savoir, le dioxyde de titane et l'hydroxyapatite dont l'origine et le mécanisme d'action sont différents.

Le chapitre deux concerne la description des différents dispositifs expérimentaux ainsi que les produits et les méthodes analytiques utilisés. Les techniques de caractérisation (FTIR, BET, MEB, pH_{ZCN}), employées pour les deux catalyseurs (P25, HAP) ont été également décrites et les résultats d'analyse ont été traités.

Le dernier chapitre porte sur l'étude expérimentale dans laquelle tous les résultats discutés issus de la dégradation de la Tétracycline en présence de l'hydroxyapatite préparé et le

PC500 en tenant compte de l'effet de certains paramètres susceptible d'affecter le procédé à savoir ;concentration initial en polluant, le pH initial de la solution, la quantité du catalyseur utilisée) ont été arborés. La modélisation de la cinétique de photodégradation de la tétracycline a été également présentée pour les deux dispositifs expérimentaux utilisés ; le système batch et le pilote.

- [1] W.Cheurfi, Utilisation de bactéries prélevées dans la station d'épuration EL MNIA Constantine pour la de nitrification, thèse Doctorat Université Mentouri Constantine.
- [2] F.ZAVISKA, Modélisation de traitement de micropolluants organique par oxydation électronique Université du Québec.
- [3] L.DJAFER, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane a effet photocatalytique a base de TiO_2 , thèse de doctorat, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2011.
- [4] Le Dioxyde de Titane : une nanomolécule mise à l'épreuve, Interview de François Amblard de l'Institut Curie, 08/12/2009.
- [5] M.ROSSANO, Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques Impact sur la santé humaine et l'environnement, thèse doctorat, Université du Havre, 2014.
- [6] H.BOUYARMANE, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO_2 -Apatite, thèse de doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2014.
- [7] W.AMER, Phosphate nanostructuré à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas-coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus via la gélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse, thèse doctorat, Université Mohamed V-AGDAL, 2013.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que la majorité des maladies qui affectent la population mondiale découlent de la pollution de l'eau. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé. La prévention repose sur les aspects réglementaires, sanitaires et technologiques, [1] quand la prévention n'est plus possible, le traitement s'impose et ce quel que soit la nature et l'origine de la pollution.

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de 10^5 à 2×10^5 tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmenté considérablement. En contrepartie, des méthodes de traitement ont également évolué en parallèle afin de remédier au problème de contamination [2].

Dans ce présent travail, nous allons nous intéresser à la pollution engendrée par les antibiotiques après avoir présenté leurs définitions, leurs classifications ainsi que leurs domaines d'application.

I.2.Principaux types de contamination de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme [2].

I.2.1.La pollution microbiologique

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires. La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau. Des épidémies peuvent émerger et limiter les usages que l'on peut faire de l'eau [2].

I.2.2. Les polluants chimiques

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Elle est issue des activités humaines ; aménagement, industrie ou agriculture. Citant à titre d'exemple :

- Les engrais utilisés excessivement dans l'agriculture et l'élevage. Ils apportent une présence d'azote et de phosphore en grande quantité dans les cours d'eau. Les algues de surface prolifèrent rapidement en entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau. L'oxygène n'est alors plus présent en quantité suffisante pour les organismes supérieurs [2].
- Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On trouve dans ces derniers toutes les substances avec lesquelles nous détruisons les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés qui s'accumulent dans les tissus graisseux [2].
- Les métaux lourds sont les métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 tels que le plomb, le mercure, le cadmium...etc. Ces matériaux ne sont pas dégradables par voie chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux. Absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire [2].
- Les médicaments ; l'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens [2].

I.3. Produit pharmaceutiques (les antibiotiques)

Les antibiotiques sont des substances anti microbiennes ayant une activité sélective et non toxique pour l'hôte. Ils sont utilisés dans le traitement de la majorité des infections grâce au site d'action bien définies ainsi que son mécanisme précis. Il existe plus de 10000 molécules d'antibiotiques mais seulement une centaine sont efficaces et utilisables pour les applications thérapeutiques, le reste sont toxique, instable ou ont une biodisponibilité insuffisante chez l'homme [3].

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme [4]. La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un problème écologique

sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement.

De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [5].

I.4. Concentration des antibiotiques dans les eaux usées

Les concentrations en antibiotiques dans les eaux usées urbaines sont fonction de la consommation d'antibiotiques par les populations, du taux d'excrétion après métabolisme et de la persistance des molécules dans l'environnement.

Dans les stations d'épuration urbaines, les concentrations minimales en antibiotiques de la famille des macrolides varient de 0,07-0,45 µg/L, les concentrations médianes entre 0,11-0,63 µg/L.

Les effluents des industries pharmaceutiques sont beaucoup plus concentrés. Ils peuvent atteindre jusqu'à 30 mg/L.

Quant aux effluents hospitaliers, ils sont assez concentrés en antibiotiques. Il s'agit surtout de la famille fluoré-quinolones, dont la concentration peut atteindre 87µg/L et celles des macrolides est de 3,2 µg/L [6].

I.5. Classification des antibiotiques

Dans le tableau I.1 sont présentés quelques familles d'antibiotiques dont les tétracyclines [7] ;

Tableau I.1. Les principales classes d'antibiotiques.

Familles d'antibiotiques	Exemples
Betalactamines	Penicilline G
Aminosides	Streptomycine
Phénicoles	Chloramphenicol
Tétracyclines	chlortétracycline
Macrolides	Erythromycine
Glycopeptides	Vancomycine
Polypeptides	Colistine
Sulfamides	Sulfaméthizol
Quinolones	Acide oxolinique

I.6. Les tétracyclines

En raison de leur plus faible coût et leur grande activité antimicrobienne, les tétracyclines sont largement utilisées comme médicament dans la médecine humaine et vétérinaire pour traiter plusieurs maladies infectieuses. Ce groupe d'antibiotiques est également utilisé comme additif alimentaire pour favoriser la croissance des animaux [8, 9].

La forme générale des tétracyclines est donnée dans la figure I.1.

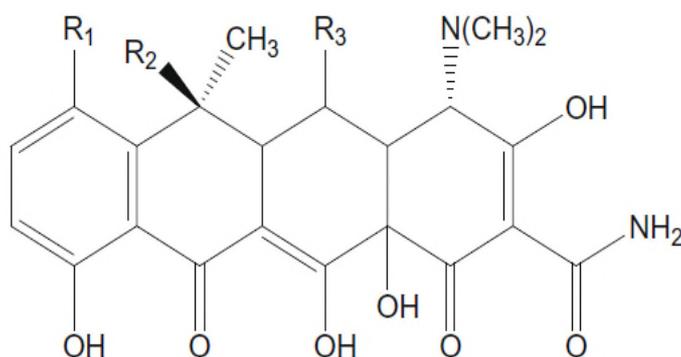


Figure I.1 structures chimique des quatre formes de la tétracycline.

Les radicaux R₁, R₂, R₃ diffèrent d'une forme à une autre, les groupements qui leurs correspondent sont regroupés dans le tableau I.2 [10].

Tableau I.2. Les groupements attribués aux différents radicaux de la TC [10].

	R ₁	R ₂	R ₃
Tétracycline(TC)	H	OH	H
Chlorotétracycline(CTC)	Cl	OH	H
Oxytétracycline (OTC)	H	OH	OH
Doxycycline(DC)	H	H	OH

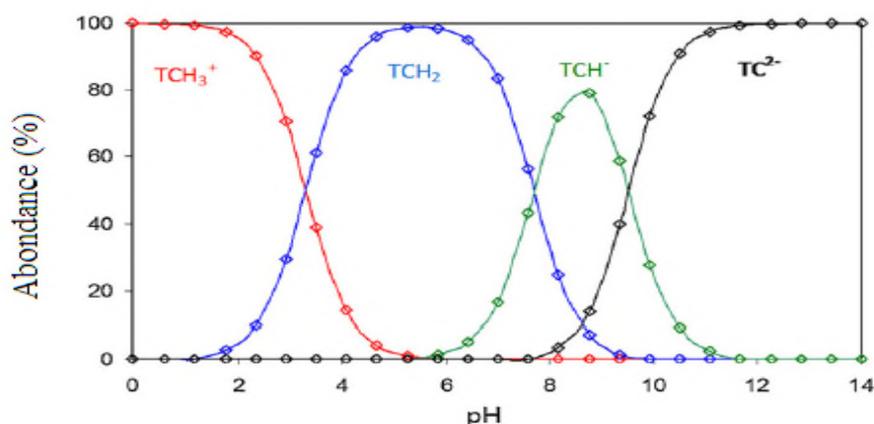


Figure I.3. Diagramme de spéciation de la chlorotétracycline à différents pH [12].

A partir du tableau I.2 et du diagramme représenté sur la figure I.2, la tétracycline se présente sous forme cationique pour un pH inférieur au $pK_{a1}=3.3$, lorsque le pH est entre les valeurs du $pK_{a1}=3.3$ et $pK_{a2}=7.7$ la chlorotétracycline se trouve sous forme neutre et lorsque le pH est supérieur au $pK_{a3}=9.7$ la chlorotétracycline se trouve sous forme anionique, et la figure I.3 montre sa structure et son états d'ionisation, à différents pH [13].

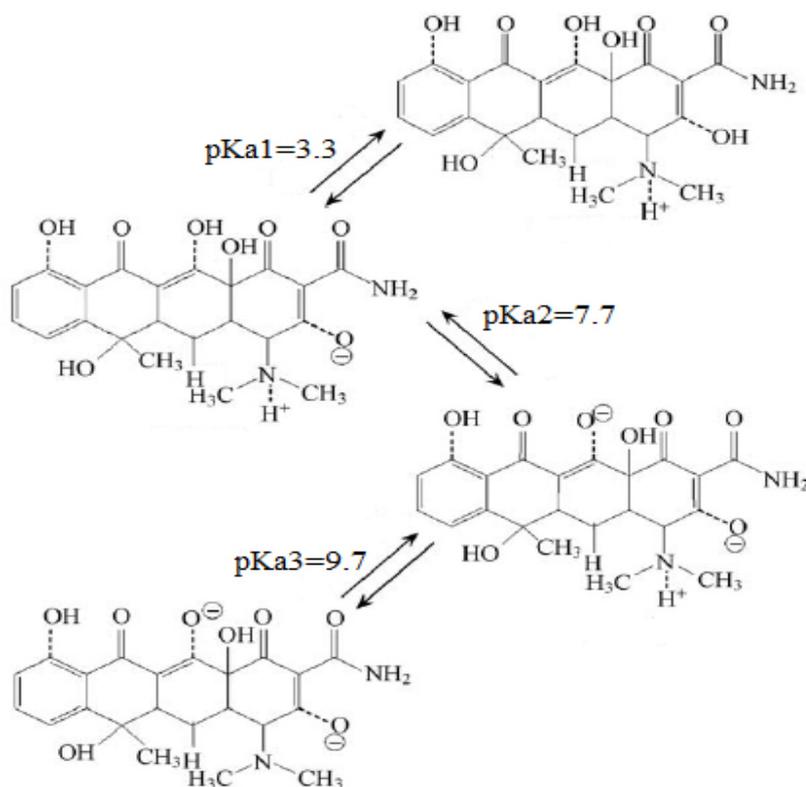


Figure I.4. Structure, états d'ionisation de la Chlorotétracycline aux valeurs de ses pKa.

I.8.Toxicité de la tétracycline

Du fait de leur utilisation intensive, les tétracyclines (TCs) sont souvent décelées dans l'environnement: eaux de surfaces, eaux souterraines, eaux usées, boues municipales, sol et sédiments [14,15]. Des recherches réalisées par Chevance et Moulin [16] montrent qu'une concentration de 28 µg/L en tétracycline a été mesurée dans les eaux du détroit Victoria Harbour à Hong Kong, 0.33 µg/L d'oxytétracycline dans la rivière Arc en France et 3 µg/L dans des eaux de surface en Australie [12].

La persistance de ces micropolluants organiques dans l'environnement peut causer une toxicité aiguë et même chronique chez les espèces aquatiques et terrestres et entraîner des perturbations dans le système endocrinien [17].

Les procédés de traitement conventionnels utilisés dans les stations d'épurations des eaux usées semblent incapables d'assurer une élimination totale de ces micropolluants. Le taux d'élimination des TCs dans les stations de traitement des eaux usées varie de 12% à 80% [18].

I.9.Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants organiques

I.9.1.Les procédés classiques

Afin de traiter les eaux polluées, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques et physico-chimiques, biologiques et l'incinération [2].

I.9.1.1.L'incinération

Des expériences réalisées par Bissou et al. [12] montre qu'après l'incinération de 23 médicaments associés à des déchets de soin dans un four tubulaire ont à 850°C, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits [19].

I.9.1.2.Les procédés physiques

Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants pour les éliminer ensuite par incinération ou par mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

Parmi ces procédés physico-chimiques : les technologies membranaires, l'adsorption l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation [15].

I.9.1.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont couramment utilisés pour le traitement des eaux contaminées par des produits organiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables à des effluents industriels en raison de leurs fortes concentrations en polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité des polluants. De plus, ces procédés génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

Le rapport DBO_5/DCO appelé degré de dégradation biochimique sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La biodégradation est favorable pour les eaux usées qui présentent un rapport DBO_5/DCO supérieur à 0.4 par contre, elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0.2. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro [4].

I.9.2. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés sont parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau. En effet, ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et l'environnement [15]. Toutes ces techniques sont basées sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle ($OH\bullet$). Ce radical peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques pour dégrader les polluants (tableau I.4).

Tableau I.4. Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	UV / H_2O_2 / O_3
Peroxonation	Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton ($Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$)

I.9.2.1. Principe des Procédés d'oxydation avancée

Les POA sont basés sur la production in situ de radicaux hydroxyles ($OH\bullet$), espèces caractérisées par une force d'oxydation importante. Ces radicaux sont capables de dégrader et de minéraliser les molécules organiques et organométalliques. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions:

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^{\bullet} ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^{\bullet} qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombinaison entre eux [20].

I.9.2.2. Avantages des POAs

Les POAs présentent plusieurs avantages à savoir :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses (la photocatalyse est considérée comme une méthode de prétraitement).
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants organiques
- Ils consomment moins d'énergie que certaines méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé [20].

I.10. Photocatalyse hétérogène

C'est en 1967 que le Professeur Honda-Fujishima, alors encore étudiant au Japon, découvre l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. En exposant à une lumière forte une électrode en dioxyde de titane plongée dans une solution aqueuse, il a remarqué la présence sur la surface de l'électrode des bulles qui disparaissaient avec la lumière. Il a constaté que les bulles étaient constituées de dioxygène sur l'électrode en titane et constituées de dihydrogène sur l'électrode en platine. L'eau s'était décomposée en dihydrogène et dioxygène ! Ce phénomène a été plus tard appelé photocatalyse ou "effet Honda-Fujishima». Mais le simple fait d'utiliser la lumière comme source d'énergie n'a pas convaincu tous les chimistes de l'époque. C'est seulement à partir de la publication par Fujishima, en 1972, dans la revue Nature d'un article sur la possibilité de produire de l'hydrogène -source d'énergie propre - à partir de la lumière et de l'eau, que l'on a commencé à attirer l'attention sur ses travaux [21].

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires d'électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [22].

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

2 - Adsorption d'au moins un réactif

3 - Réactions en phase adsorbée

4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.

5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Il est clair que l'étape précédant l'oxydation par photocatalyse d'un polluant est l'adsorption de celui-ci sur le catalyseur. Cette étape est régit par plusieurs facteurs liés d'une part à la nature du polluant (taille, pKa, solubilité...) et du catalyseur (porosité, pH_{PZC} ...) de et d'autre part, aux conditions opératoires (pH de la solution, température, vitesse d'agitation...) dans lesquelles s'est déroulé le processus.

En vue d'une minéralisation des molécules polluantes, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont les h^+ et les OH^\bullet . La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres: la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution et la température [23].

I.10.1. Mécanisme de dégradation d'un polluant par photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [Eq.I.1].

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet [Eq. I.2-4]. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ [Eq I5] et H_2O_2 [Eq. I.6, 7] [24].



Le mécanisme précédent est résumé sur le schéma représenté dans la figure I.4.

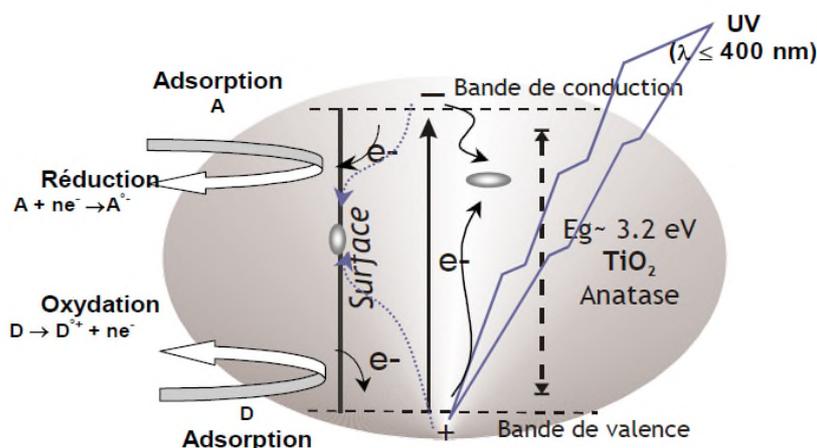


Figure I.5. Mécanisme de dégradation d'un polluant par photocatalyse [25].

I.10.2. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- Effet du pH
- Effet de l'intensité lumineuse
- Influence de l'oxygène dissous
- Effet de la cristallinité du catalyseur
- Effet de la concentration du catalyseur
- Effet de la surface spécifique
- Influence de la température
- Influence de la concentration initiale en polluant

I.10.2.1. Effet du pH

Le pH est l'un des facteurs les plus importants en photocatalyse. Néanmoins, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que l'influence du pH sur la vitesse de dégradation d'un polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter puisqu'il va interférer sur différents paramètres [26]. En effet, le changement du pH du milieu modifie la charge de surface du catalyseur, la spéciation du réactif ainsi que l'équilibre des réactions radicalaires [15]. La charge de surface est un paramètre important lorsqu'il s'agit d'étudier les procédés de surface comme la photocatalyse. La modification de charges présentes à la surface du

catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface du catalyseur, étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu [27].

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). La surface du catalyseur est positivement chargée dans des conditions acides ($pH < pH_{PZC}$) alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($pH > pH_{PZC}$).

I.10.2.2. Effet de l'intensité lumineuse

De nombreux travaux ont montrés qu'une intensité lumineuse relativement élevée est nécessaire pour atteindre de bons taux de dégradation. Pareek et al. [28] ainsi que Li et al. [24] rapportent que l'efficacité de dégradation des polluants est fortement liée à la distribution de l'intensité lumineuse à l'intérieur du réacteur [12]. Il est donc nécessaire de déterminer l'intensité lumineuse appropriée pour assurer une bonne dégradation des polluants tout en minimisant la consommation énergétique. D'autres auteurs rapportent que la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation [$r = f(I^1)$] jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm^2 . Au-delà de cette valeur, la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [$r = f(I^{0.5})$]. Pour des intensités lumineuses élevées, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du rayonnement (Figure I.6), ce qui est attribué à la recombinaison des électrons/trous [29].

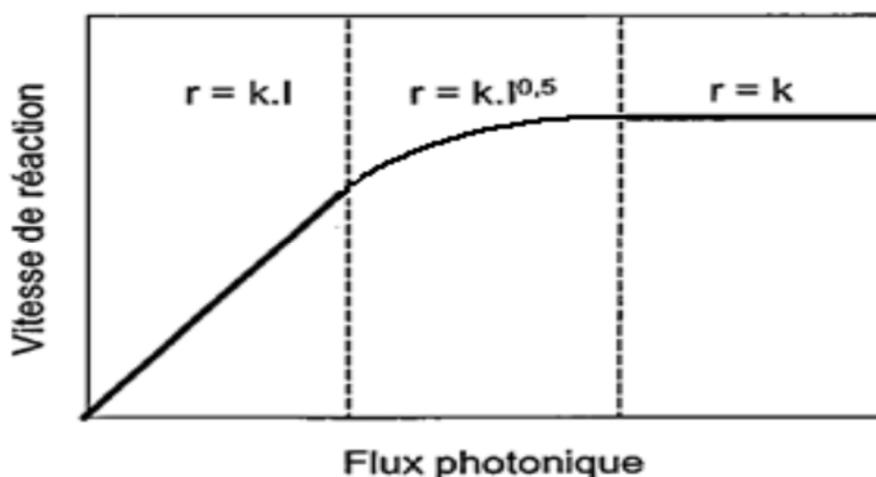
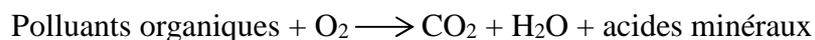


Figure I.6. Effet du flux photonique sur la vitesse de dégradation des polluants par photocatalyse.

I.10.2.3. Influence de l'oxygène dissous

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, l'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation et ne doit pas être en compétition d'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2^{\bullet-}$ très réactives [12].

I.10.2.4. Effet de la cristallinité du catalyseur

La photoactivité du catalyseur dépend d'un côté des facteurs électroniques et de la forme utilisée (poudre, grains ou supporté) en plus de certains paramètres physico-chimiques à savoir :

- La taille des particules
- La surface spécifique du catalyseur
- La surface hydroxylée du catalyseur [24].

I.10.2.5. Effet de la concentration en catalyseur

La vitesse de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle, cette vitesse se voit diminuer. L'augmentation de la vitesse au début est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs sur le catalyseur. Quant à la diminution de la vitesse observée au-delà d'un certain seuil en catalyseur, celle-ci est attribuée à l'agglomération des particules du catalyseur, ce qui a pour effet de réduire le nombre de sites actifs [12].

I.10.2.6. Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytique, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées. Ainsi, une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [12, 24].

I.10.2.7. Influence de la température

L'effet de la température sur la vitesse d'une réaction photocatalytique peut être expliqué dans le cadre du modèle Langmuir–Hinshelwood. L'augmentation de la température favorise la désorption du polluant ainsi que des produits intermédiaires augmentant de ce fait la réactivité de la surface. D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants à la chaleur (dilatable), et la concentration en oxygène dans l'eau va diminuer. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80°C. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [24].

I.10.2.8. Influence de la concentration initiale en polluant

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photodégradation d'un polluant organique suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Plusieurs cas de figure doivent être envisagés au préalable :

- La réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant,
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé,
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution,
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- (a) Le polluant et l'eau sont en compétition pour l'occupation des sites actifs du catalyseur ;
- (b) Le polluant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition, sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant (Θ). L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \Theta \quad \text{et} \quad r = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_e C_e} \quad (\text{cas a})$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \Theta \quad \text{et} \quad r = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (\text{cas b})$$

Avec k_r , la constante de vitesse de la réaction ; K , la constante d'adsorption du polluant, C , la concentration au temps t ; K_s , la constante d'adsorption du solvant, C_e la concentration du

solvant (si le solvant est de l'eau $C_e \approx 55.5 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme $C_e \gg C$, on peut alors considérer C_e quasiment constant, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations précédentes et l'on obtient :

$$\text{Ln } \frac{C_0}{C} + \frac{K}{1+K_e C_e} (C_0 - C) = \frac{k_r k}{1+K_e C_e} t \quad (\text{Cas a})$$

$$\text{Ln } \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (\text{Cas b})$$

Avec C_0 , la concentration initiale.

Si l'on considère une concentration initiale très faible, les équations peuvent être réduites à une équation de pseudo-premier-ordre :

$$\text{Ln } \frac{C_0}{C} = K' t$$

Avec K' , la constante de vitesse apparente.

Un autre modèle peut être testé dans l'étude de la cinétique de la dégradation d'un polluant par photocatalyse. Il s'agit du modèle de second ordre donné par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$$

Avec k_2 la constante de vitesse du modèle de second ordre [12].

I.11. Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Il s'agit d'oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large et ils sont très utilisés pour la photocatalyse. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont TiO_2 , ZnO et CdS [2]. La figure I.6 représente la structure électronique des semi-conducteurs.

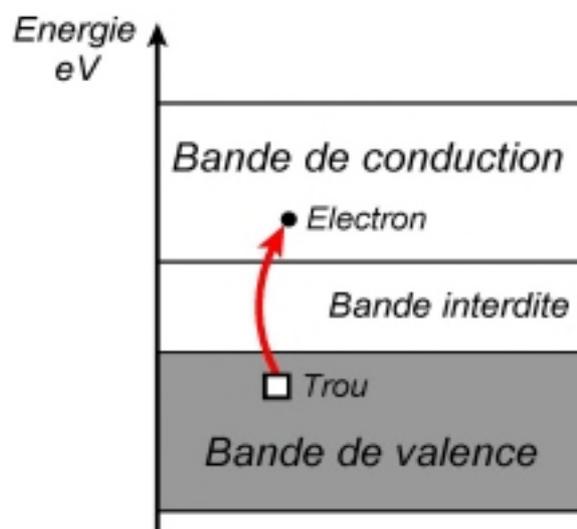


Figure I.7. Structure électronique des semi-conducteurs

I.11.1. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse dans un but de dépollution une eau et l'air contaminés [2].

Il est obtenu à partir du minerai de titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [12].

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite. Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions [2].

Les structures du rutile et de l'anatase sont présentées sur la figure I.7 [2].

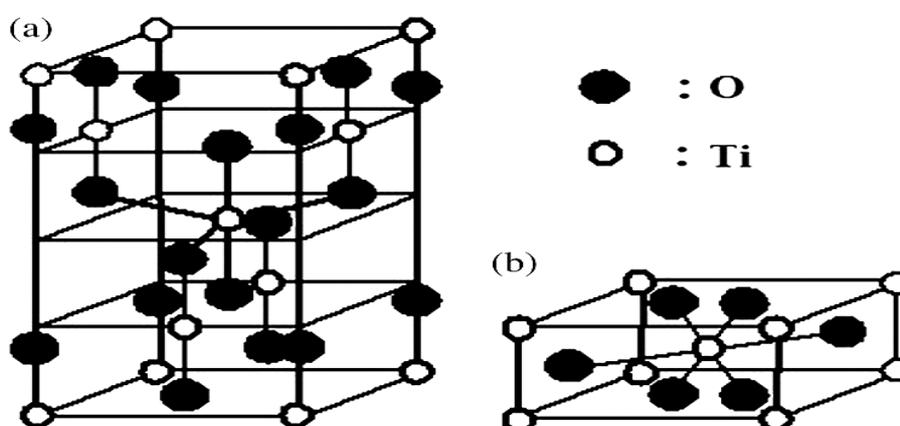


Figure I.8. Structures cristallines du TiO_2 , (a : anatase), (b : rutile).

Le TiO_2 absorbe des rayonnements lumineux à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm sous les formes anatase et rutile, respectivement.

Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin, la taille des particules et sa morphologie. En ce qui concerne l'activité photocatalytique, il a été observé que la forme anatase est nettement plus active que la forme rutile [24].

Dans le tableau I.4 sont rassemblées quelques caractéristiques physico-chimiques des différentes formes du TiO_2 .

Tableau I.5. Propriétés physiques des différents TiO_2 commerciaux et synthétisés [12].

	DegussaP25	Anatase	Rutile	PC 50	PC 100	PC 105	PC 500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique (m²/g)	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000	20	15	15	5

I.12. Hydroxyapatite

Les hydroxyapatites (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques importants en biologie et en chimie [30]. Ils sont très modulables en termes de composition et morphologie. Les HAP synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes [31]. Récemment, un intérêt croissant pour ces matériaux comme adsorbants peut être remarqué en raison de leur propriété d'échange ionique, adsorption par affinité, la liaison avec des molécules organiques, une faible solubilité dans l'eau, la disponibilité et le faible coût [32]. L'hydroxyapatite (HAP) est également considéré comme un matériau stable, nouvellement utilisé dans la dégradation photocatalytique hétérogène de polluants sous irradiation UV [33].

I.12.1 La stœchiométrie de l' Hydroxyapatite.

Les HAPs sont également très adaptables en termes d'écart à la stœchiométrie. La stœchiométrie de ces solides est définie par le rapport Ca/P qui peut varier de 1.50 à 1.67, cette dernière valeur correspondant au matériau dit stœchiométrique de formulation $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Il existe des systèmes globalement sous stœchiométriques, $\text{Ca}/\text{P} < 1.67$, et sur-stœchiométrique avec $\text{Ca}/\text{P} > 1.67$ [30].

I.12.2. Structure de l'hydroxyapatite stœchiométrique

La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure I.8. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions PO_4^{3-} stabilisé par des cations Ca^{2+} , on remarque la présence des anions OH^- situé sur l'axe cristallographique C [34]

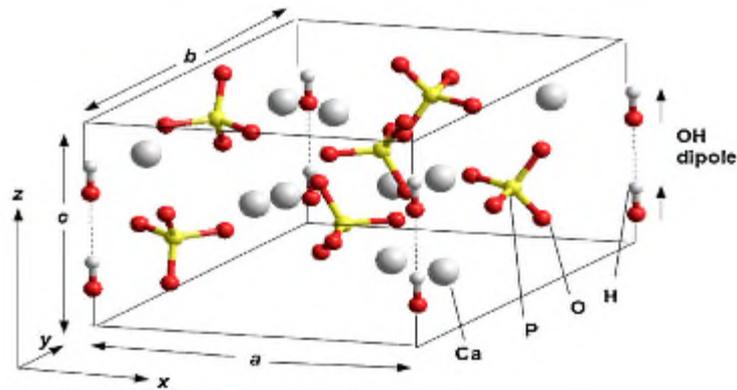
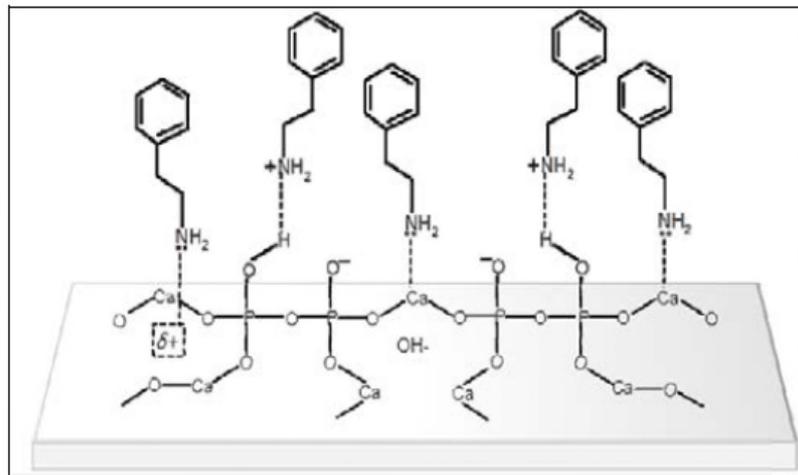


Figure I.9. Structure ordonnée d'une cellule unitaire d'une HAP stœchiométrique [35]

I.12.3 Adsorption des molécules organique sur l'HAP

L'hydroxyapatite est largement utilisé comme adsorbant des molécules organiques et des métaux lourds [1]. Les résultats publiés dans la littérature confirment leurs efficacités.

Précédemment, nous avons présenté les différents groupements fonctionnels présents couramment sur une apatite à savoir, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , OH^- , Ca^{+2} et POH . La fixation des polluants sur une apatite est fonction de l'état de surface des deux entités (adsorbant/adsorbat). Les ions calcium sont considérés comme des sites de type acide de Lewis qui interagissent avec des polluants en captant des électrons pour former une liaison, tels que une liaison formée avec un atome d'azote (figure I.9).



Figures I.10. Adsorption de PEA sur les sites acides de Lewis et de Bronsted sur la surface des HAp.

D'après Bouyarmane [1], les mécanismes d'adsorption de la pyridine sur la surface de l'apatite peuvent être prédits par une complexation ou par formation de liaison hydrogène vis les groupements hydroxyles, comme le montre le schéma donné par la figure I.10

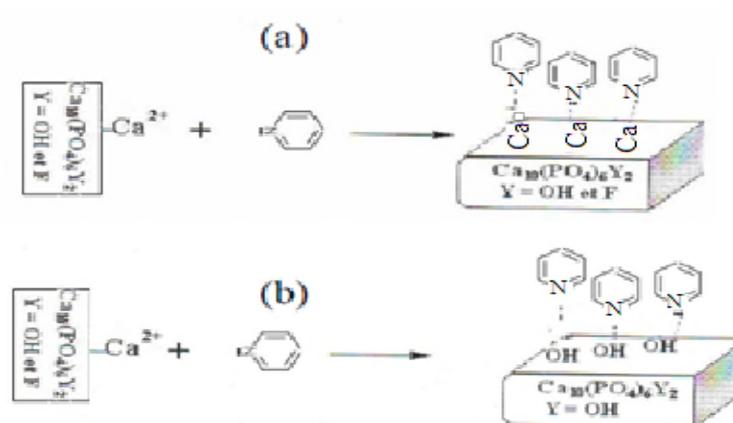


Figure I.11. Mécanismes d'adsorption de la pyridine sur une apatite :
Complexe ionique (a) et formation des liaisons hydrogènes (b).

I.12.4. Mécanisme de dégradation photocatalytique en utilisant des HAPs

Certaines formes de hydroxyapatite monophasique ont montré une activité photocatalytique. D'après Reddy et col [36], l'hydroxyapatite est un biomatériau stable nouvellement utilisé dans la dégradation photocatalytique des polluants. Son utilisation en tant que photocatalyseur sous irradiation UV a montré une activité catalytique sans passer par le

dopage pour certains et cette activité est expliquée comme suit: Sous l'effet du rayonnement UV, l'état électronique de surface du groupement PO_4^{-3} changera pour créer un trou au sein de l'hydroxyapatite, et l'électron est transféré à l'oxygène environnant, suivie par la formation des radicaux $\text{O}^{\cdot-}_2$. Ces phénomènes sur le HAP seraient dus à une excitation électronique photoinduite, semblable au mécanisme de la formation de l'électron piégé par l'oxygène dans le TiO_2/UV . Les radicaux super oxydes générés vont oxyder les molécules organiques et créer les superoxydes (H_2O_2), ils réagissent avec les molécules d'eau et les ions OH^- pour produire du peroxyde d'hydrogène, qui se subdivise et produit les radicaux OH^{\cdot} . Ces derniers oxydent les molécules organiques adsorbées sur le catalyseur et même ceux qui se trouvent en solution [37].

La description du mécanisme précédent a été rapportée également par Nishikawa [38] lors de l'utilisation de l'HAP pour la dégradation des polluants tels que le méthyle mercaptan, et le sulfate de diméthyle par photocatalyse sous irradiation UV, il a été montré que l'irradiation UV peut conduire à la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau hydroxyapatite. Cela provoque un transfert d'électron à partir de cet endroit vers l'oxygène atmosphérique qui, à son tour, conduit à la formation d'espèce chargée $\text{O}_2^{\cdot-}$ qui n'est autre que les radicaux superoxydes, et en effet, $\text{O}_2^{\cdot-}$ a été observée avec la spectroscopie EPR. Le radical superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) peut alors réagir avec des molécules polluantes (liquide / gazeuse) pour les dégrader [39].

Certains Hydroxyapatites d'origine naturelle dérivant de l'os de morue et des coquilles de moules ont été utilisés pour dégrader le bleu de méthylène par photocatalyse. L'activité photocatalytique du catalyseur. La même explication du mécanisme a été rapportée par les auteurs de ces travaux [35,37].

I.12.5.Méthode de synthèse de l'hydroxyapatite

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. La synthèse de l'HAP s'opère soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit par voie humide en utilisant des réactifs en solution [31].

- 1- Méthode par voie humide, la méthode la plus utilisée qui fait appel à la :
 - Méthode hydrothermale
 - Méthode de précipitation
 - Méthode par voie sol-gel
- 2- Méthode par voie sèche

I.12.5.1. Synthèse hydrothermale

Le principe de la méthode hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute (> 1 atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudre d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées.

Dans une étude récente, M. Yoshimura et al. ont réalisé la transformation hydrothermale de la calcite en hydroxyapatite en présence de solutions saturées d'acide ortho phosphorique dans un autoclave à 120°C et 180°C et un pH=7, et le mécanisme dissolution/précipitation proposée est le suivant [31] :



I.12.5.2. Synthèses par précipitation

Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation :

a)- Par double décomposition

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents). Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur désiré afin d'éviter une séparation lors de la précipitation [34].

b) Voie par neutralisation

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 selon la réaction suivante :



La précipitation dépend de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que de l'hydrolyse de H_3PO_4 , ce qui rend donc complexe le contrôle de la réaction afin d'obtenir des poudres de caractéristiques désirées. Cependant, cette méthode reste intéressante en vue d'une application industrielle, elle permet d'obtenir de grandes quantités d'hydroxyapatite pure avec peu de matériel. Généralement, la plupart de synthèses par voie humide entraînent la formation d'une HAp non stœchiométrique (rapport Ca/P \neq 10/6) [34].

I.12.5.3. Synthèse par voie sol-gel

Cette méthode offre un mélange de molécules de phosphate et de calcium qui sont capables d'améliorer l'homogénéité chimique. Le procédé sol-gel a besoin d'un strict contrôle de pH, de forte agitation et d'une large durée pour l'hydrolyse. Différents avantages sont offerts par cette méthode : la simplicité, la composition homogène, la basse température et des poudres avec une haute pureté. Néanmoins l'application de la technique reste limitée par la possibilité d'hydrolyser les précurseurs de phosphates ainsi que le coût élevé des matières premières.

Cette méthode présente deux étapes essentielles pour la formation d'un gel dont le premier repose sur l'hydrolyse où la solution obtenue est appelée « sol »; Le sol est suivi par une deuxième étape, c'est la condensation, qui forme le gel [40].

I.12.5.4. Synthèse par voie sèche

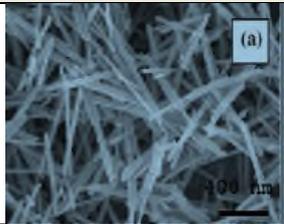
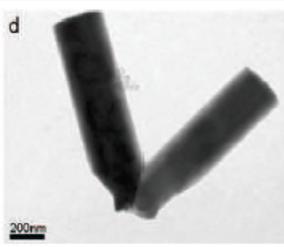
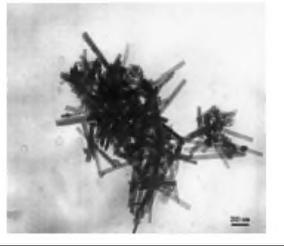
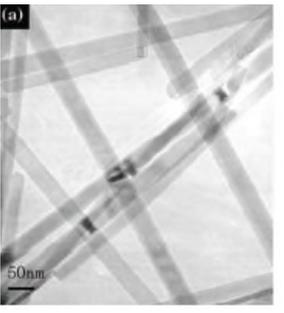
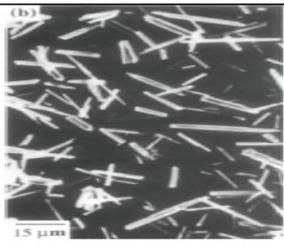
La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions, dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale à des températures comprises entre 700 et 1000 °C [41], elle met d'une manière générale en jeu des poudres de réactifs tels que Ca₃(PO₄)₂ · nH₂O_(s) avec Ca(OH)₂.

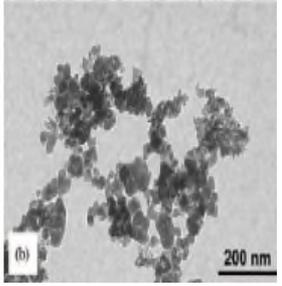
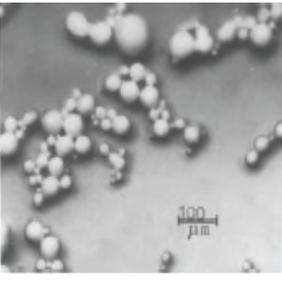
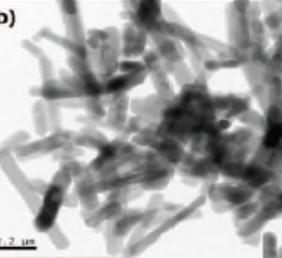
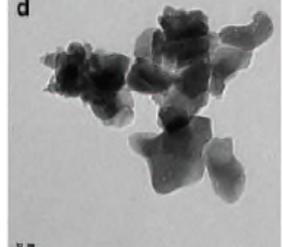
Comparativement à la préparation par voie humide, la synthèse par voie sèche a le grand avantage d'atteindre une composition stœchiométrique mais son coût reste élevé à des températures élevées [42].

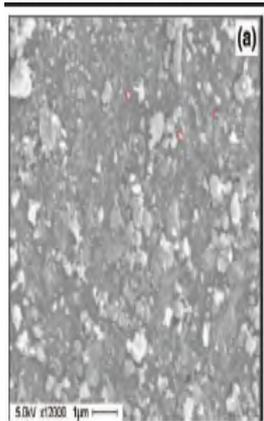
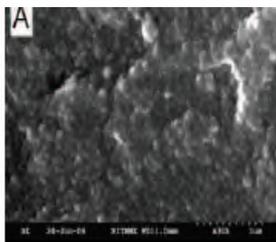
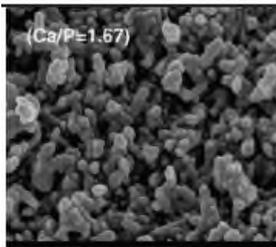
I.12.6. Influence des paramètres de synthèse sur la poudre d'hydroxyapatite obtenue

La stœchiométrie, la variété de formes et la tailles des particules sont dépendant des conditions de synthèse utilisées et en particulier : la masse des précurseurs, le pH (joue le rôle sur la stœchiométrie de l'hydroxyapatite et le rapport Ca /P augmente avec le pH), la vitesse d'ajout, temps de maturation, température d'étuvage et de calcination [30]. Le tableau I.6 présente un exemple sur les synthèses les plus utilisées où on change les précurseurs de départ on remarque une morphologie et une stœchiométrie différente de l'hydroxyapatite obtenue [30].

Tableau .I.6. Impact des différentes synthèses sur les propriétés de l'HAP [30].

Méthode d'obtention	Ca/P	Morphologie	Images microscopie électronique
Hydrothermale Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ 200°C, 24h	1.67	Les particules obtenue présentent une forme de bâtonnets allongés de 100 à 600nm de long et 10 à 60 nm de diamètre.	
Hydrothermale Ca(OH) ₂ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O 109°C, 1 à 3h	1.64	HAp présentant une forme en aiguilles de 130 à 170nm de long et de 15 à 25 nm de large. S _{BET} : 31-43 m ² /g	
Hydrothermale CaHPO ₄ , CaCO ₃ 140°C, 2h	/	la croissance préférentielle selon l'axe c pour donner des bâtonnets de forme hexagonale de 200 nm de large et d quelques microns de long	
Hydrothermale Ca(OH) ₂ , CaHPO ₄ .2H ₂ O 120°C, 24h, pH9	/	Particules allongées d'une largeur de 40nm et d'une longueur de 600nm	
Hydrothermale Ca(NO ₃) ₂ , Na ₂ HPO ₄ , PVP 180°C, 24h	/	Nanoparticules de forme allongée de 20-25nm de diamètre et de quelques centaines de nm de long à quelques μm	
Hydrothermale Ca(NO ₃) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ 200°C, 1h, pH11	1.63	Particules allongées d'une taille moyenne de 6 à 18μm	

<p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pH9, 37°C, 3min</p>	1.62	<p>Petites particules sphériques de 20 à 40nm de diamètre</p>	
<p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pH9, 37°C, 3min</p>	1.67	<p>Particules sphériques de 100µm de diamètre</p>	
<p>Sol-gel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 pH9, RT, 48h</p>	1.64	<p>Particules nano hexagonales en forme de bâtonnets allongés de 70 à 90nm de diamètre et 400 à 500nm de long</p>	
<p>Sol-gel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 16h RT + 6 jours 60°C</p>	1.67	<p>Nano grains de 90 à 150nm qui forme une structure agglomérée poreuse.</p>	
<p>Voie solide TCP, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1000°C, 8h ou 1150°C, 2h</p>	1.67	<p>Particules agglomérées de 18-20 µm de diamètre.</p>	

Micro-ondes Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ , EDTA 600W, 19min	1.67	Agglomérats dont la taille varie entre 50nm et 4_μm composé de fin cristaux de 10 à 25nm de morphologie mixte : des bâtonnets de 5nm de diamètre et de 15nm de long et des ellipses de 16nm x 27nm	
Micro-ondes Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ , (EDTA) 800W, 45min	/	Sans complexant on obtient des sphères de 20-50nm alors qu'avec l'EDTA on obtient des bâtonnets de 50 à 100nm de long	 Sans EDTA
Micro-ondes Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ , (EDTA) 800W, 45min	1.609	Particules allongées de 20nm de large et 200 à 300nm de long.	
Co-précipitation (NH ₄) ₂ HPO ₄ Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O 80°C, 24h pH10.5	1.67	Particules nodulaires et relativement de 100-200nm de diamètre	

I.12.7.Surface de l'hydroxyapatite

D'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle [40].

Le diagramme de spéciation correspondant aux apatites qui résume les différents groupements actifs superficiels de celui-ci est représenté sur la figure I.8

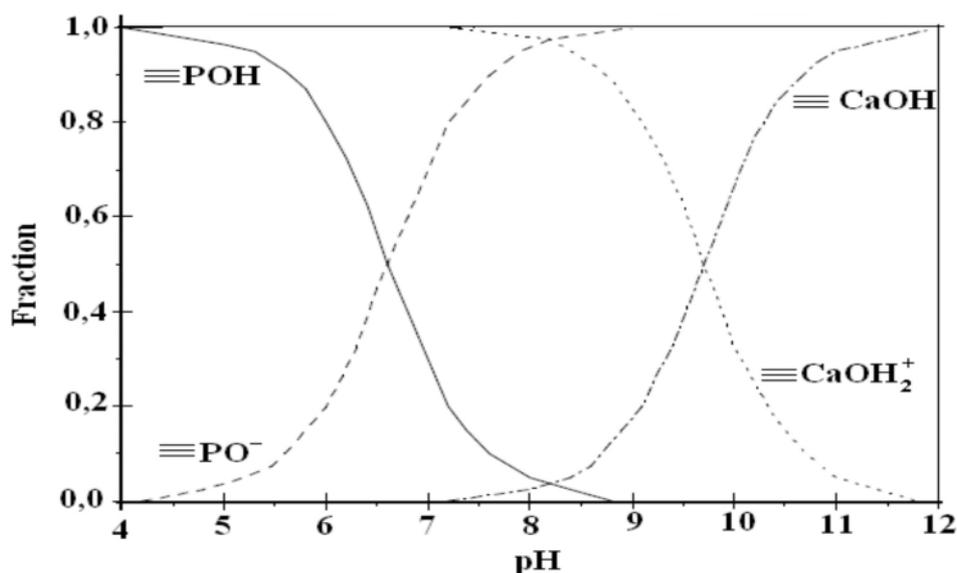


Figure I.12. Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH [40].

Les groupements $\equiv\text{PO}^-$ et $\equiv\text{CaOH}^{2+}$ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{ZPC} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{ZPC} [40].

Les groupements PO-H superficiels des apatites sont susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Bronsted [43].

I.12.8. Domaines d'applications des hydroxyapatites

Du fait que les caractéristiques physico-chimiques des hydroxyapatites peuvent être dans une certaine mesure contrôlée, le domaine d'application de ce matériau est de ce fait très varié pour toucher au domaine médical, catalyse et environnemental.

I.12.8.1. Applications dans le domaine biomédical

Les hydroxyapatites en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [34]. Les hydroxyapatites sont donc fréquemment utilisées dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAp à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [44]

I.12.8.2. Applications dans le domaine de l'industrie

Dans l'industrie, les minerais apatitiques sont la source principale des engrais phosphatés (environ 140 ml par an) et servent à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres [44].

. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes coronarographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D, et ses composés dérivés [34].

I.12.8.3. Application dans le domaine environnemental

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués [45]. L'hydroxyapatite met à profit son aptitude à la substitution, qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation. Les apatites sont aussi utilisées comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [46] et aussi utilisée comme un matériau stable nouveau dans la dégradation photocatalytique hétérogène de polluants sous irradiation UV [33].

-
- [1] H. Bouyarmane, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, thèse de Doctorat, Université Mohamed V – AGDAL, 2014.
- [2] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse doctorat Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [3] C. Reyes , J. Fernandez , J. Freer , M.A. Mondaca, C. Zaror , S. Malato , H.D. Mansilla. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184 (2006) 141–146.
- [4] 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. *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 418-425.
- [5] M. Dorsaf, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, thèse Doctorat, Université de Rennes1, 2014.
- [6] J.N. Louvet, effets des antibiotiques sur le procédé d'épuration par boues activées. Etudes du cas de l'érythromycine, du floc bactérien au réacteur biologique, thèse Doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2010.
- [7] M. Touhami, Surveillance et connaissance des attitudes et comportements des médecins et autres sur l'usage des antibiotiques et leur résistance, thèse Magister, Université Aboubekr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [8] C. Liu, D. Fu, H. Li. Behaviour of multi-component mixtures of tetracyclines when degraded by photoelectrocatalytic and electrocatalytic technologies. *Environmental Technology* 33 (2012) 791–799.
- [9] X. Ding, S. Mou. Ion chromatographic analysis of tetracyclines using polymeric column and acidic eluent. *Journal of Chromatography A* 897 (2000) 205-214.

-
- [10] Joonseon Jeong, Weihua Song, William J. Cooper, Jinyoung Jung, John Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere* 78 (2010) 533–540.
- [11] S. Thiele-Bruhn. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166 (2003) 145–167.
- [12] L. Khenniche, dégradation de polluants bio-récalcitrants issus des industries textiles et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photocatalyse-traitement biologique, thèse Doctorat université A.Mira Bejaia, 2015.
- [13] J. Shaojun, Z. Shourong, Y. Daqiang, W. Lianhong, C. Liangyan, Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process, *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 806–813.
- [14] U. Koesukwiwat, S. Jayanta, N. Leepipatpiboon. Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines, and pyrimethamine in Bovine's milk. *Journal of Chromatography A* 1149 (2007) 102–111.
- [15] R. Li, Q. Yuan, Y. Zhang, J. Ling, T. Han. Hydrophilic interaction chromatographic determination of oxytetracycline in the environmental water using silica column. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 34 (2011) 511–520.
- [16] L. Boultif. Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Magister en médecine vétérinaire (2009). Université Mentouri de Constantine.
- [17] A.L. Spongberg, J.D. Witter. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in 042 Northwest Ohio. *Science of the Total Environment* 397 (2008) 48–157.
- [18] Bulletin épidémiologique, santé animale et alimentation no 53/S spécial Antibiotiques et Antibiotésistances. Novembre 2012.
- [19] M. Bisson, R. Dujardin, M. Rose, C. Lambre, M. Gabarda. Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94 (1995) 0223.

-
- [20] 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 I, 2012.
- [21] Le Dioxyde de Titane : une nanomolécule mise à l'épreuve, Interview de François Amblard de l'Institut Curie, 08/12/2009.
- [22] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.].
- [23] A. Balcioglu, I. Arslan. Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes. *Environmental Technology* 18 (1997) 1053-1059.
- [24] L.DJAFER, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane a effet photocatalytique à base de TiO₂, thèse de Doctorat Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2011.
- [25] M.Del Rosario. Mécanismes photocatalytiques et relations activité-propriétés de TiO₂ en phases gazeuse et aqueuse. Thèse de Doctorat. Université de Lyon. France.
- [26] G .P. Atheba. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat. Université Paulverlaine, metz. France ,2009.
- [27] M.A.Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* , 93 (1993) 341-357.
- [28] V. Pareek, S. Chong, M. Tade, A.A. Adesina. Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3(2008)171-201.
- [29] X.Z. Li, F.B. Li, M.C. Fan, Y.P. Sun. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. *Water Research* 36 (2002) 2215-2224.
- [30] S.Diallo-Garcia, Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2012.

-
- [31] M.Hadioui, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxique en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2007.
- [32] A.Mitsionis, T.Vaimakis, C.Trapalis N.Todorova, D.Bahnemann, R.Dillert. Hydroxyapatite/titanium dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 398– 404
- [33] H. Tanaka, Surface structure and properties of synthetic and modified calcium hydroxyapatite, in: A. Hubbard (Ed.), *Encyclopedia of Colloid and Surface Science*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 5096–5107.
- [34] W.Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielle par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [35] V.S.Bystrov, C.Piccirillo, D.M.Tobaldi, P.M.L.Castro, J.Coutinho, S.Kopyl, R.C.Pullar. Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) And photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing Modeling with measured data. *Applied Catalysis B: Environmental* 196 (2016) 100–107);
- [36] M.P. Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension .*Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 164–170
- [37] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension, *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 164-170.
- [38] H.Nishikawa, K. Omamiuda, Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane, *J.Mol. Cat. A* 179 (2002) 193–200).
- [39] J.H. Shariffuddin, M.I. Jones, D.A. Patterson, Greener photocatalysts: hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1693–1704.
- [40] W. AMAR, Phosphate nanostructure à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus via la

- gélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse, thèse Doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2013.
- [41] K.Achelhi, Organo-apatites et nano composites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, thèse Doctorat Université Mohamed V – AGDAL, 2013.
- [42] O.Britel. Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expérience de la synthèse: - de l'hydroxyapatite phosphocalcique- du phosphate tricalcique apatitique- du phosphate de calcium apatitique carbonate, thèse Doctorat, Université Mohamed V- AGDAL, 2007.
- [43] M.Ben Osman. Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol a la structure des hydroxyapatite : mode de fonctionnement, thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.
- [44] S.Meski. Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [45] N.Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2011.
- [46] S.Kadouche, utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.

Chapitre II

Matériels et méthodes

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II. 1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes, du matériel ainsi que tous les produits chimiques utilisés au cours de la réalisation de ce travail. Il est subdivisé en deux parties, la première partie porte sur le protocole utilisé pour préparer l'hydroxyapatite employé comme photocatalyseur, ainsi que les méthodes d'analyses qui ont servi à déterminer ses caractéristiques. Dans la seconde partie, les réacteurs photocatalytiques, les protocoles expérimentaux ainsi que la méthode d'analyse utilisés y sont décrits.

L'étude expérimentale a été accomplie dans le laboratoire de génie de l'environnement (LGE) qui se trouve à l'université A.MIRA de Bejaia.

II.2. Les photocatalyseurs

Dans ce travail, deux types de photocatalyseurs ont été utilisés : deux catalyseurs commerciaux et un catalyseur préparé au laboratoire.

II.2.1.Catalyseurs commerciaux

Deux catalyseurs commerciaux qui sont les semi-conducteurs les plus communément connus en photocatalyse à savoir le Dégussa P25 et le Millenium PC500 fournis par Sigma Aldrich (France) et Millenium Inorganic Chemicals (Thann - France), respectivement.

La phase cristalline du Dégussa P25 est un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%). Quant au Millenium PC500, sa phase cristalline est constituée uniquement d'anatase.

II.2.2. Catalyseur préparé : Protocole adopté pour la préparation de l' hydroxyapatites

La méthode de synthèse de l'hydroxyapatite utilisé en qualité de photocatalyseur se fait en plusieurs étapes et se présente comme suit :

La première étape consiste à préparer deux solution ;

Solution A : Dans un bécher, 20 grammes de Ca(OH)_2 sont dissout dans un mélange d'eau / éthanol à raison de 200 ml d'eau distillée et 100 ml d'éthanol.

Solution B : Celle-ci est obtenue en faisant dissoudre dans un bécher contenant un mélange de 200 ml d'eau distillée et 100 ml d'éthanol, 18,6334 g de dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Dans la seconde étape, les deux solutions sont agitées pendant 1h30 min à température ambiante (proche de 25°C).

Enfin, la solution B ajoutée à la solution A. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à la température ambiante.

Les quantités des réactifs sont prises en proportions stœchiométriques dont le rapport atomique Ca/P = $10/6=1,67$ selon l'équation de la réaction :



Le précipité obtenu est lavé par un mélange eau-éthanol puis étuvé à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue après calcination dans un four à 500°C est broyée puis stockée prête à l'utilisation [1].

II.2.3. Caractérisation des catalyseurs

La caractérisation du matériau élaboré par diverses techniques expérimentales a permis de déterminer leurs propriétés structurales et texturales. Les techniques que nous avons utilisées sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), (BET) et le pH point zéro (pH_{pzc}).

II.2.3.1. Morphologie des catalyseurs -Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, et de distinguer les détails de l'ordre du centième du nanomètre des matériaux, grâce à la profondeur de champ [2].

Le principe du microscope à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident (figure II.1). Le microscope à balayage utilise un faisceau incident très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon et révèle des informations sur la morphologie de la surface de l'échantillon observé [3].

L'échantillon est disposé sur une pastille grâce à une colle au carbone, le tout posé sur un support en laiton ; l'ensemble est fixé sur le porte échantillon de l'appareil.

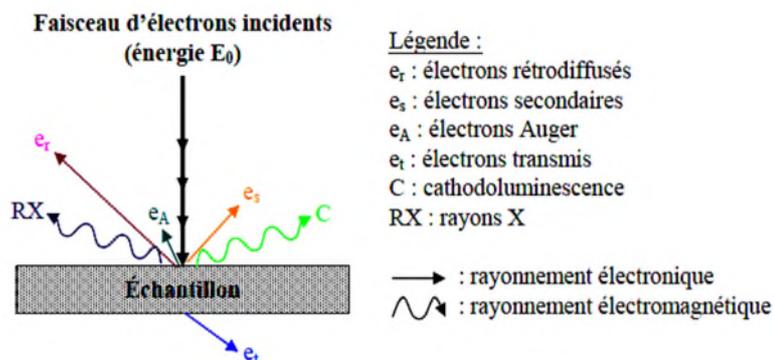


Figure II.1. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon [3].

II.2.3.1.1. Interprétation des résultats de l'analyse

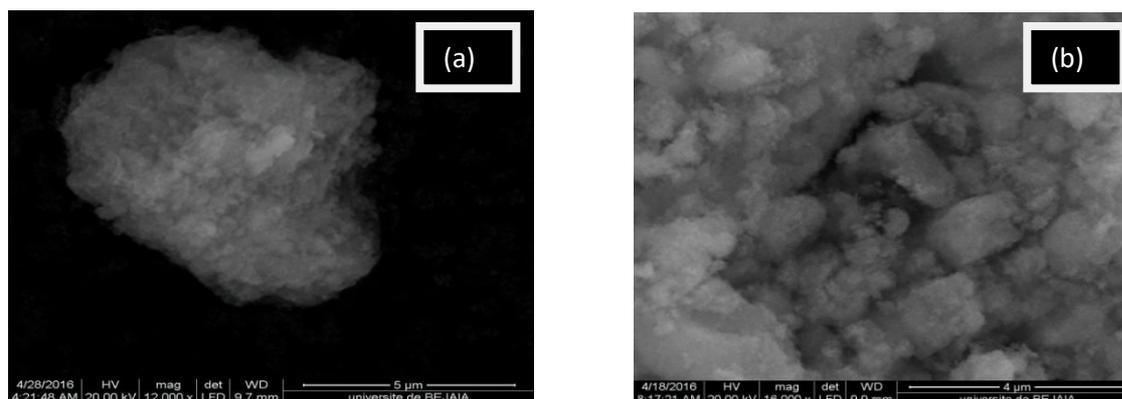


Figure II.2. Image MEB de la poudre HAP. (a) image d'un agglomérat de l'HAP. (b) grossissement d'une zone de l'agglomérat précédent.

La figure II.2 représente des images MEB de l'hydroxyapatite préparée dont les clichés ont été pris à deux différentes échelles (4µm et 5µm). La figure II.2. (a) représente la photo d'agglomérat de particules d'HAP. En zoomant sur une partie de la photo précédente, nous avons obtenu la photo II.2. (b). Elles nous permettent de visualiser la morphologie et la distribution des grains dans toute la masse du produit. Ces images montrent que l'hydroxyapatite synthétisée a une structure nanométrique. Il se présente sous forme

d'agglomération dense des particules du matériau. Ce résultat est semblable à ceux trouvés par d'autres auteurs dont Martin et al qui attribut cet état d'agglomération des grains du matériau à des interactions de type Van der Waals [4,5].

En se référant au spectre de l'EDAX obtenu pour l'HAP (figure II.3), relatif aux images (a) et (b), nous constatons que ce matériau renferme ; du calcium (14.48%), du phosphore (9.30%), de l'oxygène (47.22%) et du carbone (29.01%). Ces constituants composent principalement une hydroxyapatite (Ca et P) [6]. A partir de cette analyse, la valeur du rapport Ca/P est égale à 1.56.

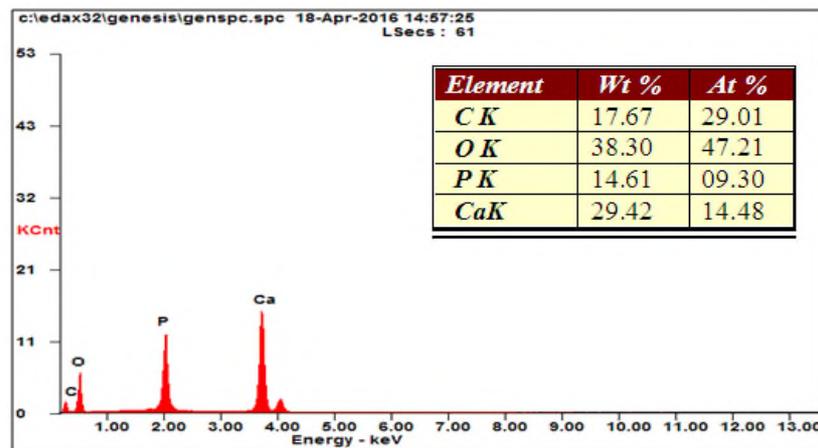


Figure II. 3. Analyse EDAX pour l'hydroxyapatite

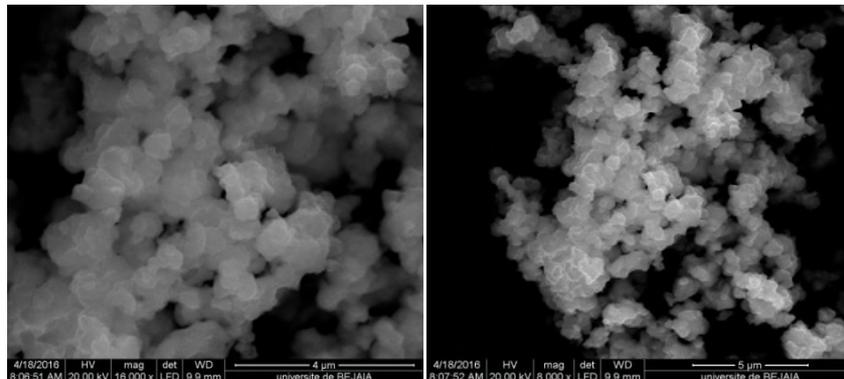


Figure .II.4. Images MEB du PC500.

Sur la figure II.4, nous avons présenté les images MEB de la poudre PC500 à deux différentes échelles (4μm et 5μm). Nous remarquons que la structure est formée de grains sphériques de taille et de formes variables.

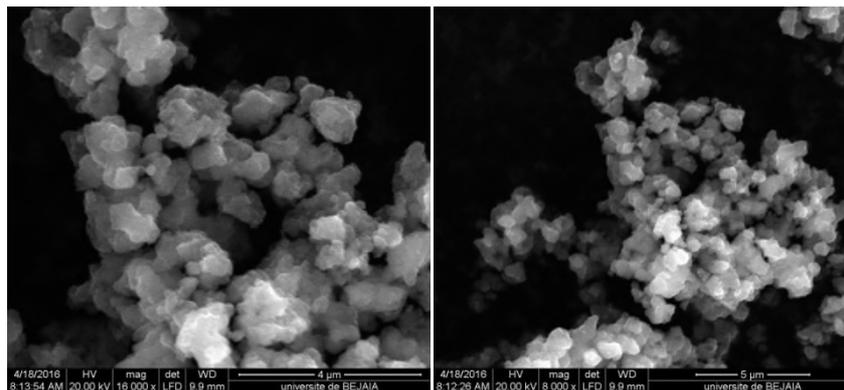


Figure. II.5. Images MEB du P25

La figure II.5 représente les images MEB de la poudre P25 (4µm et 5µm). Les mêmes caractéristiques du PC500 sont vérifiées pour le P25. Toutefois, la taille des grains de ce matériau sont légèrement plus importante comparée à celle du PC500.

II.2.3.1.2. Comparaison entre les poudres

La comparaison des images MEB obtenues pour les trois catalyseurs (P25, PC500 et l'hydroxyapatites) indique que la forme des grains de PC500 et P25 sont sphériques tandis que celle de l'hydroxyapatite est difficile à connaître vu l'agglomération des particules très fines du matériau.

II.2.3.2. Analyse à la Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes spectrales les plus utilisées pour l'identification des groupements fonctionnels, présents dans une molécule ou sur la surface d'un matériau [7]. Cette méthode est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va adsorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'adsorption de l'énergie dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, et pour chaque matériau de composition chimique et de structure donnée lui correspond un ensemble de bandes d'adsorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [8].

Dans notre études, les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier "Shimadzu FTIR-8300 " piloté par un microordinateur. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les pastilles sont préparées avec une masse de 2 mg de HAP mélangée avec 80 mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange dans une matrice en acier. Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante.

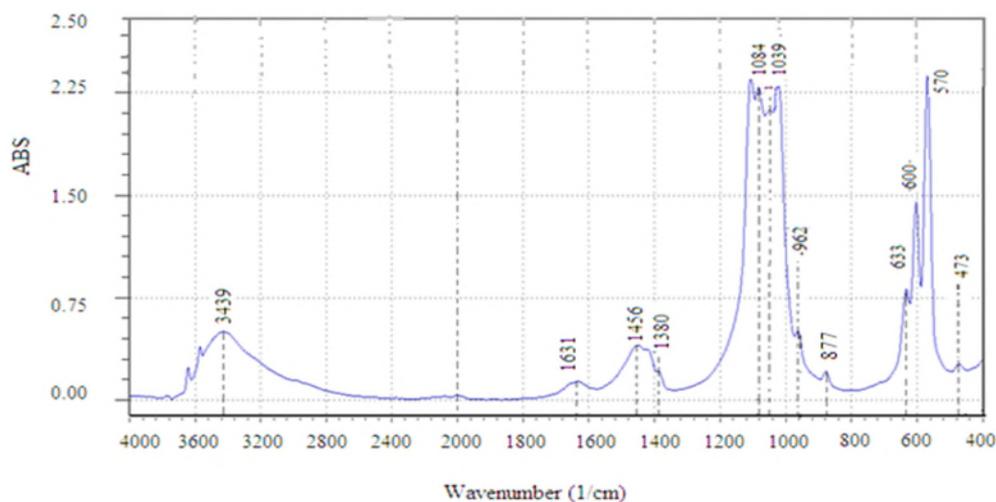


Figure II. 6. Spectre IRTF de l'hydroxyapatite.

II.2.3.2.1. Interprétation des spectre IRTF

La figure (II.6) représente le spectre infrarouge (IRTF) de l'HAP. Les pics qui apparaissent aux alentours de 473cm^{-1} , 570cm^{-1} , 600cm^{-1} , 962cm^{-1} , 1039 cm^{-1} et 1084 cm^{-1} sont relatifs aux groupements PO_4^{3-} . Ces groupements sont responsables de l'activité photocatalytique de l'HAP [9].

Le pic à 904cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de groupement P(OH)_3 [10]. Les pics situés à 3439 et 633 cm^{-1} correspondent au groupement OH^- ; le premier correspond aux molécules d'eau adsorbée sur le matériau tandis que le second est relatif aux groupements hydroxyles OH^- constitutifs du matériau [10]. La bande autour de 877 cm^{-1} qui est caractéristique par le groupement HPO_4^{2-} [11].

Les pics situés aux alentours de 3670 et 3680 cm^{-1} sont attribués aux groupements PO-H acides de surface [12].

En comparant les résultats précédents avec ceux de la littérature, le spectre IR obtenu pour le matériau préparé dans notre étude est conforme au spectre IR d'une hydroxyapatite stochiométrique [11].

Il est important de souligner que les groupements superficiels PO_4^{3-} et les groupements OH^- sont considérés comme étant des sites basiques alors que l'espèce PO-H est susceptible d'intervenir comme site acide de Lewis et de Bronsted [12].

Les pics qui sont apparus à 1456 et 1380 cm^{-1} correspondent à la présence des ions carbonates CO_3^{2-} sur la surface de l'HAP qui peut être dû à l'adsorption du CO_2 qui se trouvait dans l'air atmosphérique pendant la préparation du matériau [13-16].

Les résultats trouvés par analyse infrarouge sont en adéquation avec ceux donnés par le MEB.

II.2.3.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.

La surface spécifique représente la surface totale du matériau par unité de masse accessible aux molécules. C'est une donnée qui a un rôle très important dans l'efficacité photocatalytique. Plus la surface spécifique du photocatalyseur est grande, plus l'adsorption des substrats accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera effective [17].

La mesure de la surface spécifique des matériaux repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié [18].

II.2.3.3.1. Résultats et interprétation

Les surfaces spécifiques des matériaux étudiés ont été déterminées selon la méthode BET. D'après les résultats du tableau II.1, nous remarquons que la valeur de la surface spécifique de PC500 est supérieure à celles de l'HAP et de P25. La valeur $S_{\text{BET(HAP)}} = 79,84 \text{ m}^2/\text{g}$

Tableau .II.1.Caractéristiques de la porosité des surfaces des poudres HAP, PC500, P25.

Matériau	Surface spécifique m ² /g	Volume poreux cm ³ /g	Taille de pore nm	Taille de particule nm
P25	55[19]	0.250[20]	17.50 [20]	21 [19]
PC 500	300[21]	0.757 [22]	6,10 [22]	5 [19]
HAP	79.84	0.416	0.208	-

Dans le tableau (II.1), nous avons également présenté ; les volumes poreux, la taille des pores ainsi que la taille des particules des trois poudres. La valeur du volume poreux du PC500 (0,757cm³/g) est supérieure à celle trouvée pour l'HAP et pour P25. La taille des pores est importante pour le P25, suivi par le PC500. Elle de l'HAP est très faible. Ces résultats sont conformes avec ceux donnés par le MEB.

La taille des particules du P25 est égale 4.2 fois la taille des particules de PC500

Aussi la taille de particule des poudres étudiées sont illustré dans le tableau précédent, ou la taille de particule de P25 et de valeur de 21nm [19]. Et celle de PC500 et de 5 nm [19].

II.2.3.4.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 [23].

Le pH_{pzc} de matériau préparé dans cette étude a été réalisé en utilisant la méthode de Rivera – Utrilla et al. Le protocole se présente 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 de l'HAP est ajouté dans chaque erlen scellé et agité pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{pzc} correspond au point où pH_i= pH_f [8].

II.2.3.4.1.Interprétation des résultats

Les valeurs de pH point zéro (pH_{pzc}) des catalyseurs utilisés sont données dans le tableau (II.2).

Tableau II.2. Valeurs du pH point zéro (pH_{pzc}) des trois catalyseurs : HAP, PC500, P25.

Catalyseurs	HAP [24]	PC500	P25 [25]
pH _{pzc}	8,3	7	6,5

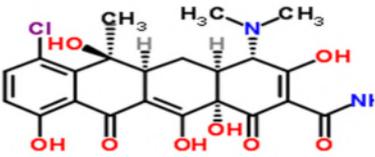
La valeur du pH point zéro de l'hydroxyapatite préparée (tableau II.2) est proche de celle de l'HAP préparée par S.Meski [24].

II.3.Réactifs chimiques

II.3.1.Tétracycline

La Tétracycline hydrochloride(TC) de pureté 95% a été fournie par SIGMA-ALDRICH. Ses propriétés chimiques sont regroupées dans le tableau (II. 3) ci-dessous [26,27].

Tableau II.3. Caractéristiques et formule chimique de la tétracycline utilisée.

Formule brute	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/L)	pKa
Tétracycline hydrochloride $C_{22}H_{24}N_2O_8HCl$		480.9	100	pKa1 =3.3(±0.30) pKa2=7. 3(±0.02) pKa3 =9.1(±0.30)

II.3.2.Autres réactifs

Les réactifs utilisés pour ajuster le pH :

- acide nitrique HNO₃
- hydroxyle de sodium NaOH

Le réactif utilisé pour la détermination du pH_{ZPC}

- Chlorure de sodium NaCl

Les réactifs utilisés pour la synthèse de l'hydroxyapatite(HAP)

- Hydroxyde de calcium Ca(OH)₂

- Dihydrogène Phosphate Ammonium $\text{H}_2\text{PO}_4\text{NH}_4$
- Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

II.4.Réacteurs photocatalytiques

II.4.1. Dispositif expérimental fonctionnant en mode batch

La dégradation de la TC en solution par le procédé photocatalytique a été effectuée en mode Batch (Figure II.7), dans un réacteur de capacité 1L, muni d'une double-enveloppe permettant de travailler à température constante et en présence d'une lampe UV-A (9W, $\lambda=360\text{nm}$), fabriquée par Philips Pays-Bas.

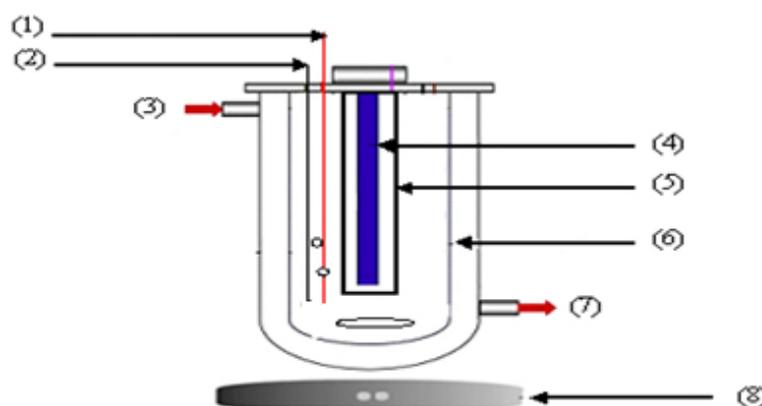


Figure II.7.Dispositif expérimental : le système batch

- (1) : thermomètre ; (2) électrode pH ; (3) : l'entrée de l'eau de refroidissement;
 (4) : lampe UV-A (9w); (5) : Tube en verre; (6) : double-enveloppe ; (7) : Sortie de l'eau de refroidissement; (8) : plaque d'agitation.

II.4.2.Dispositif expérimental fonctionnant en circuit fermé (pilote)

Cette installation fonctionne en circuit fermé, formée principalement par un réacteur(1) en pyrex en forme serpentín dont les dimensions sont mentionnées dans la figure (II.8) et la solution à traiter ce trouve dans un réservoir (2) d'une capacité 20 L agité mécaniquement avec un agitateur à hélices(3), la vitesse de l'agitation varie de 60 à 2000 tr/min. la solution homogénéisée est pompée avec une pompe (4) vers un débitmètre(5) qui permet d'ajuster le débit de 0.7 et 8 l/min, la solution quitte le réacteur par gravité pour rejoindre le réservoir sous

l'effet de la pompe. La lampe utilisée : UVA (Philips PL-L 24W/10/4P) disposé au centre du serpentín.

L'ensemble réacteur est formé dans une enceinte métallique(7) pour éviter les déperditions photoniques vers le milieu extérieur.

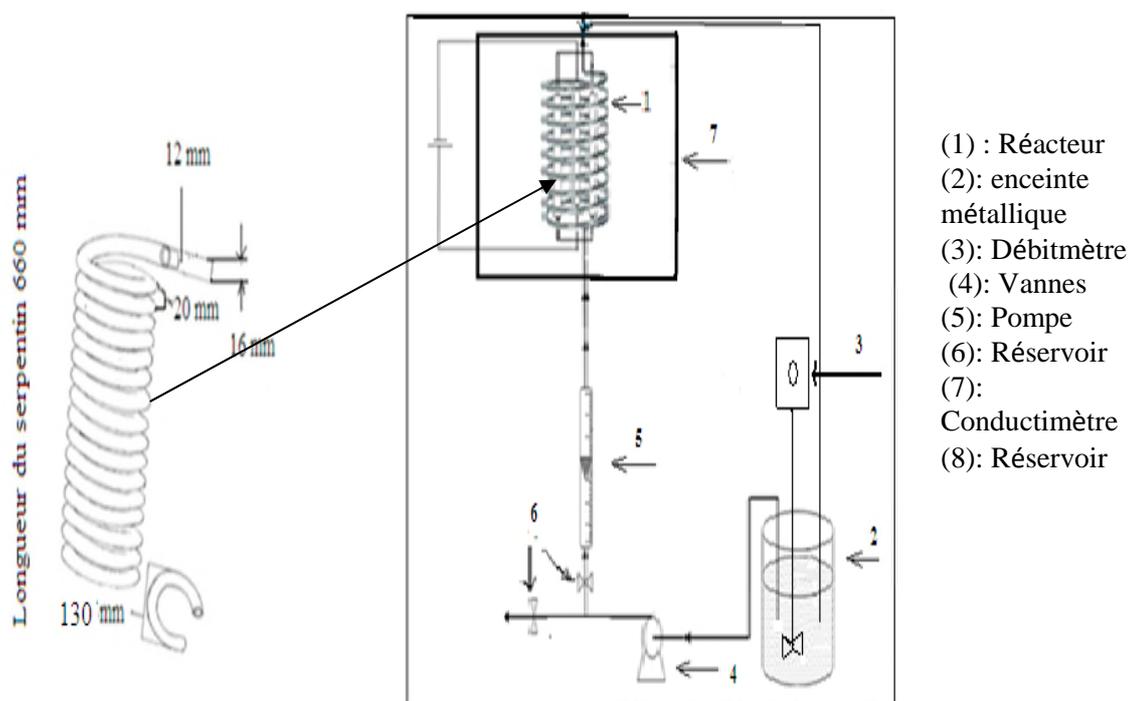


Figure II.8. Schéma du pilote

II.5.Mise en œuvre expérimentale

II.5.1. Préparation des solutions

II.5.1.1 dans le batch

Les solutions aqueuses de TC de concentrations 10, 20, 30, 40, 50 mg/L est préparée en faisant dissoudre des masses 5.26 ,10.52, 15.78, 21.05, 26.32 mg/L de TC (95% massique de pureté) dans 500 ml d'eau distillée les solutions aqueuses sont agitée 30 mn avant de commencer l'expérience.

II.5.1.2 dans le pilot

Des solutions de même concentration que le batch ont été préparé mais dans des volumes de 7,5 L et cela en faisant dissoudre des masses de 39.45, 78.9, 118.35, 157.875, 197.4 mg/L dans 7.5L d'eau distillée agitées pendant 30mn.

II.5.1.3.Mesure du pH des solutions préparées

Le pH des solutions utilisées est mesuré au moyen d'un pH mètre de type pH mètre 3305 JENWAY, préalablement étalonné en utilisant des solutions tampon adéquates.

II.5.2. Démarche expérimentale pour les deux systèmes utilisés

II.5.2.1 dans le batch

Dans un bécher a double paroi de capacité 1L on place un volume de 500mL de solution aqueuse de TC de concentration connue à une température proche de 25°C et en ajoutant une masse de 0.4g/L de l'hydroxyapatite lorsque la durée de contact est estimée suffisante, la lampe est allumée et l'expérience dure 3h.

II.5.2.2 dans le pilot

Dans un réservoir de 20L on place un volume de 7.5L de la solution aqueuse de TC de concentration connue à une température proche de 25°C, les premiers 500mL qui traversent le réacteur seront utilisés pour laver le réacteur les 7L restant seront traités avec 5,6 g d'hydroxyapatite lorsque la durée de contact est suffisante la lampe est allumée est l'expérience dure 3h.

II.5.3.Distinction entre les étapes d'adsorption, de photolyse et de photocatalyse

Les expériences d'adsorption, photolyse, et photocatalyse ont été faites avec des solutions de 40mg/L en TC à pH= 4, température proche de 25 et avec 0.8 g/L de l'hydroxyapatite pour l'adsorption et la photocatalyse.

- Le test de photocatalysese fait en mettant en contact la masse de l'hydroxyapatite avec la solution de TC et en allumant la lampe cette expérience dure 3h.

- Pour l'adsorption, l'expérience consiste à mettre en contact la quantité d'hydroxyapatite avec la solution de TC sans allumer la lampe et cela pendant 3h.
- La photolyse se fait sans ajout de l'hydroxyapatite mais en allumant la lampe et pendant 3h pour savoir si la TC se décompose seul en présence de la lumière uniquement.

II.6. Méthodes d'analyse

II.6.1. Détermination de la courbe d'étalonnage et longueur d'onde maximale

Pour suivre la concentration des solutions étudiées, on mesure les absorbances correspondantes à la longueur d'onde maximale de la TC ($\lambda_{\max} = 360$) qui a été obtenue par un balayage spectral entre 200 et 800 nm, d'une solution de l'antibiotique à 40mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de TC (360 nm) cette valeur est équivalente à celle trouvée par Raizda et al [19,28]. Et cela en utilisant le spectromètre UV-visible de type thermo-scientific évolution 2001.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage on mesure les absorbances des solutions étalons à différentes concentrations ce qui nous permettra d'obtenir le coefficient d'absorption molaire qui intervient dans la loi de Beer Lambert : ($A = \epsilon \cdot L \cdot C$),

Où A : absorbance, ϵ : coefficient d'absorption molaire, C: concentration de la solution,
L : trajet optique (L= 1cm).

La concentration de la TC est déduite à partir de la courbe d'étalonnage (figure II.9)

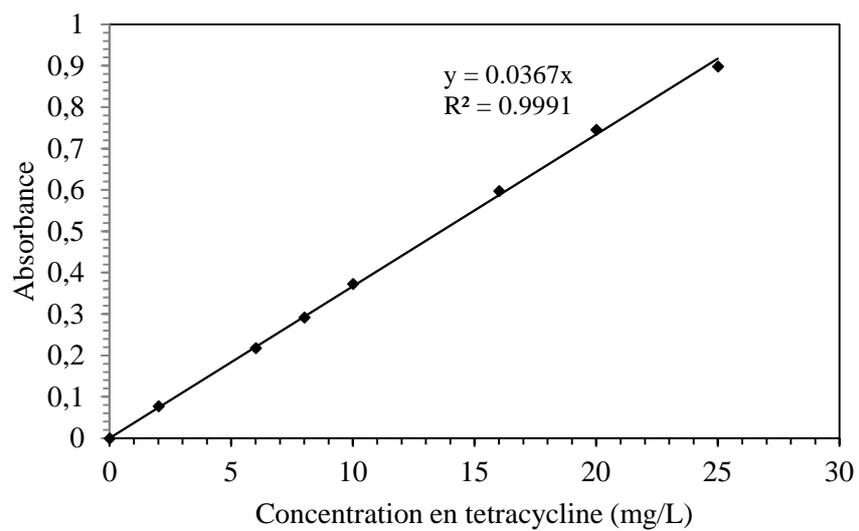


Figure .II.9. Courbe d'étalonnage pour le dosage de la Tétracycline (TC)

-
- [1] H.Bouyarmane. Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, thèse de Doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, 2014.
- [2] L.Chetibi. Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti, thèse de Doctorat Université Constantine1, 2014.
- [3] R.M.Blondi . Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers, Rapport technique dans le cadre du cours Séminaire des Géomatériaux, École Polytechnique de Montréal, 2003.
- [4] S. Kannan, J. H. G. Rocha, S. Agathopoulos and J. M. F. Ferreira, Fluorine-Substituted Hydroxyapatite Scaffolds Hydrothermally Grown from Aragonitic Cuttlefish Bones, *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, No. 2, 2007, pp. 243-249. doi:10.1016/j.actbio.2006.09.006
- [5] A. Wang, D. Liu, H. Yin, H. Wu, Y. Wada, M. Ren, T. Jiang, X. Cheng and Y. Xu. Size-Controlled Synthesis of Hydroxyapatite Nanorods by Chemical Precipitation in the Presence of Organic Modifiers, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 27, No. 4, 2007, pp. 865-869.
- [6] J.H.Shariffuddin, M.I.Jones, D.A.Patterson. Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from wastemussel shells for the photocatalyticdegradation of a modelazo dye wastewater. *chemical engineering research and design* 91 2013 1693–1704.
- [7] J.P.Lafon. Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatite carbonatées, thèse de Doctorat, Université de Limoges , 2004.
- [8] L.Khenniche. Adsorption de molecules aromatiques sur des charbons actifs, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2007/2008.
- [9] M.PratapReddy,A.Venugopal, M.Subahmanyam. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azodye) inaqueussuspension. *AppliedCatalysis B : environmental* 69 (2007) 164-170.

-
- [10] A.Mitsionis, T.Vaimakis, C.Trapalis, N. Todorova, D.Bahnemann, R. Dillert, Hydroxyapatite dioxidenanocompositesforcontrolledphotocatalytic NO oxidation, *Appliedcatalysis B: environmental* 106 (2011) 398-404.
- [11] S.D.Garcia. Les Hydroxyapatites, un systeme basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs. *Science des materiaux [cond-mat.mtrl-sci]*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [12] M.Ben Osman, Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement. thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.
- [13] H.Alobeedallah, J.L. Ellis, R.Rohanizadeh, H. Costera and F.Dehghania. Preparation of Nanostructured Hydroxyapatite in Organic Solvents for Clinical Applications, School of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Sydney Australia, 2006
- [14] L. Rodriguez-Lorenzo, M.Vallet-Regi, Controlled crystallization of calcium phosphate apatites. *Chem. Mater.* 12, 2460–2465 2000.
- [15] H.Tanaka, E.Tsuda, H.Nishikawa, M.Fuji, FTIR studies of adsorption and photocatalytic decomposition under UVirradiation of dimethyl sulfide on calcium hydroxyapatite.*Adv. Powder Technol.* 23, 115–119 2012.
- [16] M.Khalid, M.Mujahid, S.Amin, R.S. Rawat, A.Nusair, G.R.Deen, Effect of surfactant and heat treatment on morphology, surface area and crystallinity in hydroxyapatite nanocrystals. *Ceram. Int.* 39, 39–50 2013
- [17] M.Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [18] S.Saolabi, Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales, Université Mohammed V – AGDAL, 2011.
- [19] 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.

-
- [20] K. Joseph, A. Raj & B. Viswanathan. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, *Indian Journal of Chemistry* vol. 48A. October 2009. pp.1378-1382.
- [21] L.H. Tamborini, M.P. Militello, J. Balach, J.M. Moyano, C.A. Barbero, D.F. Acevedo. Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [22] M. Del Rosario. Mécanismes photocatalytiques et relations activités- propriétés de TiO_2 en phases gazeuse et aqueuse, thèse de Doctorat. L'école centrale de Lyon, 2002.
- [23] F. Benamraou, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014.
- [24] A. Hegazy, E. Prouzet. Effect of physical chemistry parameters in photocatalytic properties of TiO_2 nanocrystals. *C R Chimie*. 2013;16:651-659
- [25] S. Meski. Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, thèse de Doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [26] Z.R. Hopkins, L. Blaney. A novel approach to modeling the reaction kinetics of tetracycline antibiotics with aqueous ozone, *Science of the Total Environment* 468–469 (2014) 337–344.
- [27] E. Parent, Détermination quantitative d'antibiotiques (Chlortétracycline, Oxytétracycline, Oxytétracycline, Tylosine) dans quelques types de fumiers de ferme enrichis artificiellement, Mémoire de Maîtrise, Université Laval Québec, 2009.
- [28] P. Raizda, S. Gautam, B. Priya, P. Singh. Preparation and photocatalytic activity of hydroxyapatite supported BiOCl nanocomposite for oxytetracycline removal, *Advanced Materials Letters*, 2016, 7(4), 312-318.

Chapitre III

Dégradation de la tétracycline par photocatalyse

Chapitre III. Dégradation de la Tétracycline par photocatalyse

A. Traitement photocatalytique de la TC dans le système batch

III.1.Introduction

La pollution de l'eau d'origine pharmaceutique, chimique ou agricole, parvenue d'une manière accidentelle ou volontaire ne cesse de susciter à l'heure actuelle, un intérêt particulier des chercheurs à l'échelle internationale.

Ces dernières années, le monde a vu l'émergence de plusieurs techniques revêtant un intérêt assez particulier dans le domaine environnemental, notamment comme moyen de dépollution de l'air, de sol et de l'eau. Il s'agit des procédés d'oxydations avancées (PAO) dont la photocatalyse fait partie. Plusieurs types photocatalyseurs sont utilisés tels que; le TiO_2 , le ZnO , les hydroxyapatites...etc.

Dans ce travail, la tétracycline dissoute dans l'eau a été éliminée par photocatalyse en utilisant l'hydroxyapatite préparé. Le PC500 est utilisé comme photocatalyseur de référence. Toutes les expériences ont été effectuées dans deux dispositifs expérimentaux ; un système batch et un pilote.

III.2. Activité photocatalytique de l'hydroxyapatite préparé

La figure III.1 représente deux spectres IR de l'hydroxyapatite, décrivant son état de surface avant et après son utilisation dans la dégradation photocatalytique d'une solution de tétracycline pendant 3h.

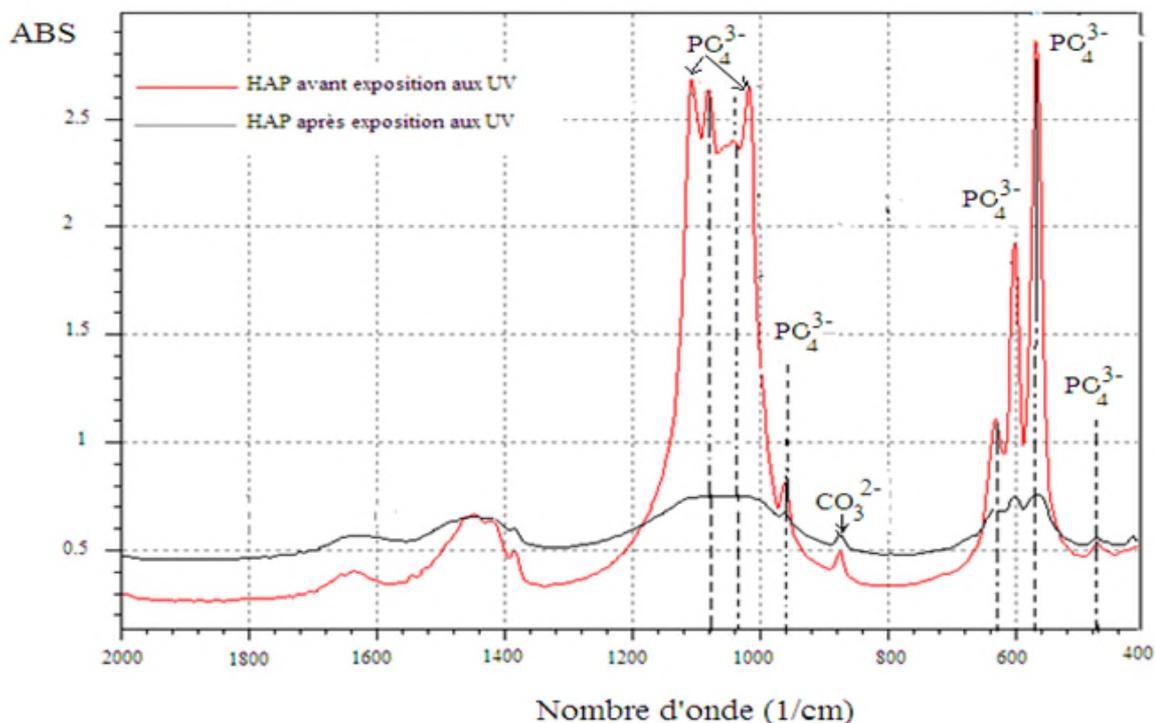


Figure III.1. Spectres Infrarouge (IRTF) de l'hydroxyapatite avant et après photocatalyse.

Nous remarquons clairement une diminution des pics correspondants aux nombres d'onde : 1084 , 1039 , 600 et 570 cm^{-1} relatifs aux groupements PO_4^{3-} , qui joue un rôle important dans le pouvoir photocatalytique de l'hydroxyapatite [1]. La diminution de l'intensité de ces pics implique que les groupements phosphoriques ont été consommés au cours de l'exposition de la solution de tétracycline aux UVA ($I = 18 \text{ W/m}^2$) en présence de l'hydroxyapatite. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par plusieurs auteurs, notamment, Nishikawa [2].

III.3. Comparaison de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs

Pour situer l'activité photocatalytique de l'hydroxyapatite (HAP), nous avons procédé à une comparaison de l'activité de celui-ci à celle de TiO_2 représenté par deux catalyseurs les plus utilisés : le P25 et le PC500, et cela en suivant le taux de dégradation de la Tétracycline pendant trois heures en présence des trois catalyseurs. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.2.

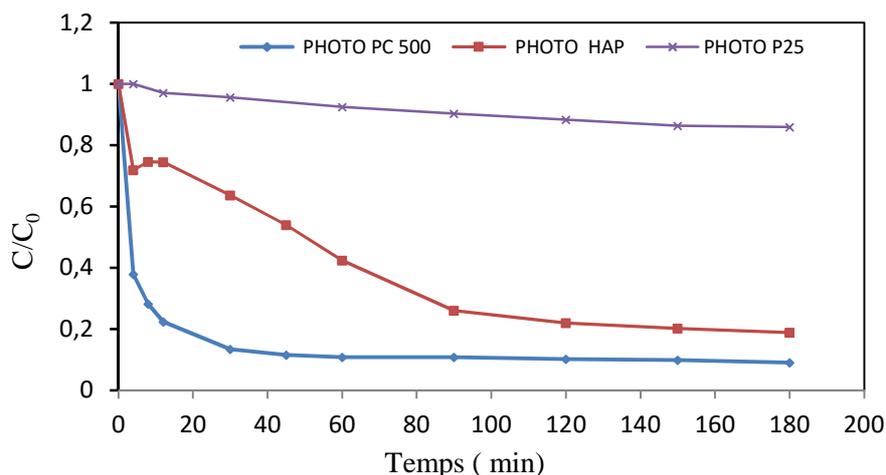


Figure III.2. Comparaison de l'activité photocatalytique de l'HAP avec celle du TiO₂.

Conditions: C₀=40 mg/l, [HAP]=0,8 g/l, pH=4,4, I= 18 w/m²et T= 20°C.

D'après la figure précédente, nous constatons que le taux de dégradation de la tétracycline en présence du P25 est égal à 16%, valeur très faible comparée à celles obtenues en présence de l'hydroxyapatite (81%) et du PC500 (91%).

Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique de la tétracycline en présence de l'HAP et du PC500.

III.4. Photolyse directe – Adsorption – Photocatalyse de la Tétracycline

Nous avons procédé à l'étude des trois processus : la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse de l'antibiotique.

D'après les figures III. 3 et III.4, la tétracycline (TC) ne subit aucune photolyse. L'antibiotique s'élimine mieux par photocatalyse, qui associe les irradiations UVA et les photocatalyseurs (PC500, HAP) comparé à l'adsorption.

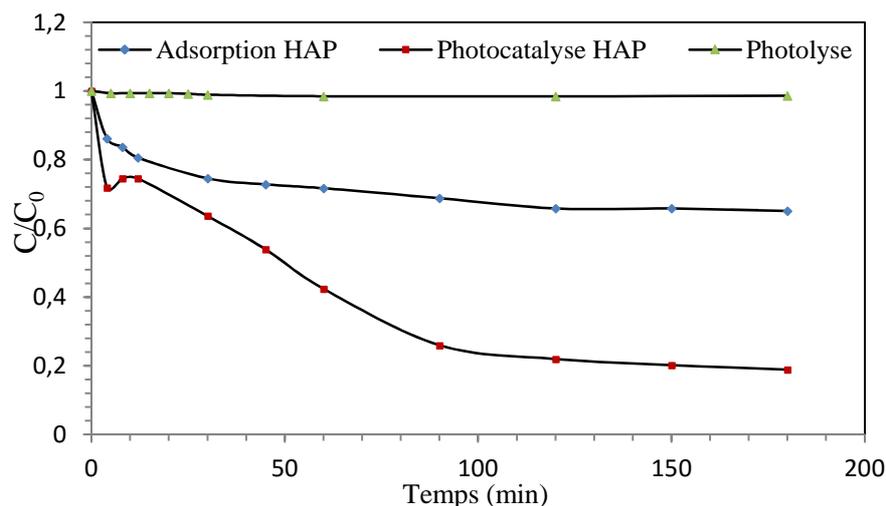


Figure III.3. Cinétique d'adsorption, de dégradation de la TC par photolyse et par photocatalyse (UVA/HAP). Conditions: $C_0=40$ mg/L, $[HAP]=0,8$ g/L, $I= 18$ w/m², pH=4 et T=20°C.

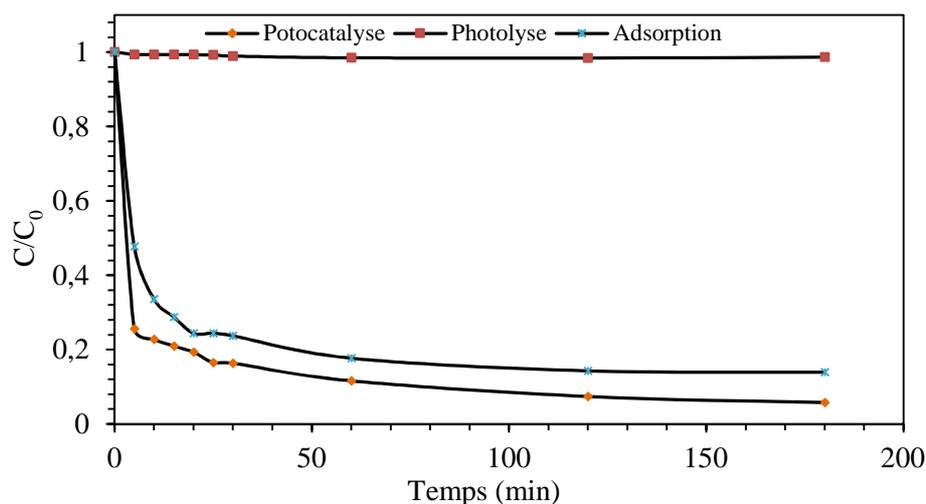


Figure III.4. Adsorption et dégradation de TC par photolyse et photocatalyse (UVA/PC500). Conditions: $C_0=40$ mg/L, $[P500]=0,8$ g/L, pH=4.4, $I= 18$ w/m² et T= 20°C.

III.5. Comparaison de la capacité d'adsorption de tétracycline en présence de l'HAP et de PC500

L'adsorption étant une étape précédant celle de l'oxydation photocatalytique d'une substance, nous avons jugé important de mesurer la capacité d'adsorption de la TC sur les deux catalyseurs. La figure III.5 illustre les résultats obtenus.

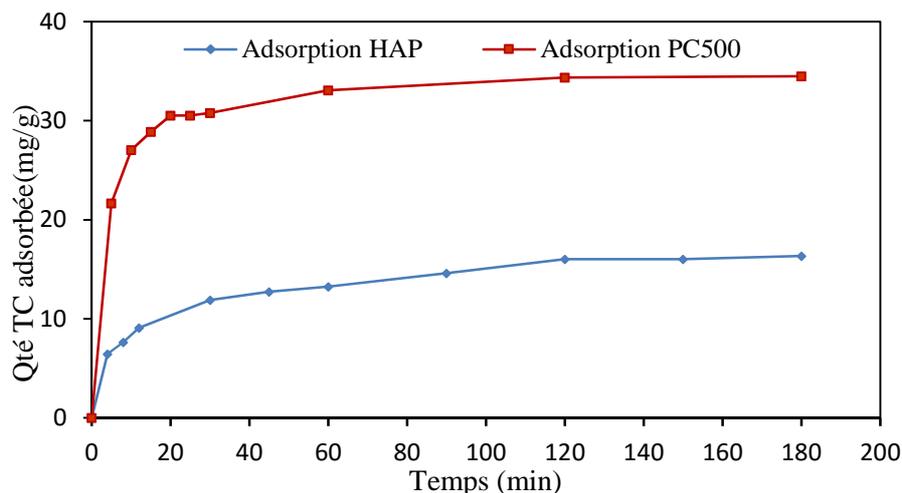


Figure III.5. Capacité d'adsorption de la tétracycline en présence de l'HAP et PC500.

Conditions: $C_0=40$ mg/l, $[HAP]=[PC500]=0,8$ g/l, $pH= 4.4$, $I= 18$ w/m² et $T=20^\circ C$.

En se référant aux résultats de la figure III.5, nous constatons que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 minutes pour les deux systèmes (TC/PC500 et TC/HAP). De plus, la quantité de la TC adsorbée augmente avec l'augmentation du temps pour atteindre un maximum de 34.5 mg/g et à 16.34mg/g en présence de PC500 et de l'HAP, respectivement. Par conséquent, la capacité d'adsorption du PC500 est égale à 2 fois celle obtenue en présence de l'HAP.

III.6. Cinétique de disparition de la TC par photocatalyse en présence d'hydroxyapatite

L'évolution de la concentration de la tétracycline en fonction du temps, pour une solution de 40 mg/L traitée par photocatalyse, est représentée sur la figure III.6.

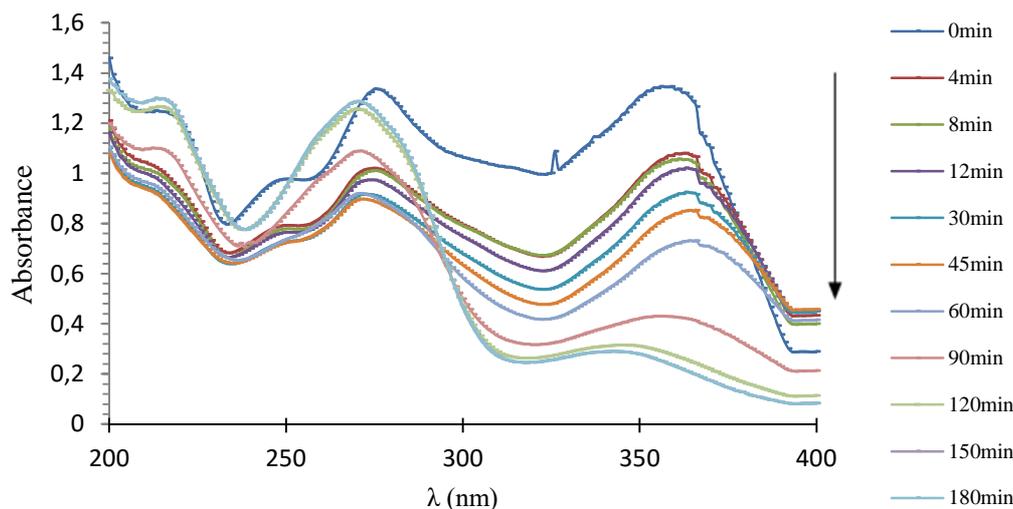


Figure III.6. Spectre UV-Visible de la TC lors du traitement par procédé UVA/HAP

Conditions: $C_0 = 40$ mg/L, $[HAP] = 0.8$ g/L, $pH = 6$ et $I = 18$ w/m².

Le taux de dégradation de la tétracycline est mis en évidence par la variation de l'intensité des pics d'absorption de la molécule des UV, donné par le spectre UV Visible à la longueur d'onde d'adsorption maximale de l'antibiotique $\lambda = 360$ nm. L'évolution du pic d'absorption enregistré en fonction du temps montre une diminution progressive de la quantité de l'antibiotique jusqu'à atteindre un taux d'élimination égal à 85% au bout de 180 min de traitement.

III.7. Etude paramétrique de la dégradation de l'antibiotique

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'influence de quelques paramètres sur la dégradation de la TC. dont certains sont liés au catalyseur (la quantité du catalyseur), d'autres au polluant (la concentration initiale en tétracycline dans la solution) et aux conditions opératoires (le pH initial de la solution).

III.7.1. Détermination du temps d'irradiation de la TC en présence des deux catalyseurs

Des essais de photodégradation de l'antibiotique en présence de PC500, précédés d'une adsorption pendant respectivement 0, 30, 90 et 180 minutes, ont été réalisés. La figure III.7 montre que le taux de dégradation de l'antibiotique est le même, il se situe aux alentours de 90% quelle que soit la durée de l'étape d'adsorption. Pour cette raison, nous avons lancé les essais de photodégradation de l'antibiotique directement sans passer par l'étape d'adsorption. Ce résultat suppose que le phénomène d'oxydation du polluant se fait en passant par une étape

d'adsorption/désorption très rapide ou encore en solution suite au passage des radicaux hydroxyles en solution.

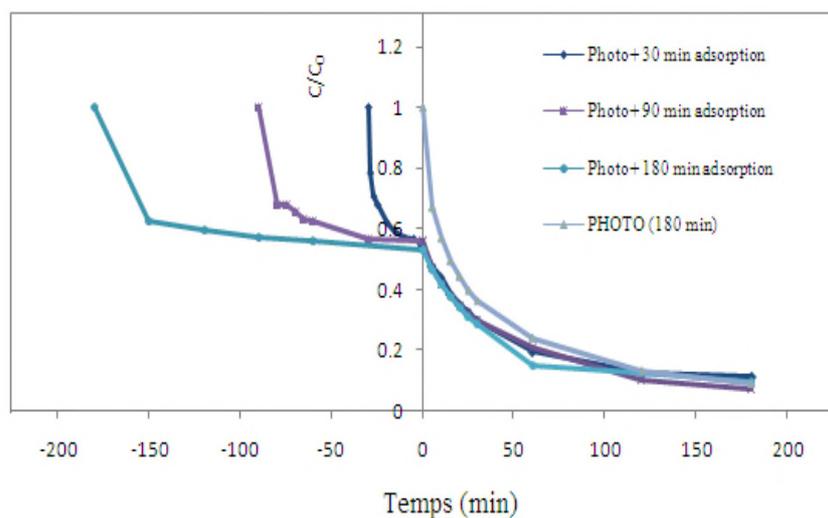


Figure III.7. Elimination de l'antibiotique en présence du TiO_2 (PC500).

Conditions : $C_0 = 40$ mg/L, $[PC500] = 0.5$ g/L, et $pH = 4.4$, $I = 18 W/cm^2$ et $T = 25^\circ C$

Les mêmes expériences ont été réalisées en présence de l'HAP, mais cette fois ci, précédées d'une étape d'adsorption dont la durée a été variée et les valeurs choisies sont les suivantes 0, 30, et 120 minutes.

La figure III.8 montre que le taux de dégradation est pratiquement le même aux bout de 180 min de photocatalyse, sans ou avec adsorption et sa valeur est proche de 85%.

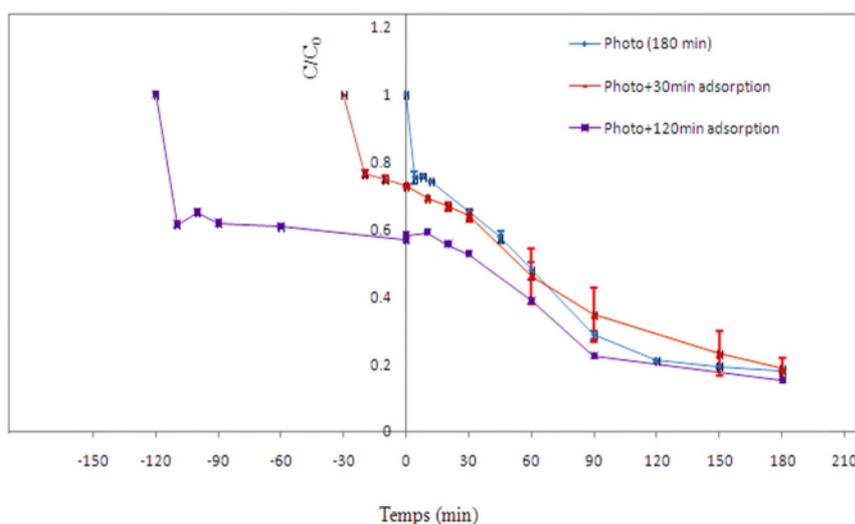


Figure III.8. Elimination de la TC en présence de HAP.

Conditions: $C_0 = 40$ mg/L, $[HAP] = 0,8$ g/L, $pH = 4.4$, $I = 18 w/m^2$ et $T = 20^\circ C$.

A partir des résultats précédents, nous avons menés la suite des expériences de dégradation de la TC en allumant la lampe dès que l'antibiotique est mis en contact avec le catalyseur.

En comparant les résultats obtenus avec les deux systèmes, les allures obtenues sont identiques et les taux d'élimination de la TC en présence de 0.5g/L en PC500a atteint 90% et avec 0.8 g/L de l'HAP le taux était de 85%. Nous remarquons que la vitesse d'élimination de l'antibiotique dans la première partie était plus grande avec le PC500 et cela est dû au fait que la capacité d'adsorption de ce dernier est plus importante que celle de l'HAP.

III.7.2.Effet de la quantité catalyseur sur le taux de dégradation de la TC

La quantité du catalyseur en solution a un effet important sur le rendement final de la dégradation de la TC et pour trouver la quantité optimale, nous avons traité des solutions de 40 mg/L de TC avec différentes quantités de l'HAP (0.25, 0.5, 0.8, 1 g/L) pendant 3heures. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9.

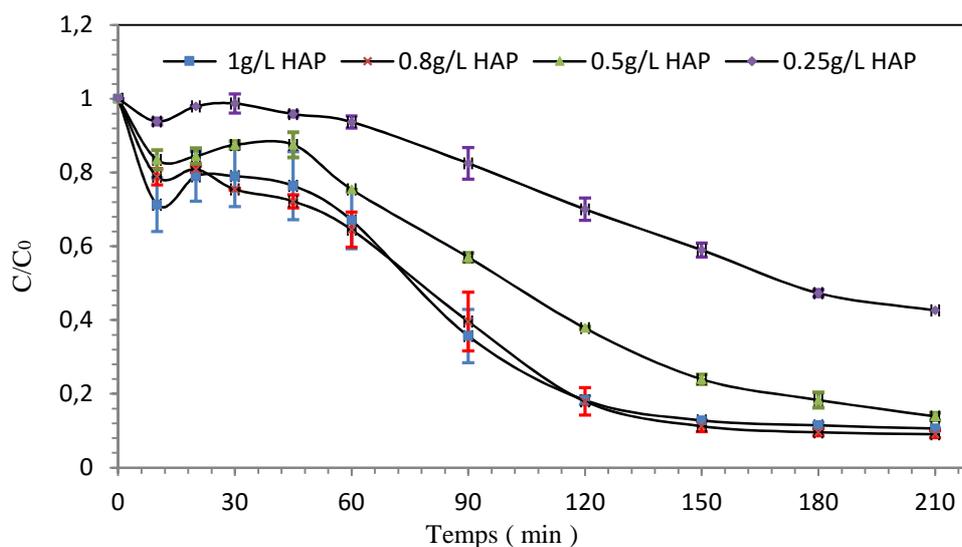


Figure III.9. Effet de la masse de l'HAP sur le taux de dégradation de la TC

Conditions: $C_0=40\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.4$, $T=20^\circ\text{C}$, $I=18\text{w/m}^2$ et $T=25^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus montrent bien que lorsque la quantité du catalyseur augmente la quantité de l'antibiotique dégradé augmente également pour atteindre un maximum d'environ 91% correspondant à une suspension de HAP égale à 0.8 g/L. Au-delà de cette valeur, une diminution du taux de dégradation est observée. Ce phénomène peut être attribué à l'agglomération des particules donc à la diminution de la surface de contact TC/catalyseur. De

plus, l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le milieu peut engendrer l'opacité de la solution et donc réduire l'intensité du flux lumineux éclairant le mélange [3]. Par conséquent, la concentration optimale de la suspension est égale à 0,8 g/L en HAP.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le PC500 (figure III.10) avec des masses différentes (0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 g/L). Nous avons obtenu la même allure que celle trouvée pour le système TC/HAP et la concentration optimale de la suspension est égale à 1 g/L.

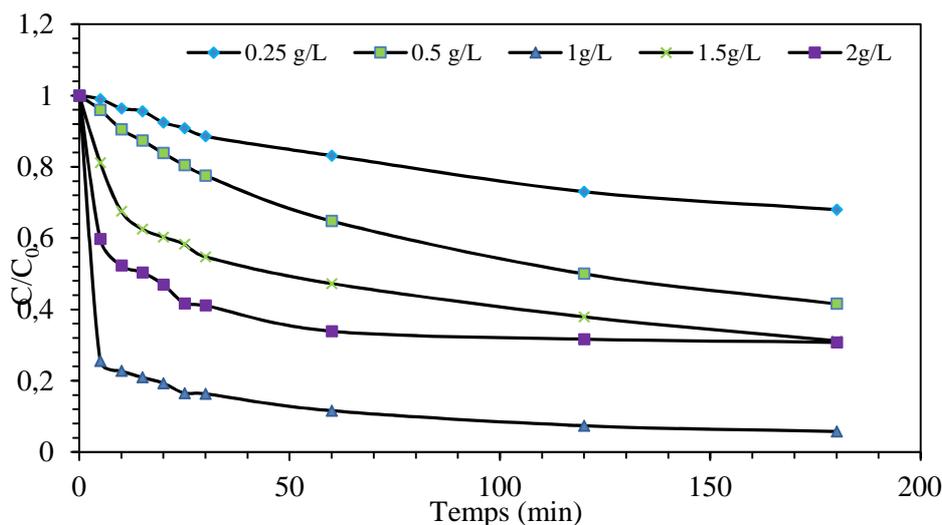


Figure III.10. Effet de la masse du PC500 sur le taux de dégradation de la TC
Conditions: $C_0=40$ mg/L, pH=4.4, flux photonique de 18W/m^2 .

D'après les résultats représentés sur les deux figures précédentes, nous constatons que les taux de dégradation des deux systèmes sont très proches d'ordre de 94% pour le PC500 et 91% pour l'HAP. La différence est peut-être due à la différence des caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs. Or, la surface spécifique du PC500 ($S_{\text{BET}}=300$ m^2/g) est plus grande comparée à celle de l'HAP ($S_{\text{BET}}=80$ m^2/g). La taille des pores ainsi que le volume poreux sont plus prononcés pour le PC500 (taille des pores= 6.10 nm et $V=0.757$ cm^3/g) que pour l'HAP (taille des pores=0.208, $V=0.416$ cm^3/g) ce qui fait que la surface de contact de la TC est beaucoup plus importante avec le PC500 et donc cela justifie l'importance de la quantité de TC adsorbée (34.5mg/g PC500) comparée à celle de l'HAP (16.34mg/g) et par conséquent la quantité dégradée sera plus importante.

III.7.3. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important du fait qu'il affecte à la fois la charge surfacique du catalyseur et celle de la molécule mise en jeu. Afin d'étudier l'effet du pH du milieu sur l'élimination de la tétracycline en milieu aqueux en présence des deux catalyseurs (HAP, PC500), nous avons fait varier le pH initial de solution préparée à 40 mg/L en TC pour des valeurs du pH proches des valeurs de pKa de la TC de façon à cerner toutes les formes possibles de la tétracycline en milieu aqueux. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11. et figure III.12.

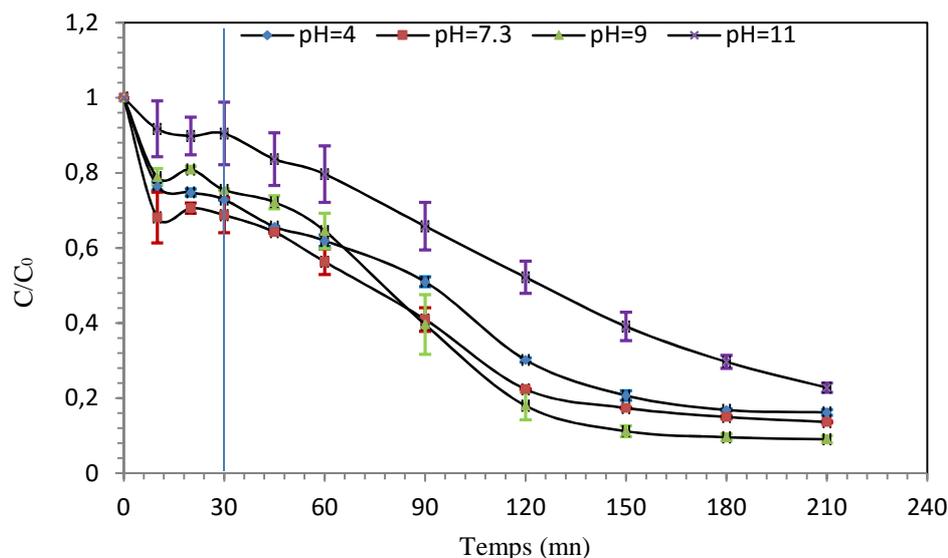


Figure III.11. Influence du pH sur la dégradation de la TC

Conditions: $C_0=40$ mg/L, $[HAP]=0,8$ g/L, $I=18$ W/m² et $T=25^\circ\text{C}$.

Dans cette figure nous avons présenté l'influence du pH sur l'élimination de la TC. Sur cette figure sont présentés deux processus, il s'agit de l'adsorption qui va de 0 à 30 min suivie par une dégradation photocatalytique qui s'étale de 30-210 min.

Le taux d'élimination de la TC pour les différentes valeurs du pH au bout de 3 heures d'irradiation est égal à : 27% à pH=4, 4% et pH=7,3 25% à pH=9 et 10% à pH=11. Cette différence dans les valeurs est due à l'affinité entre la molécule et le catalyseur et donc à la capacité de l'adsorption du matériau. Cette dernière est liée à la forme de l'un et de l'autre en fonction du pH du milieu. Pour expliquer les résultats précédents, nous nous sommes référés aux diagrammes de spéciation de la TC et de l'HAP cités dans le premier chapitre. Nous constatons que :

- A pH=4.4, la tétracycline se trouve sous deux formes et avec les pourcentages différents : 90% de TCH^+ (chargée positive) et 10% de TCH (forme neutre), d'un autre côté, l'HAP possède sur sa surface des groupements PO^- avec une faible concentration (5%) et des groupements POH avec une forte concentration (95%). Ces derniers considérés comme étant des sites actifs de nature acide [4], ils ont tendance à ce lier avec les groupements OH^- de la TC., d'autre part, des groupements hydroxyles se trouvant sur la surface de l'HAP (IR) peuvent se lier avec des formes positives de la TC.
- A pH=7.3, il y a 20% de TCH^- (chargée négative) et 80% de TCH neutre alors que l'HAP est chargée positivement à cette valeur du pH. Une bonne affinité entre le polluant et le catalyseur est envisageable. En effet, les résultats le confirment et ils peuvent être attribués d'une part, à la présence des ions Ca^{+2} qui se trouvent sur la surface de l'HAP, considérés comme acide de Lewis qui peuvent former des liaisons avec l'azote de la TC à l'état neutre et cela par complexation [5]. Les groupements hydroxyles de l'HAP peuvent former également des liaisons de type Hydrogène avec l'azote de la TC. D'autre part, l'espèce $CaOH_2^+$ (HAP) en forte concentration dans le milieu peut être attirée par l'espèce TCH^- par des interactions électrostatiques.
- A pH=9, il existe 5% de TCH neutre, 20% TCH^{2-} (chargée négative) et 75% TCH^- (chargée négative) et pour l'HAP qui a une faible concentration de l'espèce CaOH et une forte concentration de l'espèce $CaOH_2^+$, d'où l'adsorption de la TC sur la surface de l'apatite peut avoir lieu par interaction de type électrostatique entre les formes chargés de la TC et l'HAP et par une complexation entre des ions Ca^{2+} de l'apatite et le doublet libre de l'azote (TC) ou bien la formation d'une liaison d'hydrogène entre les ions hydroxyles OH^- de l'apatite et azote de la TC à l'état neutre [5].
- au-delà du pH=9 la TC est chargée négativement (30% TCH^{2-} et 70% TCH^-) et que la concentration en espèce $CaOH_2^+$ de l'HAP diminue avec l'augmentation du pH ce qui fait que les interactions entre la TC et l'HAP diminuent.

Les taux de dégradation de la tétracycline obtenus après 180 min de traitement photocatalytique pour des pH=4.4, 7.3, 9 et 11 sont 84, 87, 91 et 70% respectivement. Nous constatons que les valeurs sont assez proches pour les pH 4.4, 7.3 et 9 et légèrement plus faible pour un pH 11.

Par ailleurs, les mêmes expériences de dégradation photocatalytique de la TC ont été réalisées en présence du PC 500 pour des pH 4,8 et 10. Les résultats obtenus (figure III.12) montrent que le pH n'a pas d'influence sur le taux de dégradation de l'antibiotique.

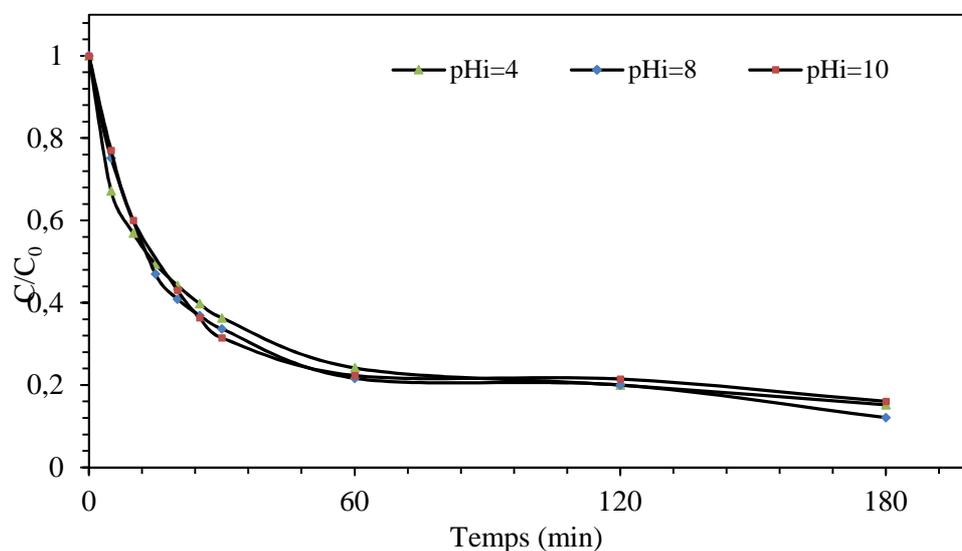


Figure III.12: Effet du pH initial de la solution sur la dégradation photocatalytique de la TC en fonction du temps d'irradiation

Conditions : $C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{PC500}] = 0.8 \text{ g/L}$, $I = 18 \text{ W/m}^2$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Par conséquent, le facteur pH est important pour le système TC/HAP et les $\text{pH} > 11$ sont à éviter.

III.7.4. Effet de la concentration initial en TC sur le taux de dégradation

L'effet de concentration initial en TC a été étudié à $\text{pH}_{\text{libre}} = 4.4$ avec une concentration en HAP égale à 0.8 g/L .

La figure III.13 montre que le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Cette tendance a été rapportée pour la majorité des polluants organique.[6-8]Ce phénomène peut être attribué au fait qu'en augmentant la concentration en TC, la consommation des radicaux hydroxyles au cours de la photocatalyse augmente, de plus, la forte concentration en molécule dans le milieu rend la solution peu transmissible aux rayonnements lumineux provenant de la lampe et donc réduit le nombre de photons qui atteignent la surface de l'hydroxyapatite, par conséquent, diminue la vitesse et le rendement d'oxydation.

Après 3h d'irradiation, nous avons obtenus des taux de dégradations de l'ordre de 86% à 92% pour des concentrations allant de 10 à 50 mg/L. nous constatons également que la vitesse d'élimination de la TC est inversement proportionnelle à la concentration initiale car elle est d'autant plus rapide et plus importante que la concentration initiale est faible.

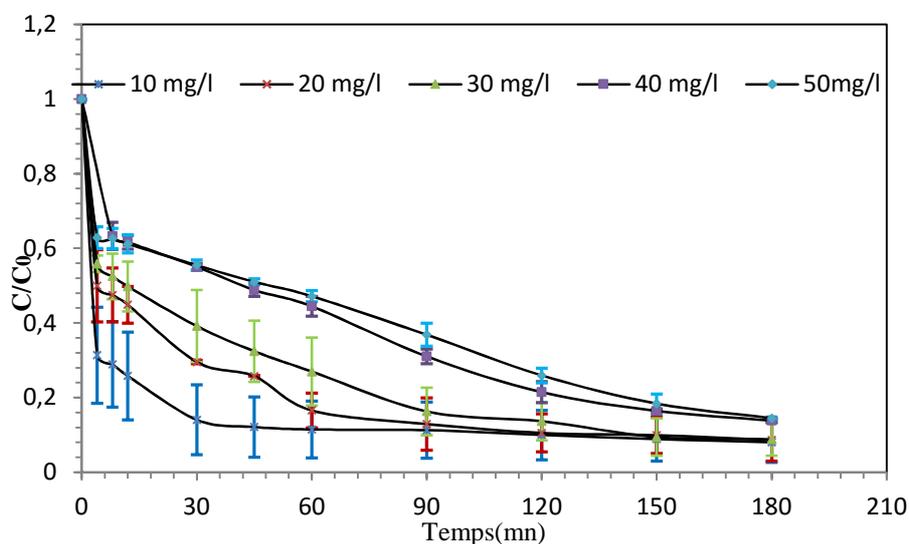


Figure III.13. Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la TC en présence HAP

Conditions : [HAP] = 0.8 g/L, pH=4.4, I=18 W/m² et T=20°C.

La figure III.13 représente les courbes exprimant l'effet de la concentration initiale en TC sur son taux de dégradation mais cette fois ci en utilisant le PC500. La même allure que celle obtenue pour l'HAP, mais les taux de dégradations sont plus importants que ceux obtenus avec l'HAP. Cette différence peut être attribuée aux caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs (la nature des sites actifs surfaciques, la porosité, la surface spécifique et la différence de l'activité photocatalytique).

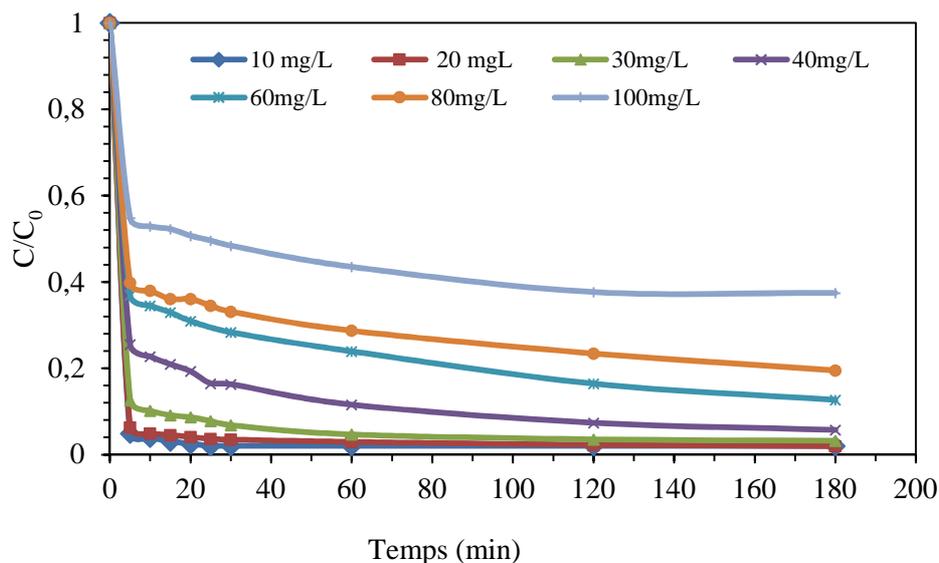


Figure III.14. Effet de la concentration initiale en TC sur la photodégradation de l'antibiotique [TiO_2]= 1 g/L et pH=4.4 I= 18W/m², T=20°C.

III.8. Modélisation de la cinétique de dégradation de l'antibiotique (TC) dans le système batch en présence des deux catalyseurs

Afin d'étudier la cinétique de dégradation photocatalytique de la TC, trois modèles cinétiques ont été choisis ; le modèle pseudo premier ordre, modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) et le modèle pseudo seconde ordre. Ils ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques [5].

Dans cette partie l'effet de la concentration initiale sur la dégradation de la TC en présence du PC500 et du HAP dans le système batch a été traité.

III.8.1. Modèle pseudo premier ordre

Lagrange [9] a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [5] :

$$\ln C/C_0 = -k_1 K_t = -k_1 t \longrightarrow C/C_0 = e^{-k_1 t}$$

En utilisant cette équation nous avons procédé par la méthode non linéaire en utilisant solveur du Microsoft Excel pour la détermination de la constante de vitesse k_1 qui est déterminée en minimisant la fonction d'erreur D tel que :

$$D(\%) = \sum ((C/C_0)_{\text{exp}} - (C/C_0)_{\text{cal}})^2$$

Les représentations de ce modèle pour les deux poudres sont regroupées dans les figures III.15. et III.16 ci-dessous :

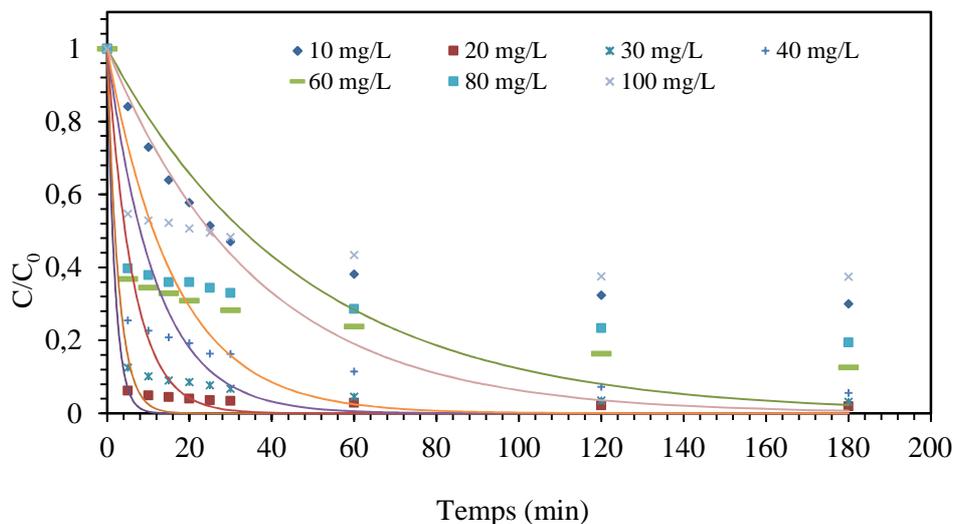


Figure III.15. Valeurs Expérimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre (—) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système batch.

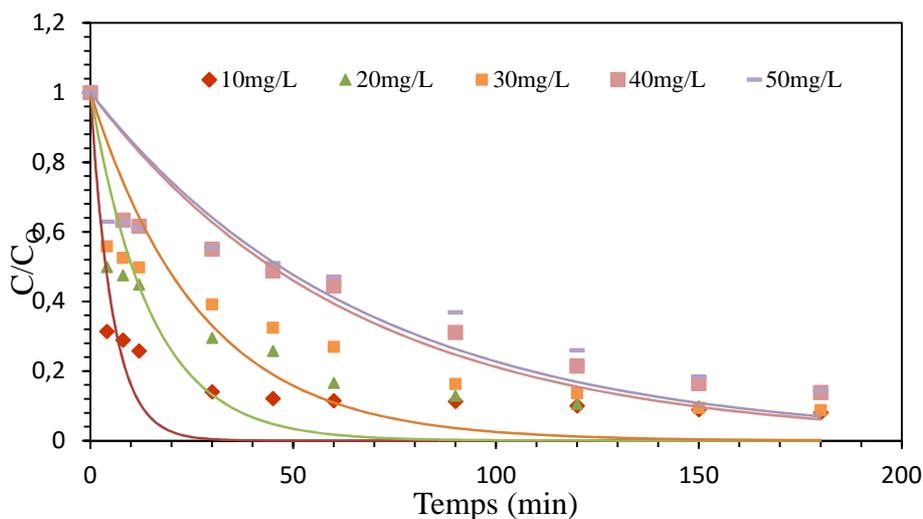


Figure III.16. Valeurs Expérimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre (—) pour la photodégradation de la TC en présence de l'HAP dans le système batch.

Le calcul de la concentration résiduelle C/C_0 avec l'équation pseudo- premier ordre montre que les valeurs sont différentes des valeurs expérimentales pour la dégradation de la TC en présence du PC500 et l'hydroxyapatite.

III.8.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle a été très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalytique hétérogène [10]. Il exprime la dépendance de la cinétique de la réaction de la photodégradation ayant lieu à l'interface solide-liquide, de la concentration solution traitée en composés organique [11] dont l'expression est la suivante :

$$r = -dC/dt = k_r (K.C / (1 + K.C))$$

Avec :

r : vitesse d'oxydation du polluant organique (mg/L.min)

C : concentration de la solution en TC (mg/L)

t : durée d'irradiation

k_r : constante de vitesse de la réaction (mg/L.min)

K : constant de Langmuir pour l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur (L/mg)

Les représentations des valeurs expérimentales et théoriques sont dans la figure III.17 et la figure III.18.

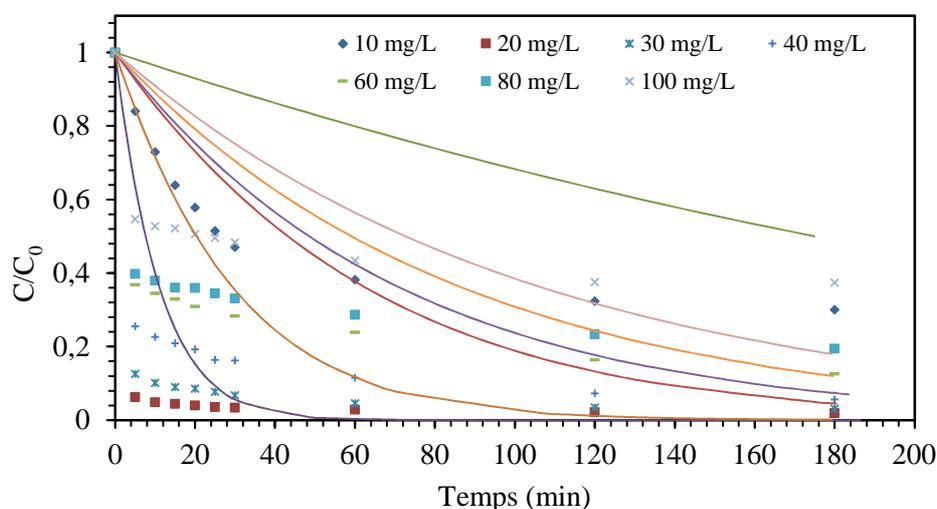


Figure III.17. Valeurs Expérimentales (◆, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (-) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système batch

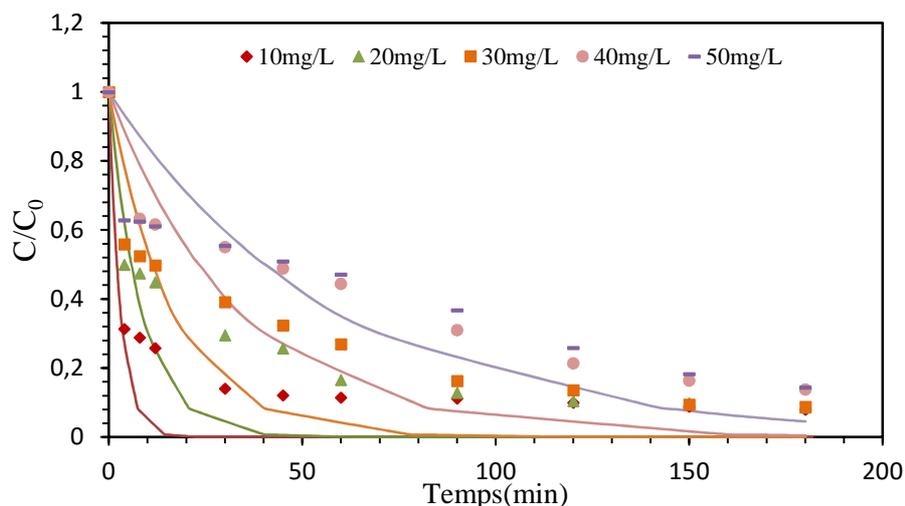


Figure III.18. Valeurs Experimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (—) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le pilote.

Les mêmes allures ont été retrouvées pour le model de L-H avec celle du premier ordre, ou les concentrations résiduelle C/C_0 calculées avec l'équation sont différentes de celles trouvées expérimentalement et ce pour les deux systèmes (TC/ PC500 et TC/HAP).

III.8.3. Modèle pseudo seconde ordre

Ce modèle peut être testé dans l'étude de la cinétique de la dégradation d'un polluant par photocatalyse. L'équation du modèle est donnée par l'expression suivante :

$$:r = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$$

Avec k_2 la constante de vitesse du modèle de second ordre.

Le model pseudo deuxième ordre a été testé pour la dégradation de la TC avec les deux catalyseurs PC500 et HAP dans le système batch. Les valeurs expérimentales et théoriques sont représentées dans les deux figures ci-dessous :

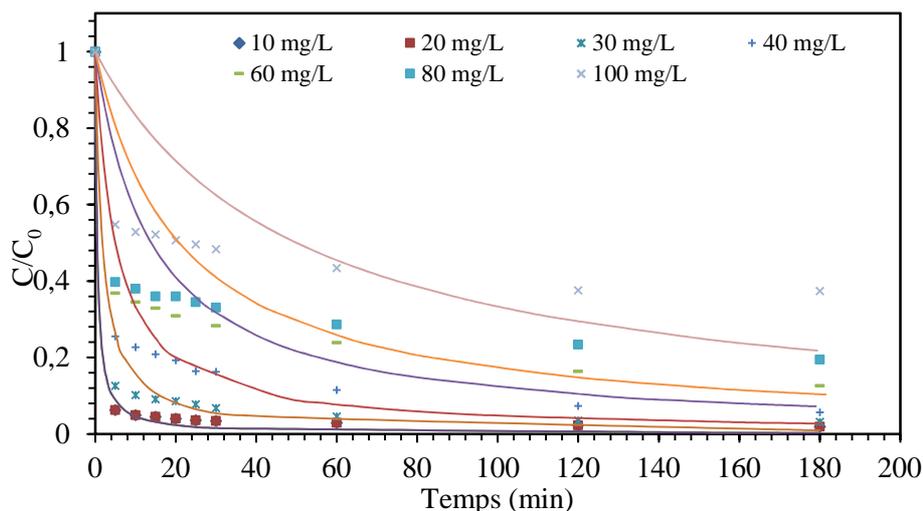


Figure III.19. Valeurs Expérimentales (◆, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo second ordre (-) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système batch

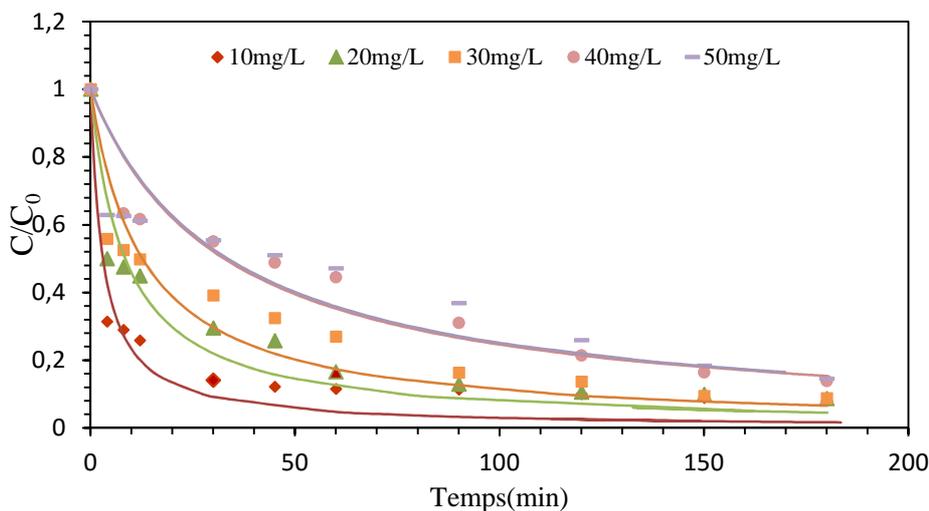


Figure III.20. Valeurs Expérimentales (◆, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo second ordre (-) pour la photodégradation de la TC en présence de l'hydroxyapatite dans le système batch.

Les résultats obtenus (figures III.19 et 20) montrent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles du model pour les deux catalyseurs.

Les constantes de K et les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées (D) sont regroupés dans le tableau III.1 et le tableau III.2

Tableau III.1. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système PC500-Batch pour différentes concentrations initiales en TC.

C_0 (mg /L)	Modèle de pseudo premier ordre		Modèle de pseudo second ordre		Modèle de Langmuir-Hinshelwood		
	k_1 (min^{-1})	D(%)	k_2 (g/mg. min)	D(%)	k_r (g/mg. min)	K (L/mg)	D(%)
10	0,021	18.00	0,00157	4.50	0,1126	0,0473	0.55
20	0,532	1.00	0,0524	0.30	14,855	0,0067	10.3
30	0,368	3.70	0,00936	0.90	6,42	0,006	6.77
40	0,158	14.30	0,0025	3.70	3,91	0,00465	2.59
60	0,086	24.60	0,0006	9.80	20,763	0,00071	31.00
80	0,0615	35.40	0,0003	16.10	37,54	0,000318	132.60
100	0,0276	49.40	0,0001	25.30	78,105	0,000123	205.20

En comparant les valeurs des constantes K obtenus dans cette étude ; les valeurs du pseudo second ordre offres une bonne approche aux résultats expérimentaux, et les valeurs des erreurs D(%) sont plus faibles avec le même modèle (Tableau III.1). Donc pour la dégradation de la TC en présence du PC500, le model pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux le système TC/PC500.

Tableau III.2. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système HAP-Batch pour différentes concentrations initiales en TC.

C ₀ (mg/L)	Modèle de pseudo premier ordre		Modèle de pseudo second ordre		Modèle de Langmuir-Hinshelwood		
	k ₁ (min ⁻¹)	E(%)	k ₂ (g/mg. min)	E(%)	k _r (g/mg. min)	K (L/mg)	E(%)
10	0.183	13.60	0.016	4.80	802.602	0.0004	181.10
20	0.068	21.80	0.003	5.90	802.602	0.0002	153.50
30	0.037	25.60	0.001	8.20	802.602	0.00007	10.80
40	0.015	13.40	0.0004	5.80	802.602	0.00004	48.10
50	0.014	25.90	0.0003	15.00	802.602	0.00002	49.50

La même tendance est obtenue avec le système TC/ HAP comparé au système précédent. Les valeurs des constantes K et celles des erreurs D(%) sont plus faibles avec le model pseudo second ordre (Tableau III.2).Donc le model qui convient pour la dégradation de la TC en présence de HAP est le pseudo second ordre.

B. Traitement photocatalytique de la TC dans le pilote

III.9. Introduction

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de concentration initiale de la TC en présence des deux catalyseurs : le PC500 et l'HAP et cela dans le pilote. Nous avons également procédé à la modélisation de la cinétique de dégradation de la TC avec les trois modèles cités dans la partie précédente (le pseudo premier ordre, model de Langmuir-Hinshelwood et le model pseudo second ordre)

III.10. Influence de la concentration initiale en antibiotique sur sa dégradation

L'allure des courbes relatives à la dégradation de l'antibiotique, en présence des deux catalyseurs obtenue sur le pilote est la même que celle dans le système batch. La figure III.21 montre que le taux de dégradation du système TC/HAP diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant.

Après 3h d'irradiation, nous avons obtenus des taux de dégradations de l'ordre de 77%, 52%, 44%, 43% et 31% pour des concentrations de 10, 20, 30, 40, 50 mg/L, respectivement.

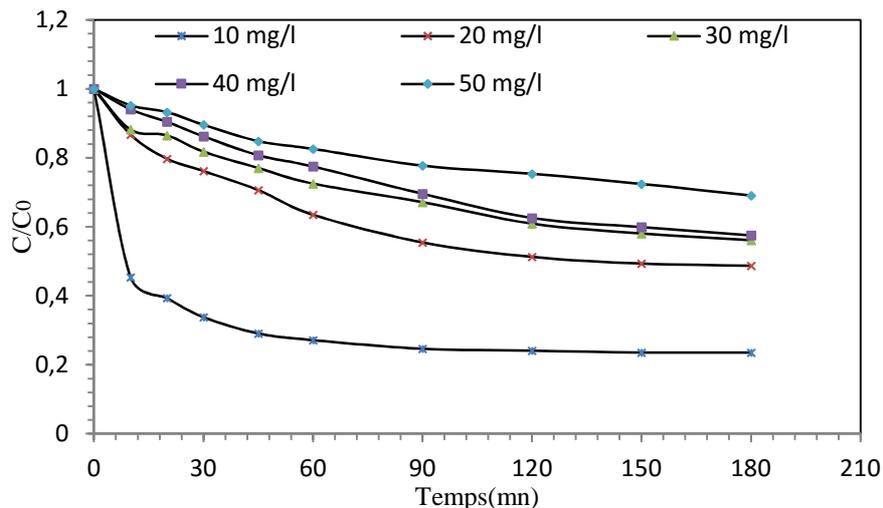


Figure III.21. Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la TC avec l’HAP. Conditions : [HAP] =0.8 g/L, pH=4.4, I= 18W/m² et T=20°C.

La figure III.22. Présente les résultats de l’influence de la concentration initiale en TC dans le système pilote en présence du PC500 qui ont été réalisées pour des concentrations allant de 20, 40, 50, 60, 80, 100mg/L. La même tendance est observée pour ce système. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le système batch.

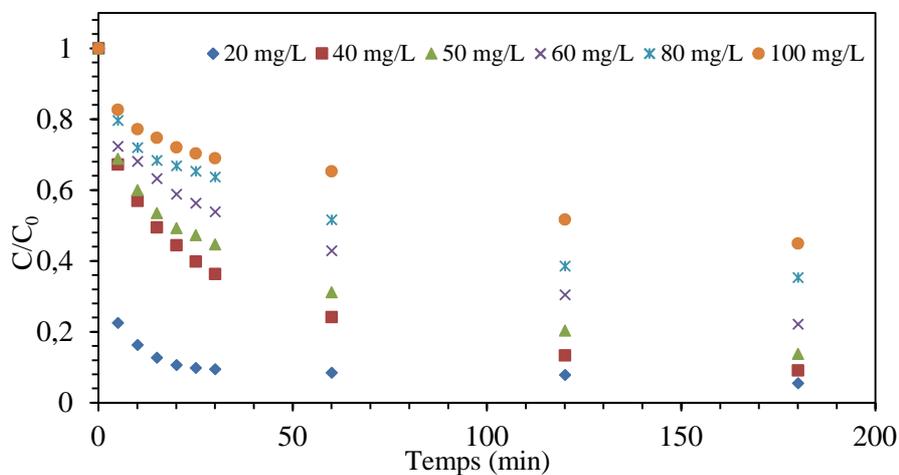


Figure III.22. Effet de la concentration initiale en TC sur sa photo dégradation Conditions : [PC500] = 0.8 g.L⁻¹, pH=4.4, I=18 W/m² et T= 25°C.

III.11. Modélisation de la cinétique de dégradation de l'antibiotique (TC) dans le Pilote

III.11.1 model pseudo premier ordre

Nous avons utilisé l'équation du modèle pseudo- premier ordre pour le calcul de la concentration résiduelle en TC, les résultats sont représentés sur la figure III.23 et III.24.

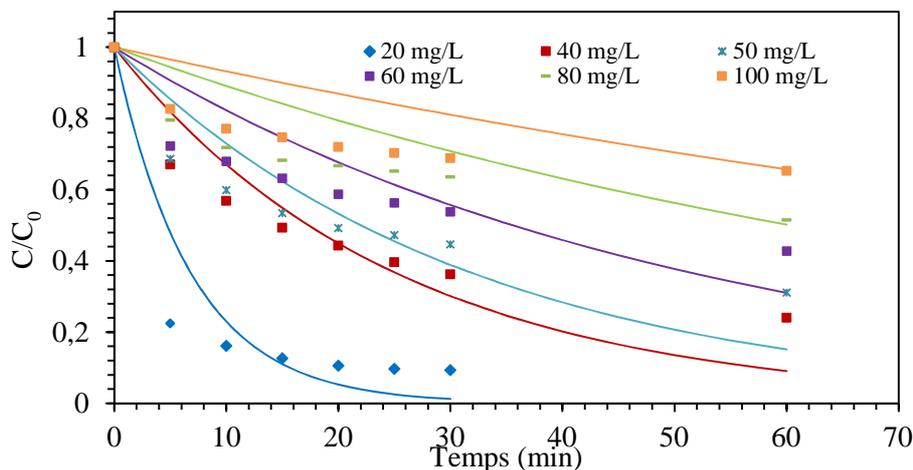


Figure III.23 Valeurs Expérimentales (◆, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre (-) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système Pilote.

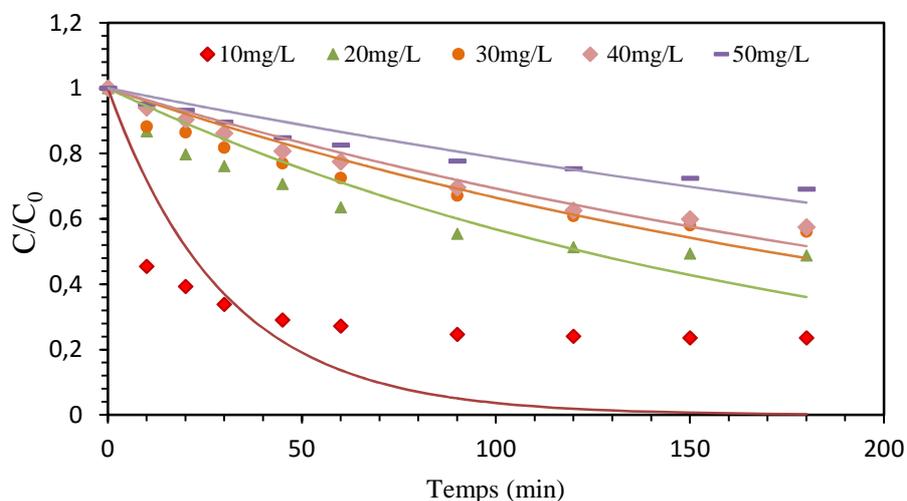


Figure III.24 Valeurs Experimentales(◆, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre (-) pour la photodégradation de la TC en présence de l'HAP dans le système Pilote

En se référant aux deux figures III.23 et III.24, les résultats obtenus montrent que les courbes théoriques s'écartent des courbes expérimentales pour les deux systèmes TC/PC500 et

TC/HAP dans le pilote. Ce model ne décrit pas la cinétique de dégradation de la TC avec les deux catalyseurs.

III.11.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Les résultats obtenus suite à l'utilisation de ce modèle pour les deux systèmes TC/PC500 et TC/HAP sont présentés dans les figures ci-après :

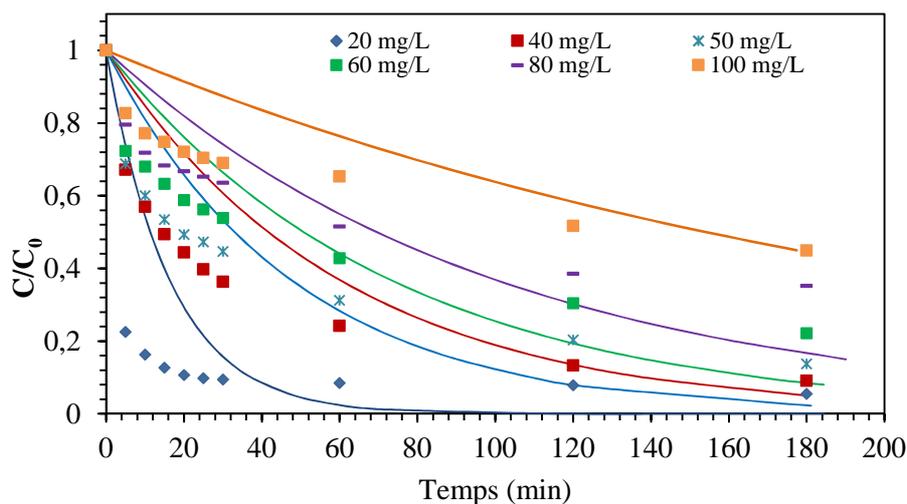


Figure III.25. Valeurs Experimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (—) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système Pilote.

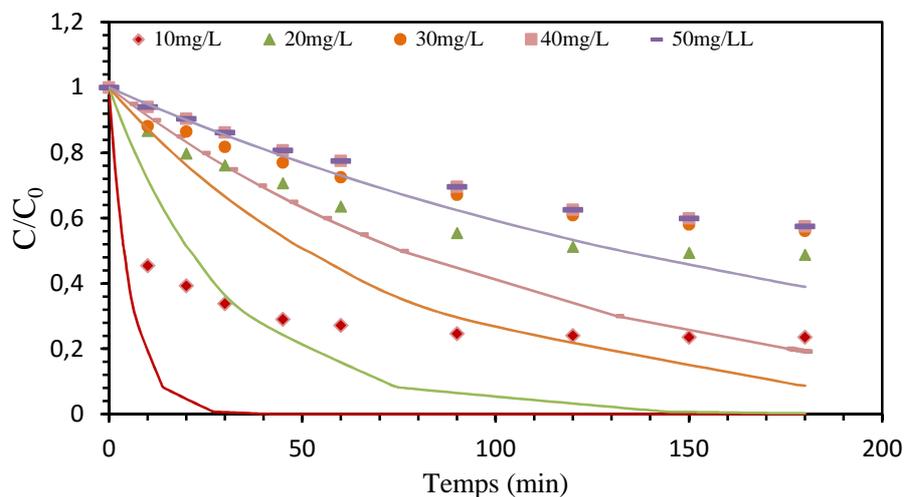


Figure III.26. Valeurs Experimentales (♦, ■, ▲, x, ○) et calculées à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (—) pour la photodégradation de la TC en présence de l'HAP dans le système Pilote.

Les résultats trouvés avec ce modèle pour les deux systèmes sont différents des résultats trouvés expérimentalement puisque les courbes théoriques ne sont pas similaires aux courbes obtenues expérimentalement. Ce modèle ne décrit pas la cinétique de dégradation de la TC avec le PC500 et l'HAP.

III.11.3. Modèle de pseudo-second ordre

Les résultats obtenus pour ce modèle utilisé pour la dégradation de la TC avec les deux catalyseurs sont représentés dans la figure III.27 et III.28. Nous constatons que les points expérimentaux s'approchent des courbes théoriques. Ce modèle semble décrire le processus de dégradation de la TC en présence des deux catalyseurs.

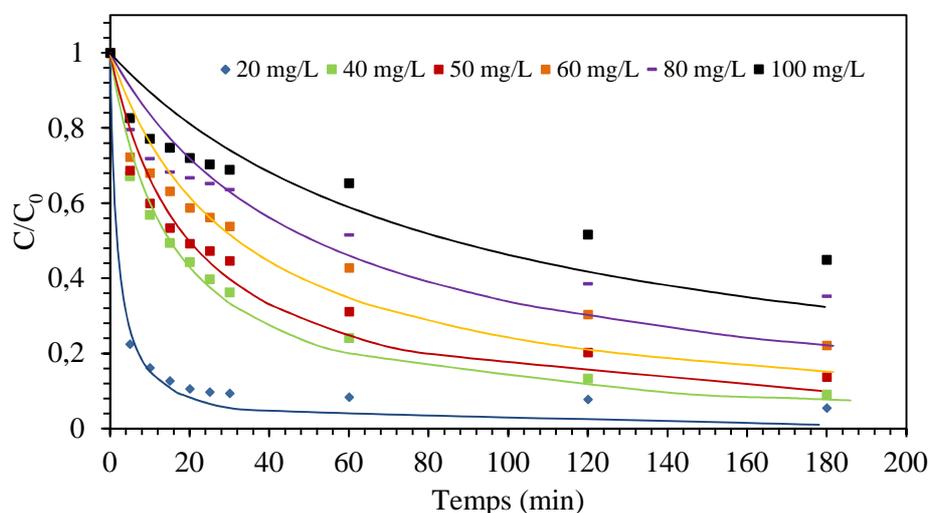


Figure III.27 Valeurs Expérimentales (\diamond , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre (—) pour la photodégradation de la TC en présence du PC500 dans le système Pilote

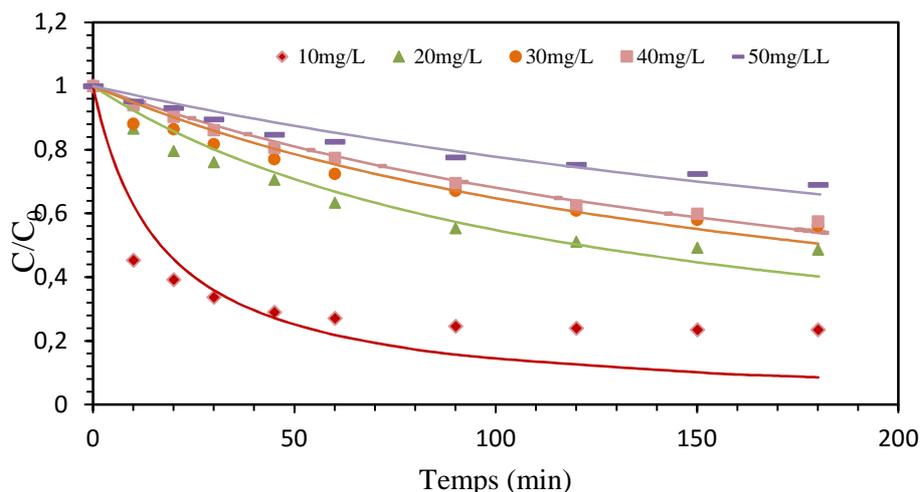


Figure III.28. Valeurs Experimentales(\diamond , \blacksquare , \blacktriangle , \times , \circ) et calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre (—) pour la photodégradation de la TC en présence de l’HAP dans le système Pilote.

Tableau III. 3. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système PC500 pour différentes concentrations initiales en TC dans le pilote

C_0 (mg.L)	Modèle de pseudo-premier ordre		Modèle de pseudo second ordre		Modèle de Langmiur- Hinshelwood		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	D(%)	$k_2(\text{g/mg. min})$	D(%)	$k_r(\text{g/mg. min})$	K(L/mg)	D(%)
20	0.147	0.36	0.0139	1.38	34.78	0.0018	11.10
40	0.04	8.60	0.00083	1.11	166.84	0.0001	54.96
50	0.0315	13.40	0.00054	3.00	135.38	0.00017	53.80
60	0.0195	17.20	0.00026	5.00	87.55	0.00016	29.60
80	0.0115	17.70	0.00012	6.6	165	0.000063	134.4
100	0.007	15.80	0.000058	8.6	60	0.000075	467

Les résultats des trois modèles étudiés nous ont permis de calculer les valeurs des constantes de vitesse et la fonction d'erreur exprimant les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales $D(\%)$ (tableaux III.3 et III.4). Les meilleurs résultats sont ceux obtenus avec le modèle de pseudo second ordre puisque les valeurs de la fonction (D) sont les plus faibles. Par conséquent, le modèle pseudo second ordre décrit bien le processus de dégradation de la TC dans le pilote en utilisant le PC500.

Tableau III. 4. Constantes de vitesse pour le modèle du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et L-H pour le système HAP pour différentes concentrations initiales en TC dans le pilote

C_0 (mg/L)	Modèle de pseudo-premier ordre		Modèle de second ordre		Modèle de Langmuir-Hinshelwood		
	k_1 (min^{-1})	E	k_2 (g/mg. min)	E	k_r (g/mg. min))	K (L/mg)	E
10	0.033	0.303	0.003	0.1	802.603	0.0002	3.181
20	0.006	0.055	0.0002	0.02	802.603	0.00004	0.494
30	0.004	0.029	0.00009	0.013	802.603	1.68823E-05	0.332
40	0.003	0.0095	0.00006	0.003	802.603	1.14273E-05	0.128
50	0.002	0.0095	0.00003	0.005	802.603	6.52273E-06	0.062

Les tableaux III.4 regroupent les valeurs des constantes K des trois modèles ainsi que la fonction d'erreur (D). Pour ce système, le modèle de pseudo second ordre est également celui qui décrit le mieux le processus de dégradation de la TC en présence de l'HAP.

III.1. Comparaison entre le système TC/PC500 et le système TC/HAP

La comparaison de la cinétique de dégradation de la TC obtenue avec les deux systèmes batch et pilote est présentée dans le tableau III.5. Il apparaît que les constantes de vitesse sont plus élevées avec le Batch cependant, l'écart diminue lorsque la concentration en polluant augmente.

Tableau III.5. Constantes de vitesse du modèle de pseudo second ordre PC500-batch et PC500-Pilote pour différentes concentrations en TC.

C ₀ (mg/L)	Pseudo second ordre batch		Pseudo second ordre pilote		$\frac{K_2 \text{ batch}}{K_2 \text{ pilote}}$
	K ₂ (g/mg. min)	D(%)	K ₂ (g/mg. min)	D(%)	
20	0.0524	0.3	0.0139	1.38	3.77
40	0.0025	3.7	0.00083	1.11	3.01
60	0.0006	9.8	0.00026	5.00	2.31
80	0.0003	16.1	0.00012	6.60	2.5
100	0.0001	25.3	0.000058	8.60	1.77

La comparaison établie entre les constantes de vitesse pour les deux systèmes batch et pilote en présence de l'HAP est présentée dans le tableau III. Nous remarquons que la vitesse de dégradation de l'antibiotique est plus rapide dans le système batch.

Tableau III.6 . constantes de vitesse du modèle pseudo second ordre HAP-batch et HAP-Pilote pour différentes concentrations en TC.

C ₀ (mg/L)	Pseudo second ordre batch		Pseudo second ordre pilote		$\frac{K_2 \text{ batch}}{K_2 \text{ pilote}}$
	K ₂ (g/mg. min)	D(%)	K ₂ (g/mg. min)	D(%)	
10	0.016	4.80	0.003	0.1	5.33
20	0.003	5.90	0.0002	0.02	15
30	0.001	8.20	0.00009	0.013	11
40	0.0004	5.80	0.00006	0.003	6.67
50	0.0003	15.00	0.00003	0.005	10

D'après les résultats du tableau III.6 les résultats du système batch sont meilleur également pour le deux systèmes dans le pilote.

Conclusion

A l'issu de l'étude expérimental réalisée entre l'HAP et PC500 pour la dégradation de la TC, les résultats obtenus se présente comme suit :

- Les spectres de FTIR réalisés avant et après exposition aux UVA pendant 3h, confirme que l'HAP a une activité photocatalytique.
- L'étude de pH dans la batch montre que l'HAP donne un bon rendement dans l'intervalle 4 à 9 par contre dans les milieux très basiques à partir du pH=11 nous observons une diminution dans le rendement. Contrairement au PC500 ou le pH de la solution n'a pas d'influence sur le rendement finale de la dégradation de la TC.
- Concernons la quantité de catalyseur le rendement de la TC augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur pour atteindre un optimum de 0.8g/L pour l'HAP et de 1g/L pour le PC500.
- Le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant.
- On compare les résultats obtenus par les deux systèmes batch et pilot, on constate que les meilleurs rendements sont obtenus avec le système batch.
- La modélisation des deux systèmes montre que le model pseudo-second ordre convient à la dégradation de la tétracycline avec les deux catalyseurs (PC500 et HAP).

-
- [1] A.Mitsionis, T.Vaimakis, C.Trapalis, N. Todorova, D.Bahnemann, R. Dillert. Hydroxyapatite dioxide nanocomposites for controlled photocatalytic NO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 398-404.
- [2] H.Nishikawa, Surface changes and radical formation on hydroxyapatite by UV irradiation for inducing photocatalytic activation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206 (2003) 331–338).
- [3] V.Sarria, S. Parra, N.Adler, P.Pringer, N.Benitez, C.Pulgarin, Recent developments in the coupling of photocatalyzed and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catalysis Today*, 76, (2002),301-315.
- [4] M.B. Osman. Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.
- [5] H.Bouyarmane, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, thèse de Doctorat, Université Mohammad V – AGDAL, 2014.
- [6] F.Sabin, T.Turk, A.Vogler. Photo-oxidation of organic compound in the presence of titanium dioxide determination of the efficiency. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 63 (1992) 99-106.
- [7] K.W.Krosley, D.M.Collard, J.Adamson, M.A Fox. Degradation of organophosphonic acids catalyzed by irradiated titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*.69
- [8] K.E.O'Shea, I.Garcia, M. Aguilar. TiO₂ Photocatalytic degradation of dimethyl- and diethyl-methylphosphonate, effects of catalyst and environmental factors. *Research on Chemical Intermediates*.23 (1997) 325-360.
- [9] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar* 24 (1898) 1–39.

- . [10] N.HADJ Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.

- [11] 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.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est de préparer une hydroxyapatite afin de l'utiliser comme photocatalyseur dans la dépollution d'une eau contaminée par un antibiotique en l'occurrence, la chlorotétracycline. Le traitement photocatalytique de la TC a été réalisé dans deux types de dispositifs expérimentaux ; un système batch et un pilote réalisé dans notre laboratoire de recherche.

Cette étude est subdivisée en deux parties. La première partie porte sur la synthèse et la caractérisation de l'hydroxyapatite alors que la seconde est consacrée à l'application du catalyseur préparé dans l'élimination de la tétracycline dissoute dans l'eau par photocatalyse. Une étude comparative a été menée en utilisant le PC500 afin d'évaluer l'efficacité de l'hydroxyapatite synthétisé, puisque le système TC/PC500 a montré son efficacité du fait que le taux d'élimination de la tétracycline dans les conditions optimales a dépassé 90% et ce pour les deux types de dispositifs expérimentaux utilisés.

Le catalyseur a été synthétisé par la méthode de précipitation à partir de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de connaître les caractéristiques structurales, morphologiques et chimiques de l'hydroxyapatite ainsi que les deux catalyseurs commerciaux utilisés à titre comparatif, à savoir le P25 et le PC500. L'analyse morphologique réalisée par le microscope électronique à balayage a révélé que le matériau synthétisé est sous forme d'agglomérat de particules nanométriques dont la taille et la forme sont indiscernables à l'échelle d'analyse utilisée contrairement au TiO_2 sous ses deux formes (P25, PC500) qui est formé de grains dont la forme est sphérique. L'analyse l'EDAX résultante de l'analyse MEB a montré que l'hydroxyapatite préparé est constitué essentiellement, de calcium, du phosphore, de l'oxygène, éléments principaux d'une hydroxyapatite. Ce résultat est soutenu par les résultats de l'analyse infrarouge puisque celle-ci a révélé la présence des groupements PO_4^{3-} , OH^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} et PO-H , groupements caractéristique d'une hydroxyapatite. L'analyse texturale réalisée par le BET a établi la surface spécifique du catalyseur ainsi que le volume poreux et la taille des pores. Ses valeurs ont été comparées à celles du TiO_2 (PC500, P25). Il s'est avéré que le PC500 possède la plus

grande surface spécifique et le plus grand volume poreux puisque la S_{BET} de l'HAP est égale à $79.84 \text{ m}^2/\text{g}$ $< 300 \text{ m}^2/\text{g}$ (PC500) et son volume poreux est égal à $0.416 \text{ cm}^3/\text{g}$ $< 0.757 \text{ cm}^3/\text{g}$ relatif au P500. Quant à l'analyse chimique de surface, nous avons procédé à la détermination du pH_{PZC} de l'HAP. Le résultat obtenu a montré que la valeur du pH_{PZC} du catalyseur est égale à 8.3 supérieure à celle de PC500 qui est égale à 7.

Une étude paramétrique a été réalisée afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres (pH, masse de catalyseur et la concentration initiale de la tétracycline) sur la dégradation photocatalytique de la tétracycline dans un système batch.

L'influence de la concentration initiale en polluant dans le système pilote a été également réalisée et comparée avec celle trouvée dans système batch.

Les résultats obtenus pour le système batch ont révélé que :

- L'augmentation de la quantité du catalyseur engendre une augmentation de la dégradation du polluant pour atteindre un optimum de 0.8 g/L en présence de l'hydroxyapatite et 1 g/L en présence du PC500.
- Le pH n'a pas d'influence sur le taux de dégradation de la TC en présence du PC500 contrairement à l'HAP puisque le taux de dégradation est faible pour des pH très basique ($\text{pH} > 11$).
- Le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant pour ce pour les deux systèmes TC/HAP et TC/PC500.

L'effet de la concentration sur le taux de dégradation de la TC est le même observé pour le système batch et le système pilote. Toutefois, la vitesse de dégradation de la TC est plus importante dans le système batch. Elle est égale à 3 fois celle obtenue dans pilote pour les concentrations allant de 20 à 40 mg/L et ce facteur diminue à 2 pour les concentrations allant de 60 à 100 mg/L .

La modélisation de la cinétique de dégradation de la TC en présence de chaque catalyseur testé a été réalisée pour les deux systèmes précédents. Le modèle pseudo-second-ordre décrit au mieux le processus de la dégradation de la tétracycline par photocatalyse.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser une hydroxyapatite (HAP) par la méthode de précipitation à partir de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ afin de l'utiliser comme photocatalyseur dans la dépollution d'une eau contaminée par un antibiotique en l'occurrence, la chlorotétracycline. Le traitement photocatalytique de la chlorotétracycline a été réalisé dans deux types de dispositifs expérimentaux ; un système batch et un pilote réalisé dans notre laboratoire de recherche.

Cette étude est subdivisée en deux parties. La première partie porte sur la synthèse et la caractérisation de l'hydroxyapatite alors que la seconde est consacrée à l'application du catalyseur préparé dans l'élimination de la chlorotétracycline dissoute dans l'eau par photocatalyse. Une étude comparative a été menée en utilisant le PC500 afin d'évaluer l'efficacité de l'hydroxyapatite synthétisée.

Mots clés :

Hydroxyapatite, photocatalyse hétérogène, chlorotétracycline, dioxyde de titane (PC500).

Abstract

The main objective of this work is to synthesize hydroxyapatite (HAP) by the precipitation method from calcium hydroxide Ca(OH)_2 and ammonium dihydrogenphosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ for use as a photocatalyst in the cleanup of a water contaminated with an antibiotic in this case, chlortetracycline. The photocatalytic treatment of chlortetracycline was conducted in two types of experimental apparatus; a batch system and a pilot conducted in our research laboratory.

This study is divided into two parts. The first part focuses on the synthesis and characterization of hydroxyapatite, while the second is devoted to the application of the catalyst prepared in the elimination of tetracycline dissolved in water by photocatalysis. A comparative study was conducted using the PC500 to assess the effectiveness of hydroxyapatite synthesized

Keywords :

Hydroxyapatite, heterogeneous photocatalysis, chlortetracycline, titanium dioxide (PC500).