

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCÉDES
Laboratoire des Phénomènes de Transfert



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
EN GENIE DES PROCÉDÉS

Option : Génie des Procédés Industriels

Par : SARAH HOUT

Thème

ETUDE DE LA DEGRADATION D'UN ANTIBIOTIQUE
DANS UN PHOTOREACTEUR A LIT FIXE

Soutenu publiquement le 24/05/2012 devant le jury composé de

M. TRARI	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
F. BENTAHAR	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Directrice de mémoire
H. GHOUALEM	Maitre de conférence /A	à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M. BELMADANI	Maitre de conférence/A	à l'U.S.T.H.B	Examineur
N. A. LAOUFI	Maitre de conférence/B	à l'U.S.T.H.B	Invitée

REMERCIEMENTS

Avant toutes choses, je remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné la volonté et la puissance pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Le présent travail a été effectué à la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, au Laboratoire des Phénomènes de Transfert sous la direction de Madame le Professeur F. Bentahar.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de recherche, le Professeur F. Bentahar, pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse au sein de laboratoire de recherche pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apportée au cours de cette thèse et de m'avoir fait confiance pendant ces deux années.

Je tiens à remercier très profondément et particulièrement M^{me} N.LAOUFI maître de conférence à l'USTHB, mon codirecteur de recherche, d'avoir proposé et dirigé ce travail, pour ses conseils, son soutien moral, ses encouragements, et surtout pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long du déroulement de ce travail.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance, pour avoir accepté de juger ce travail à :

Monsieur Trari, professeur à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ;

Madame Ghoualem, maître de conférences à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail ;

Monsieur Belmedani, maître de conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi aux collègues de Génie Mécanique et de Génie des procédés, aux membres de Laboratoire des Phénomènes de Transfert en particulier à Mme Saliha Ben torki la technicienne du laboratoire ainsi que mes amis(es) pour leur aide durant toute la période de la réalisation de mes expériences.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

ETUDE DE LA DEGRADATION D'UN ANTIBIOTIQUE DANS UN PHOTOREACTEUR À LIT FIXE

Résumé

Devant l'échec des méthodes traditionnelles telles que l'oxydation par le chlore ou par l'ozone, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques, de nouveaux procédés de traitement ont été proposés: ce sont les procédés d'oxydation avancés (H_2O_2/O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , TiO_2/UV , $TiO_2/UV/H_2O_2...$), très efficaces pour l'oxydation des polluants de l'eau. Le traitement photocatalytique s'inscrit comme la plus récente des méthodes de dépollution, c'est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane. L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux usées et plus particulièrement des eaux chargées en produits pharmaceutiques. Nous nous sommes intéressées à la dégradation photocatalytique de la tylosine, un antibiotique du groupe des macrolides, dans un réacteur à lit fixe contenant un catalyseur (TiO_2 Degussa P25) déposé sur un support en verre.

La première partie de notre travail porte sur l'étude hydrodynamique qui a permis la caractérisation et l'identification du réacteur par la détermination des temps de séjour par la méthode du traceur.

La deuxième partie portant sur l'évaluation des différents paramètres physiques a permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé. Ainsi, il a été démontré que chaque paramètre étudié, à savoir: le débit de recirculation, la position de la plaque catalytique par rapport à la source lumineuse, la concentration initiale en polluant, le volume du mélange réactionnel, l'influence de la présence des acides dans la solution ainsi que le pH de la solution (3 à 11 ajusté et non ajusté) jouent un rôle très important dans le processus de photodégradation. Les résultats montrent que la photodégradation de la tylosine est favorisée pour une concentration faible en polluant et un fort débit de recirculation du mélange réactionnel. Notons qu'au bout de 7 heures d'irradiation, la meilleure dégradation est obtenue à pH libre et à pH 3 ajusté où, à la position optimale, le taux d'élimination de la tylosine dépasse 96%. L'étude de l'influence du volume montre que l'oxydation de la tylosine diminue avec l'augmentation de celui-ci. L'étude comparative entre les différents procédés d'élimination de la tylosine montre que les procédés UV/TiO_2 et $UV/TiO_2/H_2O_2$ s'avèrent être plus performants que l'adsorption, la photolyse et le procédé UV/H_2O_2 pour la dégradation de la tylosine. L'ajout de différents oxydants tels que $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ et H_2O_2 montre que la vitesse de réaction est accélérée d'une façon remarquable avec une élimination totale du polluant. L'étude cinétique montre que la tylosine obéit au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Dans la troisième partie nous nous sommes intéressés à l'élimination de la tylosine en présence d'un second polluant, la spiramycine par deux procédés: l'adsorption (procédé classique) et la photocatalyse (POA). L'élimination des deux polluants par le procédé d'adsorption paraît faible. Les résultats obtenus lors de l'étude de la co-dégradation montrent que lorsque les deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition entre les deux molécules. Pour les différents rapports molaires étudiés, la spiramycine a une forte affinité vis-à-vis des sites actifs de TiO_2 par rapport à celle de la tylosine.

LISTE DES FIGURES

Figure.I.1. Structure chimique de la tylosine	6
Figure.I.2. Structure chimique de la spiramycine	7
Figure.I.3. Réactions se produisant à la surface d'une particule de TiO ₂ lors de l'irradiation par des photons $\lambda < 411$ nm pour le rutile et $\lambda < 385$ nm pour l'anatase.	13
Figure.II.1. Dispositif expérimental	25
Figure.II.2. Spectre d'absorption de la tylosine	27
Figure.II.3. Spectre d'absorption de la spiramycine	28
Figure.II.4. Spectre d'absorption de la tylosine et de la spiramycine dans le mélange réactionnel	28
Figure.III.1. Distribution des temps de séjour DTS	30
Figure.III.2. Distribution cumulative des temps de séjour F(t)	32
Figure.III.3. Distribution des âges internes	33
Figure.III.4. Allure de la fonction intensité $\Lambda(t)$	34
Figure.III.5. Evolution temporelle de la conductivité du traceur à différents débits	36
Figure.III.6. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q= 63,2 mL.min ⁻¹)	38
Figure.III.7. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q= 158 mL.min ⁻¹)	38
Figure.III.8. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q= 347,6 mL.min ⁻¹)	39
Figure.III.9. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q= 442,4 mL.min ⁻¹)	39
Figure.III.10. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ (Q= 63,2 mL.min ⁻¹)	40
Figure.III.11. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ (Q= 158 mL.min ⁻¹)	40
Figure.III.12. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ (Q= 347,6 mL.min ⁻¹)	40
Figure.III.13. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ (Q= 442,4 mL.min ⁻¹)	41
Figure.III.14. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour les différents procédés d'élimination du polluant. (C ₀ =10 mg/L, Q=347,6 mL/min, D=5,5 cm, V=250 mL, pH libre)	43
Figure.III.15. Evolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différents débits de recirculation. (C ₀ =10 mg/L, V=250 mL, D=5,5 cm, pH libre)	45
Figure.III.16. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents débits de recirculation de la solution. (C ₀ =10 mg/L, V=250 mL, D=5,5 cm, pH libre)	46
Figure.III.17. Histogramme représentant l'évolution du taux de dégradation en fonction du débit (t=60 min et t=240 min)	47
Figure.III.18. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes positions. (C ₀ =10 mg/L, P=18 W, Q = 347,6 mL/min, pH libre)	48
Figure.III.19. Evolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différentes concentrations initiales. (Q=347,6 mL/min, D=5,5 cm, P=18 W, pH libre)	49

Figure.III.20. Evolution de temps de demi-réaction (calculé et estimé) en fonction de la concentration initiale en tylosine	51
Figure.III.21. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents volumes. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W)	52
Figure.III.22. Evolution de la concentration réduite de la tylosine en fonction du volume (à $t=120, 240$ et 360 minutes)	53
Figure.III.23. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents acides. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W)	54
Figure.III.24. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents pH. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W, $V=250$ mL)	56
Figure.III.25. Effet du pH sur la vitesse initiale de la réaction	57
Figure.III.26. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes concentrations en $K_2S_2O_8$. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,3$ mL/min, $V=250$ mL)	59
Figure.III.27. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes concentrations en $Na_2S_2O_8$. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,3$ mL/min, $V=250$ mL)	61
Figure.III.28. Evolution de la concentration réduite de la tylosine en fonction de la concentration initiale en oxydant (à $t=180$ minutes)	63
Figure.III.29. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine en présence du peroxyde d'hydrogène. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL)	64
Figure.III.30. Evolution temporelle du nombre de moles en peroxyde d'hydrogène non consommé lors de la dégradation	65
Figure.III.31. Evolution de $1/k_{app}$ en fonction de C_0	67
Figure.III.32. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques seuls ($C_0 =10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL, pH libre)	69
Figure.III.33. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques dans le mélange. ($C_0 =10$ mg/L ou $C_0 =5$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min; pH libre)	70
Figure.III.34. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques individuels et dans le mélange. ($C_0 =10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, pH libre)	71
Figure.III.35. Modèle de diffusion externe appliqué à la tylosine seule	72
Figure.III.36. Modèle de diffusion externe appliqué à la spiramycine seule	72
Figure.III.37. Application du modèle de pseudo-premier ordre pour la tylosine seule	73
Figure.III.38. Application du modèle de pseudo-second ordre pour la tylosine seule	73
Figure.III.39. Modèle de pseudo- premier ordre pour la spiramycine seule	74
Figure.III.40. Modèle de pseudo-second ordre pour la spiramycine seule	74
Figure.III.41. Modèle de pseudo-second ordre de la tylosine en co-adsorption	75
Figure.III.42. Modèle de pseudo-second ordre de la spiramycine en co-adsorption	75
Figure.III.43. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=0,2$	77
Figure.III.44. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=0,5$	78

Figure.III.45. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1	79
Figure.III.46. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1,5	80
Figure.III.47. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=2	80
Figure.III.48. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=5	81
Figure.III.49. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=0,25	83
Figure.III.50. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=0,5	83
Figure.III.51. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1	84
Figure.III.52. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1,5	85
Figure.III.53. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=2	85
Figure.III.54. Effet du rapport molaire sur la cinétique de dégradation pour les faibles concentrations ($C_0=10^{-5}$ moles)	89
Figure.III.55. Effet du rapport molaire sur la cinétique de dégradation pour les fortes concentrations ($C_0=10^{-4}$ moles)	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1. Propriétés physico-chimiques de la tylosine	6
Tableau.I.2. Propriétés physico-chimiques de la spiramycine	7
Tableau.I.3. Classification des Procédés d'Oxydation Avancés	12
Tableau.II.1. Propriétés physico-chimiques du TiO ₂ Degussa P25	25
Tableau.II.2. Composition du verre ordinaire	26
Tableau.II.3. Les propriétés physiques des polluants étudiés	26
Tableau.III.1. Conditions opératoires des différents essais de l'étude paramétrique	29
Tableau.III.2. Concentrations de la tylosine et de la spiramycine lors de l'adsorption et de la co-adsorption	30
Tableau.III.3. Les rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine	30
Tableau.III.4. Tableau récapitulatif des valeurs U, d _H et Re	35
Tableau.III.5. Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS	37
Tableau.III.6. Tableau récapitulatif des valeurs des constantes Pe, Da et Re de différents débits	42
Tableau.III.7. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents débits	46
Tableau.III.8. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes positions du réacteur	48
Tableau.III.9. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations	50
Tableau.III.10. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents volumes de mélange réactionnel	52
Tableau.III.11. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents acides	55
Tableau.III.12. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation à t=7 heures temps de demi-réaction pour les différents pH de la solution	57
Tableau.III.13. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en K ₂ S ₂ O ₈	60
Tableau.III.14. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en Na ₂ S ₂ O ₈	62
Tableau.III.15. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour faible et forte concentration en oxydant.	62
Tableau .III.16. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différents rapports molaires (H ₂ O ₂ /tylosine)	65
Tableau.III.17. Valeurs de la constante de vitesse k _r et la constante d'équilibre d'adsorption K de la tylosine à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans les conditions optimales	67
Tableau.III.18. Valeurs des constantes apparentes d'adsorption et des coefficients de régression pour la diffusion externe	72

Tableau.III.19. Valeurs des constantes apparentes de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre et des coefficients de régression	75
Tableau.III.20. Différents rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine ($C_0=10^{-5}$ moles/L)	77
Tableau.III.21. Valeurs des constantes cinétiques et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation ultraviolette	81
Tableau.III.22. Différents rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine ($n_0=4-10$ moles)	82
Tableau.III.23. Valeurs des constantes cinétiques et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation ultraviolette	87

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Médicaments et environnement	3
I.1.1. Classification des médicaments	3
I.1.2. Constat de la contamination environnementale	3
I.1.2.1. Contamination de l'atmosphère	3
I.1.2.2. Contamination des sols	3
I.1.2.3. Contamination des milieux aquatiques et des ressources en eau douce	4
I.1.3. Risques pour l'environnement	4
I.1.3.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres	4
I.1.3.2. Impact sur l'homme	4
I.1.4. Gestion des risques (législation)	5
I.1.5. Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés	5
I.1.5.1. Tylosine	5
a) Propriétés physico-chimiques de la Tylosine	6
b) Toxicologie de la Tylosine	6
I.1.5.2. Spiramycine	7
a) Propriétés physico-chimiques de la Spiramycine	7
b) Toxicologie de la Spiramycine	8
I.2. Procédés d'élimination des polluants organiques	8
I.2.1. Traitements physiques	8
I.2.2. Traitements abiotiques ou chimiques	8
I.2.3. Traitements biotiques	8
I.2.4. Procédés d'oxydation avancés (POAs)	8
a. Photolyse	9
b. Procédé H ₂ O ₂ / UV	9
c. Procédé O ₃ / UV	10
d. Procédé O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	10
e. Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	10
f. Photocatalyse hétérogène	11
I.2.5. Sonolyse	11
I.2.6. Photocatalyse hétérogène	11
I.2.6.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles	11
I.2.6.2. Catalyse hétérogène	12
I.2.6.3. Principe de la photocatalyse	13
I.2.6.4. Ensemble des photocatalyseurs et choix du dioxyde de titane	13
I.2.6.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique	14
I.2.7. Etude cinétique	15
I.2.7.1. Etude cinétique de l'adsorption	15

a. Etape de diffusion externe	15
b. Etape de réaction de surface	16
I.2.7.2. Etude cinétique de la photocatalyse	17
a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	17
b) Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood	18
I.3. Travaux antérieurs	19
CHAPITRE II	
INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE	24
II.1. Dispositif expérimental	24
a) Réacteur	24
b) Réservoir	24
c) Source lumineuse	24
II.2. Photocatalyseur	25
II.3. Réactifs et produits utilisés	26
II.4. Méthodes de mesure et d'analyse	26
a) Concentration des polluants	26
b) Mesure du débit et du pH	27
II.5. Mode opératoire	27
CHAPITRE III	
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	29
III.1. Etude hydrodynamique	30
III.1.1. Distribution des temps de séjour	30
a) Principe de détermination de la distribution des temps de séjours	31
b) Mesure de la distribution des temps de séjours (DTS) par conductimètre	31
c) Méthodes d'injections	31
III.1.2. Distribution cumulative des temps de séjour	32
III.1.3. Distribution des âges internes	33
III.1.4. Fonction Intensité	33
III.1.5. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS	34
III.1.6. Détermination du régime d'écoulement	35
III.1.7. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour	35
III.1.8. Détermination des fonctions de la DTS	37
III.1.9. Modélisation de l'écoulement	42
III.2. Photodégradation de la tylosine	42
III.2.1. Comparaison entre les différents procédés d'élimination du polluant	42
III.2.2. Etude paramétrique	44
III.2.2.1. Influence du débit de recirculation de la solution	44
III.2.2.2. Influence de la position de la lampe	47
III.2.2.3. Influence de la concentration initiale en tylosine	49
III.2.2.4. Influence du volume du mélange réactionnel	51
III.2.2.5. Influence du pH	53

a) Effet de la nature des acides	53
b) Effet du pH	55
III.2.3. Influence des accepteurs d'électrons	58
III.2.3.1 Influence du persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$)	58
III.2.3.2. Influence du persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$)	61
III.2.3.3. Etude comparative entre $K_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$	62
III.2.3.4. Influence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	63
III.2.4. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	66
III.3. Etude de la cinétique d'adsorption et de la co-adsorption	68
III.3.1. Cinétique d'adsorption	68
III.3.2. Cinétique de co-adsorption	69
III.3.3. Application des modèles cinétiques d'adsorption	71
III.3.3.1. Diffusion externe	71
III.3.3.2. Réaction de surface	73
III.4. Etude de la co-dégradation de mélange de polluants	76
III.4.1. Faible concentration	76
a) La spiramycine est en excès par rapport à la tylosine	77
b) Mélange équimolaire des deux polluants	78
c) La tylosine est en excès par rapport à la spiramycine	79
III.4.1. Forte concentration	82
a) La spiramycine est en excès par rapport à la tylosine	82
b) Les deux polluants avec un nombre de moles identique	84
c) La tylosine est en excès par rapport à la spiramycine	84
III.4.3. Application du modèle cinétique de co-dégradation des deux polluants	87
CONCLUSION GENERALE	91
BIBLIOGRAPHIE	93

NOMENCLATURE

Lettre latine

a	Aire interfaciale solide/liquide	m^{-1}
A_c	Facteur préexponentiel	---
Abs	Absorbance	---
BC	Bande de conduction	---
BV	Bande de valence	---
C_{eq}	Concentration à l'équilibre du soluté dans la solution	mg/L, mol/L
$C(t)$	Concentration du polluant au court du temps	mg/L, mol/L
C_0	Concentration initiale en polluant	mg/L
C/C_0	Concentration réduite	---
D	Distance entre la source lumineuse et la plaque catalytique	cm
D_a	Coefficient de dispersion axiale	m^2/sec
d_H	Diamètre hydraulique	cm
DTS	Distribution des temps de séjour	
e^-	Electron	
e	Epaisseur de l'écoulement	cm
$E(t)$	Fonction de distribution des temps de séjours	---
$F(t)$	Fonction de distribution des temps de séjour cumulée	---
h^+	Trou positif	---
$I(t)$	Fonction des âges internes	---
K	Constante d'équilibre d'adsorption	L/mol
k_{app}	Constante de vitesse apparente de dégradation	min^{-1}
k'_{app}	Constante apparente d'adsorption	min^{-1}
k'_{app1}	Constante d'adsorption apparente de pseudo-premier ordre	min^{-1}
k'_{app2}	Constante d'adsorption apparente de pseudo-second ordre	$mL.mg^{-1}.min^{-1}$
k_{1app}	Constante cinétique apparente de la tylosine lors de la co-dégradation	min^{-1}
k_{2app}	Constante cinétique apparente de la spiramycine lors de la co-dégradation	min^{-1}
k_r	Constante de vitesse réelle de dégradation	mM/min
$k_{soluté}$	Conductivité de traceur	$\mu s/cm$
L	Longueur de réacteur	cm
l	Largeur de réacteur	cm
K	Constante d'adsorption	L/mol
M	Masse molaire	g/mol
n_0	Nombre de mole initiale	mol
P	Puissance de la lampe	W
P_e	Nombre de Péclet	---
pka	Constante d'acidité	---
POA	Procédé d'oxydation avancée	---
Q	Débit volumique de recirculation de la solution réactionnelle	$mL.min^{-1}$

$q(t)$	Quantité adsorbée à l'instant t	mg
q_{eq}	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg
R	Rapport molaire	---
R^2	Coefficient de régression linéaire	---
Re	Nombre de Reynolds	---
r_0	Vitesse initiale de dégradation d'un polluant	mM/min
r	Vitesse de réaction de dégradation d'un polluant	mM/min
r_1	Vitesse de réaction de codégradation de la tylosine	mM/min
r_2	Vitesse de réaction de codégradation de la spiramycine	mM/min
s	Solvant	---
S_{pi}	Spiramycine	---
t	Temps	sec,min
\bar{t}_s	Temps de séjour moyen	sec
Tyl	Tylosine	---
U	Vitesse d'écoulement	m/sec
UV	Ultraviolet	---
V_a	Volume accessible	mL
V_m	Volume mort	mL
V_R	Volume du réacteur	mL
V	Volume réactionnel	mL
X	Taux d'abattement	---

Lettre grecque

$\Lambda(t)$	Fonction intensité	---
λ_{max}	Longueur d'onde maximale de la radiation	nm
σ^2	Variance	sec ²
τ	Temps de passage	sec
θ	Temps réduit	---
θ_r	Taux de recouvrement	---
ρ	Masse volumique	kg/m ³
μ	Viscosité dynamique	Pa.sec

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le vingtième siècle est caractérisé par un progrès technique considérable, accompagné d'un boom démographique sans précédent. Ces deux facteurs ont fait que la consommation mondiale en eau est passée de 400 à 7000 milliards de m³ dont 32% constituent les besoins nécessaires pour l'industrie.

En plus d'une demande en eau considérable, les deux facteurs cités précédemment, à savoir le progrès technologique et la croissance démographique, sont la source de rejets domestiques et industriels ainsi qu'une pollution agricole, qui aggravent davantage le problème du besoin en eau nécessaire à l'Humanité, par la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines et par un impact sur la santé humaine et le milieu naturel.

Vers la fin du vingtième siècle et au début du vingt et unième, la communauté scientifique a pris conscience de la gravité de la situation, poussant les gouvernants politiques à mettre en place progressivement une réglementation de plus en plus stricte, en matière de rejets de polluants. Plusieurs solutions sont proposées, parmi elles : la mise au point de technologies propres pour le traitement des eaux usées, le développement des procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage et la modernisation des systèmes d'exploitation.

Des recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants hautement toxiques et persistants tels que les biphényles polychlorés (BPC), les pesticides tels que le dichlorophényltrichloroéthane (DDT), l'hexachlorobenzène (HBC) ainsi que les dioxines et furannes chlorés (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Jørgensen et Halling-Sørensen, 2000; Weigel *et al.*, 2002). Bien qu'ils soient toujours présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces polluants sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés (Jones *et al.*, 2005). A partir du début des années 1990, les études se sont davantage intéressées aux polluants chimiques moins persistants mais pouvant causer des effets à l'environnement à des faibles concentrations (Jones *et al.*, 2005). Sachant qu'il existe plus de 80 000 produits chimiques répertoriés, en libre circulation ou presque, parmi lesquels l'Union Européenne a déjà identifié plus de 550 substances potentiellement perturbatrices du système hormonal humain et animal (Golet E.M *et al.*, 2001).

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Daughton et Ternes., 1999; Jørgensen et Halling-Sørensen, 2000; Zuccato *et al.*, 2000; Heberer, 2002; Jones *et al.*, 2005). La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du traitement par les stations d'épurations (STEP) où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés (Richardson et Bowron, 1985; Gartiser *et al.*, 1996; Kümmerer *et al.*, 1997; Halling-Sørensen.,1998; Sprehe *et al.*, 1999). Ces produits ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles où leur consommation a été de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire.

Parmi les polluants pharmaceutiques, les antibiotiques méritent une attention particulière parce qu'ils sont utilisés en grande quantité d'une part et constituent des

molécules biologiquement actives pouvant interagir avec des cibles biologiques spécifiques conduisant à l'apparition du phénomène de résistance des micro-organismes potentiellement pathogènes tels que les bactéries (vis-à-vis de ces médicaments employés pour les combattre) (Saye *et al.*, 1990; Ashelford *et al.*, 1997). Une action préventive est donc indispensable pour réduire leur présence dans les milieux aquatiques naturels.

Les principales techniques de traitement de polluants appliquées jusqu'à présent sont : des traitements biologiques, l'adsorption sur charbon actif (ou autre adsorbants) et des traitements chimiques conventionnels (l'oxydation thermique, la chloration et l'ozonation). Cependant, ces procédés semblent insuffisants pour minéraliser certains polluants persistants et arriver au degré de pureté requis par la loi pour les eaux potables et autres. Il y a donc une nécessité de plus en plus grande de développer des techniques plus efficaces pour le traitement de polluants, tels que les procédés d'oxydation avancés (POAs), qui ont pris de l'importance ces dernières décennies et dont certains commencent à être commercialisées. Les POAs sont un groupe de procédés physico-chimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et aqueux, car ils produisent des transformations profondes dans la structure chimique des polluants organiques; ils peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération des métaux nobles. Les procédés d'oxydation avancés permettent même la désinfection, à travers la destruction de bactéries et de virus.

L'objectif que nous nous sommes assignées est l'étude de la dégradation photocatalytique d'un antibiotique (Tylosine) ainsi que sa dégradation en présence d'un autre antibiotique (Spiramycine) dans un réacteur à lit fixe.

Ce travail est structuré en trois chapitres.

Le chapitre 1 porte sur l'étude bibliographique sur les médicaments, leur impact environnemental. De même, nous présentons une étude des procédés de traitement des eaux contaminées par les médicaments et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POAs) caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), ainsi que la cinétique de la réaction d'oxydation du polluant et une synthèse bibliographique sur l'utilisation des procédés photochimiques qui dégradent les polluants organiques.

Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales, le matériel et les réactifs employés ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

Le chapitre 3 comporte :

- l'étude hydrodynamique ayant permis de caractériser le réacteur utilisé ;
- l'étude de l'influence de différents paramètres (le débit de la recirculation de la solution, la concentration initiale en tylosine, la distance entre la lampe et la plaque catalytique, le volume réactionnel, la nature des acides, le pH et les oxydants) sur l'oxydation photocatalytique de la tylosine ;
- l'étude de la cinétique d'adsorption et la co-adsorption des deux polluants ainsi que l'application des modèles de la cinétique d'adsorption ;
- l'étude de l'évolution de la cinétique des deux polluants lors de leur co-dégradation par le procédé d'oxydation photocatalytique ainsi que l'application du modèle de la co-dégradation des deux antibiotiques.

Une conclusion générale est présentée à la fin de ce travail.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Médicaments et environnement

Suite à leur utilisation, les médicaments sont souvent partiellement métabolisés; ainsi ces substances pharmaceutiques et/ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées. Leur présence et accumulation dans les eaux naturelles constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et l'accroissement des perturbations dans le fonctionnement de la reproduction des espèces aquatiques telles que les poissons.

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng.L^{-1} au g.L^{-1} dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de g.L^{-1} dans les effluents industriels et les eaux résiduaires.

I.1.1. Classification des médicaments

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont: le mode d'action, l'origine, la nature chimique, la modalité d'action et le spectre d'action (Vivens, 2002).

I.1.2. Constat de la contamination environnementale

La première mise en évidence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Azarnoff, 1976) avec des concentrations de $28,79 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide salicylique et $7,09 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide clofibrique dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue River» à Kansas City dans le Missouri, ce qui représentait respectivement 8,64 kg et 2,13 kg de ces médicaments déversés chaque jour dans la rivière.

I.1.2.1. Contamination de l'atmosphère

Les rejets de médicaments dans l'atmosphère concernent un nombre limité de molécules, et essentiellement des anesthésiques volatils de type fluothane qui sont utilisés en milieu hospitalier mais aussi des médicaments, tel que l'eucalyptol, qui sont éliminés par voie pulmonaire (Jordan et Frank, 1999).

I.1.2.2. Contamination des sols

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers produits dans les étables. Comme les urines et les fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, de fortes concentrations locales peuvent y être observées. Les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux des surfaces (Al-Ahmad et al., 1999).

I.1.2.3. Contamination des milieux aquatiques et des ressources en eau douce

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance (Fenet *et al.*, 2006). Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité et de la stabilité des molécules (Andreozzi *et al.*, 2003).

Plusieurs antibiotiques ont été détectés dans les effluents industriels, certains étant faiblement dégradés par les traitements dans les stations d'épuration (STEP) tel que le sulfaméthoxazole (Carballa *et al.*, 2004), dont le taux d'élimination dépend du procédé de traitement. Watkinson *et al.*, 2007 ont évalué la dégradation de 28 antibiotiques dans des STEP conventionnelles au charbon actif ainsi que des stations utilisant la microfiltration et l'osmose inverse. Dans les eaux souterraines, de surface, marines, mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs antibiotiques et autres médicaments ont été détectés. Récemment, en France, une étude a démontré dans les eaux de boisson la présence de plusieurs antibiotiques à des concentrations de quelques à plusieurs ng.L⁻¹ (Rabiet *et al.*, 2006; Togola et Budzinski, 2008), ce qui devient un problème très préoccupant.

I.1.3. Risques pour l'environnement

Il faut théoriquement prendre en considération l'ensemble des systèmes écologiques, ce qui rend l'évaluation très difficile. Généralement, l'évaluation porte sur un des maillons de ces systèmes et ne concerne qu'une substance isolée, tout en sachant que les effets peuvent être additifs, antagonistes ou synergiques lorsque les substances sont associées en mélange.

I.1.3.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire. D'après Levi., (2006), l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts, les eaux superficielles et les réseaux de distribution d'eau potable. Un autre problème qui doit faire l'objet d'une évaluation est la relation avec la présence de bactéries antibiorésistantes. (gènes résistants). Parmi les sources de transfert à l'homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs. Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme (Rhodes *et al.*, 2000; Sørum, 2000; L'Abée-Lund et Sørum, 2001, Sørum et L'Abée-Lund, 2002; Sørum, 2006; Cabello, 2006).

I.1.3.2. Impact sur l'homme

Ce sont les personnes qui travaillent dans les élevages qui courent les plus gros risques d'antibiorésistance (Piddock, 1996; Van den Bogaard *et al.*, 1997). Un autre risque pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes (Grave *et al.*, 1996 et 1999; Alderman et Hastings, 1998; McDermot *et al.*, 2002; Greenless, 2003; Cabello, 2004; Salyers *et al.*, 2004). Cette ingestion, concerne aussi les viandes, peut

également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles (Alderman et Hastings, 1998; Cabello, 2004 et 2006).

I.1.4. Gestion des risques (législation)

Bien que les composés toxiques tels que les pesticides, les toxines ou les hydrocarbures polyaromatiques et les produits pharmaceutiques soient présents en très faibles quantités, ils peuvent néanmoins être dangereux pour la santé humaine. Cette éventuelle toxicité a poussé les autorités législatives à établir des réglementations strictes.

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998, par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001, codifié en 2003 dans le code de la santé publique (voir Memotec n° 12), relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixe à 0,10 µg/L la concentration maximale pour chaque type de polluant organique identifié, avec une limite de 0,50 µg/L pour la concentration totale en polluants, la norme européenne et française, nettement plus sévère, a pour but de protéger, en plus, l'environnement. Cette directive a été appliquée en droit français par le décret du 20 décembre 2001, désormais remplacé par la réglementation du 11 janvier 2007.

En Algérie, selon le professeur K. Rahal, (2009), responsable du réseau algérien de surveillance de la résistance bactérienne aux antibiotiques, qui a participé en novembre 2006 au séminaire méditerranéen concernant les réseaux de surveillance de la résistance bactérienne aux antibiotiques sous l'égide de l'union européenne et de l'OMS (Malte). Des objectifs précis ont été fixés pour les cinq prochaines années:

1. développer la surveillance en réseau de la résistance bactérienne aux antibiotiques ;
2. étudier la consommation des antibiotiques;
3. mettre en pratique les activités d'hygiène hospitalière (le lavage des mains);
4. informer le grand public par des audio-visuels sur la nécessité de limiter la prescription des antibiotiques.

Certains objectifs ont été atteints (1 et 2), un objectif est en cours de réalisation (4). Il reste l'objectif (3) à mettre en application dans les services hospitaliers grâce à l'élaboration d'une fiche technique.

I.1.5. Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés

La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs, leur utilisation en milieu hospitalier, leur utilisation vétérinaire, y compris la pisciculture. Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques. En médecine vétérinaire, trois macrolides d'origine naturelle: la tylosine, la spiramycine et l'érythramycine, sont employés depuis de nombreuses années.

I.1.5.1. Tylosine

- La tylosine est un antibiotique bactériostatique principalement actif sur les bactéries Gram positif (tels que: *Campylobacter*, *Pasteurella*, *Staphylocoque*, *Streptocoque* et *Treponema spp*) et certains Gram négatif, et qui peut également agir sur certains mycoplasmes.

• C'est un antibiotique réservé exclusivement à la médecine vétérinaire comme antibactérien et comme agent permettant une meilleure assimilation de la nourriture et l'accélération de la prise de poids.

• La tylosine ($C_{46}H_{77}NO_{17}$), se trouve sous forme de tartrate de tylosine, c'est un antibiotique du groupe des macrolides, disponible en solution injectable, en poudre à diluer dans l'eau ou incorporée dans les aliments enrichis.

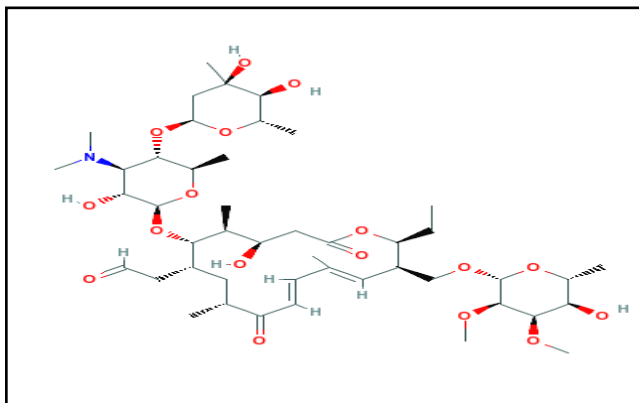


Figure.I.1. Structure chimique de la tylosine.

• La tylosine est une substance solide incolore lamellaire, soluble dans l'eau (5 g/L à 25°C) et dans quelques solvants organiques. Initialement extraite des cultures de *Sreptomycetes fradiae*, elle est aujourd'hui produite industriellement. La production biotechnologique est suivie par une extraction permettant la séparation de l'antibiotique du milieu réactionnel.

a) Propriétés physico-chimiques de la Tylosine

- Action pharmaceutique: agent antibactérien.
- Catégorie: additifs alimentaires antibiotiques.
- Solubilité: soluble dans l'eau, faiblement acide, assez soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le chloroforme et l'éther.

Tableau.I.1. Propriétés physico-chimiques de la tylosine.

Propriétés physiques	
État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre jaune pale
T° fusion	221 à 226 °C
Solubilité (T=25°C)	5 g/L
Propriétés chimiques	
Odeur	Désagréable
Pureté	92,5%
Goût	Amère
Formule brute	$C_{46}H_{77}NO_{17}$
Masse molaire	916,1 g/mole

b) Toxicologie de la Tylosine

Elle provoque des infections gastro-intestinales et infections des voies respiratoires provoquées par des micro-organismes sensibles à la tylosine tels que *Campylobacter*, *Mycoplasme*, *Pasteurella*, *Staphylocoque*, *Streptocoque* et *Treponema spp*, chez les veaux, les chèvres, la volaille, les moutons et les porcs.

I.1.5.2. Spiramycine

La spiramycine est une substance antibiotique de la famille des macrolides, extraite de cultures de *Streptomyces ambofaciens*. Elle est utilisée en médecine humaine ainsi que vétérinaire. La spiramycine a été isolée par Pinnert-Sindico en 1955 à partir de bouillons de culture de *Streptomyces ambofaciens*.

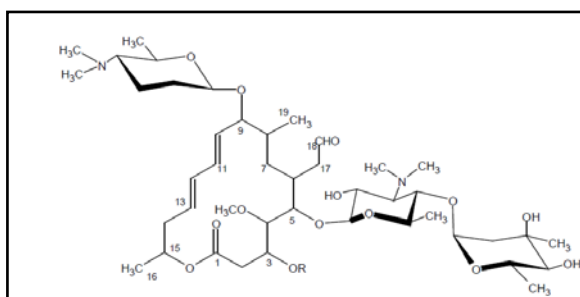


Figure.I.2. Structure chimique de la spiramycine.

a) Propriétés physico-chimiques de la Spiramycine

- Facilement soluble dans l'alcool, dans le méthanol et dans l'acétone, assez soluble dans l'éther. Sa stabilité est meilleure à +4°C. En solution aqueuse, sa stabilité est de 58 heures à +5°C.
- La spiramycine n'est pas détruite par l'acidité stomacale. La présence de groupements basiques dans sa structure protège de l'hydrolyse les liaisons osidiques; ils exercent un effet répulsif à l'encontre des molécules d'eau environnantes.
- La spiramycine possède des fonctions basiques notamment des fonctions amines tertiaires (groupe diméthylamine) qui lui confère un caractère de base faible avec un pKa de 7,7.

Tableau.I.2. Propriétés physico-chimiques de la Spiramycine.

Propriétés physiques	
État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre blanche ou légèrement jaunâtre
T° fusion	159 à 163°C
Solubilité	Très peu soluble dans l'eau
Propriétés chimiques	
Odeur	faible
Pureté	99,9%
Goût	Amère
Formule brute	C ₄₃ H ₇₄ N ₂ O ₁₄
Masse molaire	843,07 g/mole

b) Toxicologie de la Spiramycine

La spiramycine est très peu toxique, elle peut être administrée par voie orale, par voie parentérale, dans l'eau ou dans l'aliment.

I.2. Procédés d'élimination des polluants organiques

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

I.2.1. Traitements physiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Ces techniques ont été largement utilisées pour l'élimination des métaux lourds et des pesticides en solution aqueuse. (Lefebvre *et al.*, 1993 ; Andreozzi R *et al.*, 1999; Aboufadel *et al.*, 2001; Walcarius *et al.*, 2001; Chakir *et al.*, 2002 ; Chan *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2006; Ahmaruzzaman *et al.*, 2010).

I.2.2. Traitements abiotiques ou chimiques

La dégradation chimique est une décomposition conduite par des réactions chimiques, en l'absence d'activité biologique, incluant l'oxydation (réaction avec l'oxygène ou l'ozone), l'hydrolyse (réaction avec l'eau), et la dissociation (libération de groupes chimiques de la molécule mère) par photolyse.

I.2.3. Traitements biotiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines par l'action combinée des microorganismes (bactéries) et de facteurs physico-chimiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou du caractère réfractaire des matières organiques à éliminer (faible biodégradabilité). La dégradation microbiologique est une décomposition par les microorganismes (Mc Call *et al.*, 1983; Voos. et Groffman, 1997).

I.2.4. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement (OMS, 1991; EPA, 2007). Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Ces différentes technologies sont basées sur l'oxydation des polluants réfractaires aux traitements cités précédemment produisant ainsi des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradables. Ces procédés incluent les procédés d'oxydation chimique (O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+}) (Staehelin, *et al.*, 1982; Duguet *et al.*, 1989; Hernandez *et al.*, 2002; Malato *et al.*, 2002; Malato, 2002); la dégradation photochimique (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2/Fe^{2+}) et la photocatalyse (TiO_2/UV ; $TiO_2/UV/H_2O_2$) (Andreozzi *et al.*, 1999; Chiron *et al.*, 2000; Chong *et al.*, 2010).

Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) (Mokrini *et al.*, 1997; Tennakone *et al.*, 1997; Azbar et Kestigliu, 2004). Ces procédés sont basés sur la génération par absorption d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde appropriée (Kochany et Maguire, 1994; Wan *et al.*, 1994; Herrmann, 1999) d'un oxydant

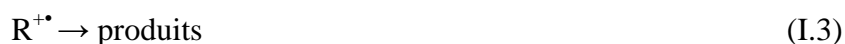
très réactif et non sélectif: le radical hydroxyle, ce dernier intervient dans l'élimination aussi bien des contaminants existant dans les systèmes aqueux que gazeux (Legrini *et al.*, 1993; Chang *et al.*, 2000; Lhomme *et al.*, 2008). Le succès des POAs est attribué spécifiquement aux radicaux hydroxyles HO[•], qui permettent d'obtenir des vitesses de réactions extrêmement rapides (Legrini *et al.*, 1993; Herrmann, 1999; Huang *et al.*, 2003 ; Chang *et al.*, 2009). Les sources de radicaux hydroxyles basés sur l'oxygène proviennent d'oxydants puissants (HO[•], O, O₃, H₂O₂) (Chen-Yu, 2009) sans halogène ni métal afin d'éviter la formation en présence de matériaux organiques des trihalométhanés cancérigènes. (Rook, 1974; Guivarch, 2004).

Les mécanismes d'oxydation associés aux POAs peuvent être soit homogènes soit hétérogènes. Les systèmes homogènes utilisent une combinaison de H₂O₂, d'ozone, et des rayonnements UV; les systèmes hétérogènes correspondent à la combinaison de rayonnements UV et d'un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane (TiO₂) (Hoffmann, 1995; Chakrabarti *et al.*, 2004; Karunakaran *et al.*, 2009). Les procédés homogènes introduisant les rayonnements UV sont décrits comme étant des procédés photochimiques (EPA, 2007).

a. Photolyse

La photolyse peut se produire par absorption des photons issus de la lumière solaire à la surface des eaux superficielles, du sol ou des plantes. Deux modes de photolyse peuvent être envisagés: direct et indirect (Bedding *et al.*, 1983; Miller et Zepp, 1983; Mansour *et al.*, 1989; Lichtenthaler., 1990; Dantas *et al.*, 2010; Lanao *et al.*, 2010).

1. Photolyse directe: Elle se produit quand le polluant lui-même absorbe la lumière, dans ce cas le polluant doit avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le polluant se dissocie par excitation UV ($\lambda < 400\text{nm}$) selon le processus décrit par les équations (I.1 à 3):



2. Photolyse indirecte ou induite: Elle intervient quand le polluant est soumis à l'attaque d'espèces actives générées lors de l'irradiation des substances absorbantes présentes dans l'environnement. Ces substances sont susceptibles d'agir comme sensibilisateurs ou précurseurs d'espèces réactives (radicaux [•]OH, oxygène singulet ¹O₂, électron hydraté e⁻ aq...) capables de transformer les polluants organiques, ou par transfert d'énergie ou d'électron.

b. Procédé H₂O₂/UV

Le peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation à une longueur d'onde inférieure à 360 nm et coupure homolytique de la liaison O-O, selon les réactions (I.4 et I.5) :



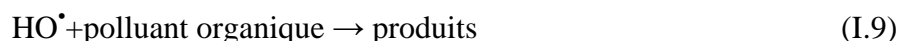
L'utilisation de ce procédé pour la dégradation oxydative des polluants organiques dissous ou dispersés en milieu aqueux présente en comparaison avec d'autres méthodes de traitements chimiques ou photochimiques de l'eau un avantage certain. Stephan *et al.*, 1996, ont démontré que parmi les avantages de ce procédé en plus de la disponibilité commerciale de l'oxydant, sa stabilité thermique, une vitesse d'oxydation élevée et son stockage in situ.

c. Procédé O₃/UV

L'ozone est un agent oxydant très efficace pour l'élimination des polluants organiques et le traitement des eaux potables (ozonation), il est généralement préféré à la chloration car il a un potentiel oxydant plus élevé que le chlore (son potentiel d'oxydation varie entre 2,07 eV et 2,8 eV (Chiron *et al.*, 2000) et celui de chlore est de 1,35 eV, c'est un procédé évolué pour le traitement de l'eau car il permet une destruction efficace des composés toxiques et réfractaires aux autres méthodes de traitement (Glaze *et al.*, 1982; Esplugas *et al.*, 1994; Mirat *et al.*, 1997).

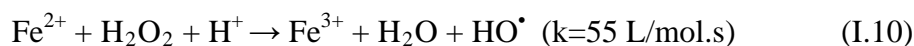
d. Procédé O₃/H₂O₂/UV

Le procédé O₃/H₂O₂/UV a été étudié par Peyton *et al.*, (1990); Khan *et al.*, (1985) et Acero *et al.*, (2002). Le mécanisme réactionnel conduit à la génération de radicaux HO[•]. Ces radicaux sont considérés comme étant les principaux intermédiaires qui initient la dégradation oxydative. L'addition de H₂O₂ conduit à une nette accélération de la réaction due à la production dominante des radicaux HO[•]. Ce processus a pu être amélioré par la génération photochimique des radicaux HO[•] (Hager et Loven, 1987):



e. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux (Fe(II)) favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, (Fenton H.J.H., 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques (Spadaro J, 1994; Bandara *et al.*, 1996; Benitez *et al.*, 2001; De Heredia *et al.*, 2001; Gaillard *et al.*, 2001; Malato *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 2002; Kesraoui Abdessalem *et al.*, 2008; Hameed *et al.*, 2009; Hermosilla *et al.*, 2009). Quarante ans plus tard, Harber *et al.*, (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction (I.10) et communément appelée réaction de Fenton, (Kiwi *et al.*, 2000):



f. Photocatalyse hétérogène

L'oxydation photocatalytique utilise un semi-conducteur comme catalyseur et une source naturelle ou artificielle de rayonnement (Legrini *et al.*, 1993; Herrmann, 1999; Chiron *et al.*, 2000; Daneshvar *et al.*, 2007; Gaya, 2008; Chong *et al.*, 2010).

C'est une technologie destructive, non sélective qui permet la minéralisation complète d'une large variété de polluants organiques en eau et en dioxyde de carbone (Brezová, *et al.*, 1991; Weir et Sundstrom, 1993). Compte tenu de la forte réactivité du radical HO[•] sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voire non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène, ce procédé semble être une alternative prometteuse pour la destruction des micropolluants organiques présents dans l'environnement.

I.2.5. Sonolyse

C'est une technique nouvelle utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons de fréquences allant de 15 à 100 MHz dans l'eau conduit à la formation des micro-bulles (Macounova *et al.*, 1998), à l'intérieur desquelles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production d'espèces oxydantes tels que les radicaux HO[•], HOO[•] (Dehghani *et al.*, 2010; Harada, 2001; Ragaini *et al.*, 2001; Pétrier *et al.*, 2010).

I.2.6. Photocatalyse hétérogène

Le procédé de photodégradation catalytique a reçu beaucoup d'attentions ces derniers années dans le cadre du traitement de l'eau pour l'élimination de microquantités de polluants organiques difficilement réductibles par les procédés classiques (Ollis, 1985; Matthews, 1988, 1990; Legrini *et al.*, 1993; Tennakone *et al.*, 1995; Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997; Hoon Hyung et Jae-Hong Kim, 2009). Dans ce procédé, un semi-conducteur possédant une structure électronique à bande interdite (généralement le dioxyde de titane: TiO₂) absorbe la lumière sous forme de photons émis sur toute la gamme de longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm) (Mills *et al.*, 1997; Andreozzi, 1999; Herrmann, 2002; Malato *et al.*, 2002). Ainsi, ce semi-conducteur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite et convertit l'énergie photonique en énergie chimique par un système redox. La plupart des polluants organiques peuvent ainsi, en présence d'oxygène, être dégradés en espèces minérales non toxiques. Il s'agit donc d'un procédé à large spectre puisque l'attaque des polluants est non sélective. En outre, le catalyseur peut être excité par des photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine du proche ultraviolet, (un procédé solaire peut être envisagé) (Malato, 2002; Blanco, 2009; Malato *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2009; Klamerth *et al.*, 2010).

I.2.6.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO[•] est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques (Huang, 1993; Legrini *et al.*, 1993; Bahnemann *et al.*, 2007; Guoliang *et al.*, 2009; Helmja *et al.*, 2009). Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents:

- abstraction d'un atome d'hydrogène:



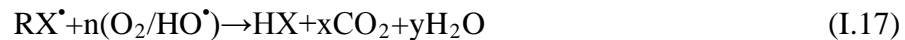
Le radical libre R^\bullet réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant.



- addition électrophile sur la double liaison:



- transfert d'électrons:



Les radicaux hydroxyles étant des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau.I.3.

Tableau.I.3. Classification des Procédés d'Oxydation Avancés.

Réaction	Procédé
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+})$	Fenton
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
$TiO_2 / h\nu/O_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3 / UV	Oxydation UV
H_2O_2 / UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Électrochimie, Irradiation sous vide et Sonochimie (ultrasons)

I.2.6.2. Catalyse hétérogène

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible ($\Delta G < 0$) (Fox *et al.*, 1993; Pelizzetti et Minero, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995; Tsai *et al.*, 1997; Herrmann *et al.*, 1999). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La vitesse r_c d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur.

$$r_c = A_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (I.18)$$

Avec: A_c le facteur préexponentiel, E_c l'énergie d'activation [$J \cdot mol^{-1}$], R la constante des gaz parfaits [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$], T la température [K] et $g(C_k)$ la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide.

I.2.6.3. Principe de la photocatalyse

Comme l'indique la figure.I.3, l'activation du semi-conducteur pour une réaction de photocatalyse est obtenue par l'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite E_{bg} entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC du semi-conducteur (Tang *et al.*, 1994; Kavan, *et al.*, 1996).

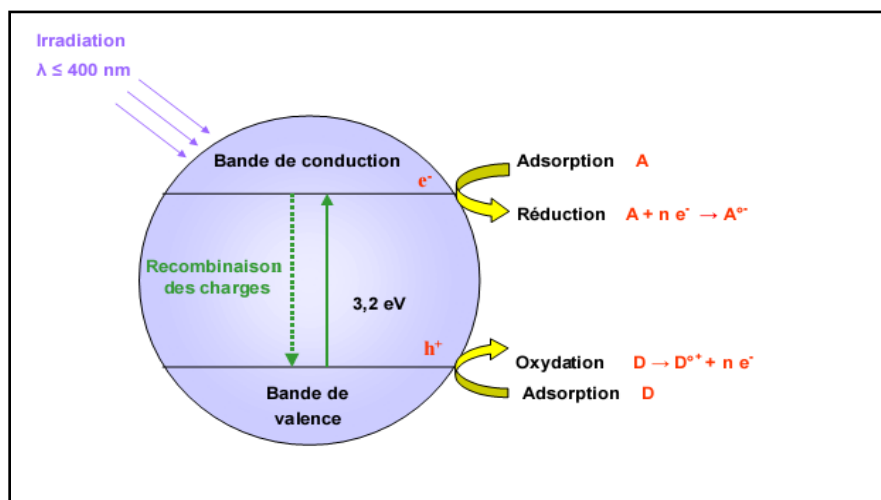


Figure.I.3. Réactions se produisant à la surface d'une particule de TiO_2 lors de l'irradiation par des photons $\lambda < 411 \text{ nm}$ pour le rutile et $\lambda < 385 \text{ nm}$ pour l'anatase.

Il en résulte le saut d'un électron e^- de la bande de valence vers la bande de conduction, avec la génération d'un trou positif h^+ dans la bande de valence. L'électron e^- et la lacune h^+ produits peuvent soit se recombiner directement au sein du cristal, soit migrer et se recombiner à la surface, soit migrer individuellement jusqu'à la surface du catalyseur (Al-Ekabi *et al.*, 1993) où ils pourront respectivement participer à des réactions de type redox par une réaction de réduction des espèces "accepteurs d'électrons" et une oxydation des espèces "donneurs d'électrons" : un trou h^+ de surface peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé pour produire le radical hydroxyle, considéré comme étant un oxydant fort. Ainsi formé, il oxydera à son tour le contaminant adsorbé, générant un produit d'oxydation photocatalytique (CO_2 , H_2O , HCl ou des intermédiaires de réaction). Parallèlement, une lacune ou un électron peut également attaquer directement un contaminant adsorbé. Quant aux espèces oxygénées, dérivées de l'oxygène moléculaire et l'oxygène lui-même, elles peuvent se combiner avec des électrons photoexcités de la bande de conduction et les capter, empêchant ainsi l'indésirable recombinaison des lacunes h^+ et des électrons e^- .

I.2.6.4. Ensemble des photocatalyseurs et choix du dioxyde de titane

Le catalyseur doit posséder certaines propriétés afin d'être en mesure de convertir l'énergie lumineuse fournie en énergie chimique. Ainsi les semi-conducteurs possèdent les propriétés adéquates à la réaction. En effet, un photon d'une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction est absorbé

par un semi-conducteurs, celui-ci voit un de ses électrons franchir le gap et passer dans l'état d'énergie supérieure, c'est-à-dire la bande de conduction. Les photocatalyseurs susceptibles d'être utilisés sont: TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 et SnO_2 . Tous ont été étudiés mais le semi-conducteur TiO_2 (dioxyde de titane), sous sa forme cristalline anatase, est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la photodégradation des polluants organiques. Les critères de sélection des catalyseurs dans les procédés de traitement de l'eau sont:

- l'insolubilité ;
- la non-toxicité ;
- la stabilité dans l'obscurité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation ;
- la possibilité de recyclage ;
- le prix ;
- l'absorption de la lumière UV.

Le dioxyde de titane est un excellent photocatalyseur, sa taille étant de l'ordre de 30 nm. Il est l'un des plus utilisés dans les applications environnementales aussi bien pour la purification de l'air que pour le traitement de l'eau (D'hennezel *et al.*, 1996; Tsai *et al.*, 1997; Fujishima *et al.*, 2000; Tryk *et al.*, 2000; Abu Tariq *et al.*, 2007; Liu Lain *et al.*, 2009; Malato *et al.*, 2009; Vincent *et al.*, 2009).

I.2.6.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique

Afin de mettre en évidence les différents phénomènes catalytiques et photoniques rassemblés lors du procédé photocatalytique, nous avons représenté les différentes réactions qui peuvent avoir lieu à l'interface solide/liquide ou gaz, au sein du cristal ou en phase homogène. Malgré la concomitance de toutes ces réactions, nous pouvons distinguer plusieurs étapes bien distinctes. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure ou égale à 411 nm pour le rutile et inférieure ou égale à 385 nm pour l'anatase (Rajeshwar, 1995). Un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (une lacune h^+) et un site de réduction (un électron e^-) (Turchi et Ollis, 1990; Matthews, 1993; Ohtani, 1994; Matatov-Meytal *et al.*, 1998; Emeline *et al.*, 2007; Raphael *et al.*, 2009; Seema *et al.*, 2009).

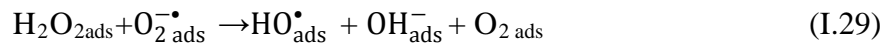
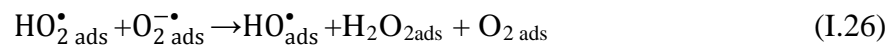
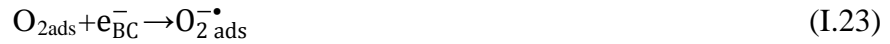


Ces porteurs de charges peuvent se recombinaer très rapidement au sein du cristal. Afin de rendre efficace le procédé photocatalytique, il faut que ces charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Les lacunes h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons ou avec des espèces oxydables tels que l'eau, les anions HO^- adsorbés provenant de l'eau et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles, (Okamoto *et al.*, 1985; Galze *et al.*, 1992; Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996; Serpone, 1996; Andreozzi *et al.*, 1999; Herrmann, 1999; Chiron *et al.*, 2000; Emeline, 2001; Horikoshi, *et al.*, 2001), et R^{\bullet} , ce sont des réactions d'oxydation:





Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons ou avec des espèces réductrices tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes et par l'intermédiaire de la réaction de formation de H^+ de surface, la recombinaison des charges sera limitée par l'ensemble des réactions (I.23 à 30) formant également des radicaux HO^{\bullet} (Tanaka *et al.*, 1991; Bahnemann *et al.*, 2007):



De plus, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, l'annihilation lacune/électron a lieu par recombinaison de surface (Hoffmann *et al.*, 1995).



I.2.7. Étude cinétique

I.2.7.1. Étude cinétique de l'adsorption

L'ensemble de la littérature considère que l'adsorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée sur la surface du catalyseur (adsorbant), comprend cinétiquement deux étapes importantes:

- la diffusion à travers le film entourant l'adsorbant, appelée encore " diffusion externe ";
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite " réaction de surface ".

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (ex: Mc Kay, 1998; Cook *et al.*, 2001) considèrent que seule la diffusion du film externe gouverne la cinétique d'adsorption (Al-mardini F., 2008).

a. Étape de diffusion externe

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase

liquide vers une autre phase, notamment solide:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) (C(t) - C_{eq}) \quad (I.32)$$

C_{eq} : concentration à l'équilibre du soluté dans la solution;

a : aire de l'interface solide/liquide;

V : volume de la solution.

La forme intégrée est:

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_{eq})}{(C(t) - C_{eq})} \right] = k \left(\frac{a}{V} \right) t = k'_{app} t \quad (I.33)$$

Le tracé de $\ln[(C_0 - C_{eq})/(C(t) - C_{eq})]$ en fonction du temps de réaction permet d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

b. Étape de réaction de surface

Ce sont des expressions similaires qui sont retrouvées le plus souvent dans la bibliographie.

b.1. Expression de pseudo-premier ordre

L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq}{dt} = k_{1app} (q_{eq} - q(t)) \quad (I.34.a)$$

$$\ln(q_{eq} - q(t)) = \ln(q_{eq}) - k_{1app} t \quad (I.34.b)$$

b.2. Expression de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre (Ho et McKay 1998, 1999 et 2000; Kumar, 2007; Rudzinski et Plazinski, 2007):

$$\frac{dq}{dt} = k_{2app} (q_{eq} - q(t))^2 \quad (I.35.a)$$

$$\frac{1}{(q_{eq} - q(t))} = \frac{1}{q_{eq}} + k_{2app} t \quad (I.35.b)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires (Ho et McKay, 2000; Kumar, 2007):

$$\left(\frac{t}{q(t)} \right) = \left(\frac{t}{q_{eq}} \right) + \left(\frac{1}{k_{2app}(q_{eq})^2} \right) \quad (I.36)$$

I.2.7.2. Étude cinétique de la photocatalyse

La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation des systèmes de photodégradation.

a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est utilisé pour la description du processus cinétique de minéralisation, il permet aussi de confirmer que la réaction se déroule à la surface des particules de catalyseurs, ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- l'adsorption des espèces obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: adsorption en monocouche, une surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Les constantes de vitesse de réaction du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes k_r et K ont été évaluées, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants. Le modèle cinétique de L-H permet de décrire les réactions solide-liquide (Ollis, 1985; Wang *et al.*, 2007; Gaya *et al.*, 2008). Dans ce modèle, la vitesse (r) de la réaction de décomposition du substrat est proportionnelle à la fraction de surface couverte par le substrat (θ_r).

$$(r) = -dC\theta dt = k_r \theta \quad (I.37)$$

En considérant l'équation de Langmuir

$$\theta = KC / (1 + KC) \quad (I.38)$$

$$(r) = -dC\theta dt = k_r KC / (1 + KC) \left(\frac{C}{1 + KC} + \sum_{i=1}^n K_i C_i \right) \quad (I.39)$$

Où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation;
 s : le solvant.

La concentration du solvant, de l'eau généralement, est très grande par rapport à celle du soluté ($C_s \gg C$) et pratiquement constante. La partie recouverte par l'eau est toujours identique, et en supposant qu'il n'y a qu'un seul composé qui se dégrade, l'équation (I.39) se réduit à:

$$(r) = -dC\theta dt = k_r KC \left(\frac{C}{1 + KC} \right) \quad (I.40)$$

k_r est la constante de vitesse réelle de dégradation du substrat, qui dépend de plusieurs paramètres, tels que la quantité de catalyseur, le flux photonique, la quantité d'oxygène présent dans la solution ;

C est la concentration du substrat organique à l'instant t .

Cette équation peut être intégrée pour donner:

$$\ln(C_0 / C) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (\text{I.41})$$

Où C_0 est la concentration initiale du substrat;

t : le temps d'irradiation;

Lorsque la solution est très diluée, C_0 (mole/L) $< 10^{-3}$, le terme KC devient $\ll 1$, le dénominateur de l'équation (I.40) égal à 1, et la cinétique se réduit à une réaction de pseudo premier ordre (Herrmann, 1999).

$$(r) = -dC/dt = k_r K C = k_{app} C \quad (\text{I.42})$$

Où k_{app} est la constant de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre. L'équation (I.42) peut être intégrée selon l'équation (I.43) :

$$\ln(C_0 / C) = k_{app} \times t \quad (\text{I.43})$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée par la pente de la courbe obtenue en représentant $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps t .

Aux fortes concentrations, l'équation (I.40) peut être simplifiée et réduite à une cinétique d'ordre zéro, sa forme intégrale est donnée par l'équation (I.44) :

$$(C_0 - C) = k_r t \quad (\text{I.44})$$

b) Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Afin de déterminer les constantes cinétiques, la linéarisation de l'équation (I.40) aboutit à:

Si pour $C = C_0 \Rightarrow r = r_0$

$$(r_0) = k_r K C_0 / (1 + K C_0) \Rightarrow \frac{1}{(r_0)} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (\text{I.45})$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K k_r} + \frac{1}{k_r} C_0 \quad (\text{I.46})$$

Le temps de demi-réaction est un indicateur indispensable pour l'évaluation de la vitesse d'une réaction chimique et ainsi faciliter la conception du réacteur photocatalytique approprié. La forme intégrée de l'équation (I.40) donne:

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (\text{I.47})$$

Pour $t = t_{1/2}$ et $C=C_0/2$ l'équation (I.47) devient:

$$t_{1/2 \text{ estimé}} = \frac{1}{k_r K} \ln(2) + \frac{1}{k_r} (C_0 / 2) \quad (\text{I.48})$$

Par ailleurs, le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre un peut également être calculé à partir de l'équation (I.49):

$$t_{1/2 \text{ calculé}} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}} \quad (\text{I.49})$$

Pour les conditions initiales, la vitesse de la dégradation (équation I.42) devient:

$$r_0 = k_{\text{app}} C_0 \quad (\text{I.50})$$

Le taux de dégradation est calculé à partir de l'équation (I.51):

$$X\% = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (\text{I.51})$$

I.3. Travaux antérieurs

Le terme photocatalyse ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. La photocatalyse hétérogène implique que les photoréactions se produisent à la surface du catalyseur, et elle fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur (Azbar *et al.*, 2004; Mokriani *et al.*, 1997). L'oxydation photocatalytique représente la moitié du pouvoir de dégradation de ce procédé. L'autre moitié est représentée par l'absorption de photons lumineux (UV) à la surface du semi-conducteur. Les études expérimentales menées à ce sujet affirment que l'accroissement de l'intensité lumineuse augmente de façon significative le pouvoir photooxydant de la photocatalyse (Hoffmann *et al.*, 1995; Bahnemann *et al.*, 2007). L'intérêt de la photocatalyse, appliquée en particulier à la photodégradation de micropolluants organiques ne cesse de croître ces dernières années, avec notamment les travaux du groupe de Ollis (1985) aux Etats Unis, de Matthews (1988, 1990, 1993) en Australie et de Serpone (1996) au Canada. La littérature a montré un spectre relativement large de travaux traitant de l'influence que pouvait avoir certains paramètres comme la concentration initiale en polluant, le pH, la concentration et l'aspect du TiO₂ ainsi que l'action de certains additifs sur l'efficacité de ce procédé.

En 2007, Evgenidou *et al.*, ont étudié la dégradation du prometryne dans une solution aqueuse en présence de TiO₂, sous une irradiation ultraviolette de 125 W. L'objectif de cette étude était de suivre la cinétique de disparition de ce polluant en utilisant deux forme de dioxyde de titane (Degussa P25 et PC500) et en opérant en présence des oxydants tels que H₂O₂ ou K₂S₂O₈. Après 6 heures de réaction photocatalytique, le taux de minéralisation était de 70% avec le dioxyde de titane Degussa P25.

En 2007 Ibadon *et al.*, ont étudié l'activité photocatalytique d'un catalyseur composé de TiO₂ seul, et TiO₂ dopé avec RuO₂ et SiO₂ pour la dégradation du méthyle orange qui représente le polluant le plus important dans l'industrie des textiles. Les résultats obtenus ont montré que le TiO₂ dopé avec du RuO₂ a donné un rendement supérieur à celui de TiO₂ seul. Le taux d'abattement obtenu après 1 heure d'irradiation était de 47,1% pour le TiO₂ seul et 50,1% pour TiO₂ dopé avec du RuO₂.

En 2007 Bhargavi *et al.*, ont étudié la photodégradation du pentachlorophénol dans une chambre ionique sous irradiation UV de 253,7 nm à une concentration de 1,57 mM. Les résultats obtenus ont montré que le meilleur taux de dégradation obtenu était de 72% et la cinétique de la réaction était de pseudo-premier ordre, l'utilisation du H₂O₂ comme oxydant inhibait la dégradation de ce polluant.

En 2008, Matouq *et al.*, ont étudié la dégradation du diazinon dans l'eau par la technique ultrason, en utilisant des ondes à haute fréquence (1,7 MHz et 0,044 ppm). Les paramètres étudiés lors de cette étude sont: la concentration (800,1200 et 1800 ppm) et le volume réactionnel (40,50 et 60 mL). Ils ont constaté que l'influence des ondes ultrasons qui dégradent le diazinon diminuait avec l'augmentation du volume et lorsque la concentration en polluant augmentait la décomposition du polluant augmentait. La meilleure oxydation était obtenue avec une concentration de 1200 ppm et un volume de 50 mL, avec un taux d'abattement de 72% à t=600 secondes. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été vérifié pour cette étude.

En 2008, Torres *et al.*, ont fait un couplage de deux processus d'oxydation avancés : la sonolysis (300 kHz, 80 W) et la photocatalyse solaire à l'aide du dioxyde de titane, pour la dégradation du bisphénol A. Les deux processus étaient complémentaires. L'utilisation du système combiné a montré qu'il y avait un effet synergique intéressant, qui dépendait de la concentration en TiO₂. Le meilleur effet synergique a été obtenu avec une faible concentration en TiO₂. Après 4 heures de traitement combiné et avec une concentration en TiO₂ de 0,05 g L⁻¹, 62 % de carbone organique dissous (DOC) trouvé dans bisphénol A a été éliminé. Un taux de 6% et 12 % de DOC a été éliminé respectivement par ultrasons seul et par photocatalyse seule. Avec une concentration en TiO₂ égale à 1 gL⁻¹, 68 et 50% de DOC a été éliminé par ultrasons/photocatalyse et photocatalyse seule, respectivement.

En 2008, Yang *et al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique du paracétamol (acétaminophène), pour déterminer les paramètres opératoires optimaux dans un réacteur cylindrique annulaire en quartz équipé d'une lampe UV placé sur l'axe central du réacteur. Les résultats ont montré qu'avec une irradiation de 365 nm (UVA) la dégradation du paracétamol était négligeable, par contre, la concentration du paracétamol a diminué sensiblement avec une irradiation de 254 nm (UVC). En présence de TiO₂ comme catalyseur la photodégradation a donné une minéralisation efficace, et avec une concentration initiale de 2 mM de paracétamol plus de 95% a été dégradé au bout de 80 minutes. Le taux de dégradation a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale en paracétamol, mais il a augmenté avec l'augmentation de l'intensité lumineuse et avec l'ajout de l'oxygène. Le taux de dégradation a lentement augmenté entre un pH=3,5 et 9,5, mais il a diminué avec l'augmentation du pH entre 9,5 et 11.

En 2008, une étude réalisée par Mendez *et al.*, (2008), a eu pour objectif d'évaluer et de comparer la dégradation réalisée pour trois anti-inflammatoires: le diclofénac (DCF), le naproxen (NPX) et l'ibuprofène (IBP), par photocatalyse hétérogène en présence du TiO₂ en suspension. Ces chercheurs ont étudié l'influence des paramètres suivants : la charge de catalyseur, la température et la concentration en oxygène dissous. Les résultats ont montré que la concentration optimale en TiO₂, pour l'IBP était de 1 g/L., pour DCF et NPX, il était de 0,1 g/L. La température n'a eu d'effet que pour la dégradation du NPX, le taux éliminé était de 99%, néanmoins, aucune différence n'a été remarquée pour le DCF et l'IBP dans la gamme des températures étudiées (20, 30 et 40°C). La concentration en oxygène dissous était un paramètre important pour augmenter la dégradation de NPX et IBP.

En 2008, Rizzo *et al.*, ont étudié la cinétique de dégradation et de minéralisation du diclofénac (DCF) par photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO₂ comme catalyseur en

suspension dans un réacteur agité, les concentrations initiales en DCF étudiées étaient dans une gamme allant de 5 à 80 mg.L⁻¹ et une concentration en TiO₂ de 0,2 à 1,6 g.L⁻¹. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique de pseudo-première-ordre a été appliqué pour les faibles concentrations initiales en polluant tandis qu'à de fortes concentrations initiales en DCF (40 et 80 mg.L⁻¹) et à une concentration en TiO₂ de 1,6 g.L⁻¹, le modèle cinétique de second ordre a été vérifié. Des essais de biodégradation en présence des algues suivantes : *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* et *Artemia salina* ont été effectués pour évaluer la détoxification potentielle de DCF. Les résultats ont montré que l'algue *Daphnia magna* est plus efficace pour la dégradation du DCF.

Qourzal *et al.*, (2008) ont montré que l'élimination du 2-naphtohol, par les procédés de photolyse et d'adsorption était faible ainsi que la combinaison des deux procédés (la photocatalyse), a conduit à la dégradation totale du 2-naphtohol au bout de 3 heures d'irradiation.

En 2008, Palominos *et al.*, ont étudié l'élimination de l'antibiotique fluméquine par deux procédés: l'adsorption et la photocatalyse hétérogène, dans un réacteur hélicoïdal avec utilisation du TiO₂ comme catalyseur en suspension en présence d'un rayonnement solaire. Le pourcentage d'élimination du fluméquine par adsorption a atteint 27%. Lors de la photodégradation de l'antibiotique, différents paramètres ont été étudiés tels que la concentration en catalyseur, le pH et le temps d'irradiation. Ces chercheurs ont trouvé qu'une meilleure dégradation a été obtenue pour un pH égal à 6 avec une concentration en catalyseur [TiO₂] de 0,5 g/L et le taux de dégradation a atteint 80% après 60 minutes d'irradiation. L'ajout de H₂O₂ n'avait aucune influence sur la dégradation. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été vérifié.

En 2009, Naddeo. *et al.*, ont étudié aussi la dégradation du diclofénac par deux procédés: l'ozonation et la sonolyse ainsi que la combinaison des deux procédés. Les trois systèmes se sont avérés efficaces après 40 minutes de traitement, l'ozonation conduit à 22% de minéralisation, et la sonolyse à 36% et la combinaison des deux procédés conduit à une minéralisation de 40%.

En 2009, Rizzo *et al.*, ont étudié la cinétique de dégradation et de minéralisation d'un mélange pharmaceutique complexe composé de: l'amoxicilline (10 mg/L), le carbamazépine (5 mg/L), le diclofénac (2,5 mg/L) en utilisant comme catalyseur le dioxyde de titane de type Degussa P25. Les mesures de la concentration ont été effectuées par spectrophotométrie UV-Visible. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été déterminé pour décrire le processus photocatalytique. Le pourcentage de carbone organique total (COT) des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques étudiés a été trouvé faible et le temps de demi-réaction obtenu était de 86,6 minutes, comparé à celui trouvé pour les mêmes produits pharmaceutiques dans l'eau distillée, ce temps se réduit à $t_{1/2} = 46,5$ minutes. Rizzo *et al.*, ont constaté que le traitement photocatalytique ne réduit pas complètement la toxicité sous les conditions opératoires étudiées ([TiO₂]₀=0,8 g/L, le temps d'irradiation était de 120 minutes).

En 2009, Laoufi *et al.* ont étudié la dégradation photocatalytique de la tylosine en utilisant comme catalyseur le dioxyde de titane Degussa P25 immobilisé. Le processus de dégradation et de réduction de la tylosine a été examiné, et l'activité est essentiellement dépendante de la couverture de la surface de catalyseur. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est respecté de manière satisfaisante. Ces résultats suggèrent la faisabilité d'un système photocatalytique sur l'élimination de l'antibiotique étudié.

En 2009, Elmolla *et al.* ont étudié la dégradation photocatalytique de trois antibiotiques (l'amoxicilline, l'ampicilline et le cloxacilline) dans un réacteur hélicoïdal en utilisant deux types de catalyseurs en suspension: l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde de titane TiO₂, sous une irradiation d'une puissance de 6 W, différents paramètres ont été étudiés: la concentration en catalyseur, le pH et le temps d'irradiation. Les résultats obtenus ont montré que ZnO en suspension était efficace pour la dégradation des antibiotiques, avec une concentration optimale de 0,5 g/L, l'utilisation d'une grande masse de ZnO n'augmentait pas le rendement du processus dans les conditions opératoires étudiées, et le meilleur taux de dégradation a été obtenu à pH=11.

En utilisant le dioxyde de titane TiO₂ et avec l'ajout de l'oxydant H₂O₂, il a été constaté que l'addition de l'oxydant H₂O₂ à pH libre (pH ~5) et [TiO₂]₀ = 1,0 g/L a permis d'avoir une dégradation totale des antibiotiques étudiés au bout de 30 minutes. La cinétique de dégradation des antibiotiques était de pseudo-premier ordre.

En 2010, Naddeo *et al.*, ont étudié la dégradation par ultrason (20 kHz) du diclofénac (DCF) dans l'eau, plusieurs paramètres ont été testés concernant leur effet tels que la puissance d'irradiation (25–100 W), la concentration du substrat (2,5–80 mg/L), le pH de la solution (3,5–11), la température de la solution et le type de barbotage du gaz (air, oxygène, argon), La vitesse de réaction a augmenté avec l'augmentation de concentration en DCF dans une gamme de (2,5–5) mg/L, mais elle restait constante dans la gamme (40–80) mg/L et les cinétiques obtenues étaient respectivement de pseudo-premier et zéro ordre.

En 2010, Lopez-Penalver *et al.* ont étudié la photodégradation de trois antibiotiques: la tétracycline (TC), la chlorotétracycline (CTC) et l'oxytétracycline (OTC) en solution aqueuse, en utilisant les procédés suivants: la photolyse et le procédé UV/H₂O₂. Ils ont constaté que pour tous les antibiotiques étudiés, une faible concentration en H₂O₂ augmentait l'efficacité de la photolyse de tétracycline, la vitesse de dégradation augmentait linéairement avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ dans l'intervalle de concentrations étudié.

En 2011, Pereira *et al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique de l'Oxytétracycline (OTC), utilisant le dioxyde de titane Degussa P25 en tant que catalyseur sous des radiations solaires, dans un réacteur tubulaire (échelle du pilote), équipé d'un collecteur solaire (CPCs) sous les conditions optimales. Ils ont fait varier la concentration de TiO₂ de 0,1 à 0,5 g/L pour un volume d'un litre, ainsi que le pH du mélange réactionnel. Les essais ont été effectués dans une enceinte solaire équipée d'une lampe Xe-OP d'une puissance de 1000 W. La décomposition et la minéralisation de l'antibiotique ont été suivies par HPLC avec un analyseur de carbone organique total. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une concentration initiale en TiO₂ de 0,5 g/L, un pH ajusté de 4,4 ; la dose émise en énergie après 40 minutes d'irradiation était de 7,5 kJ/L pour une concentration de 0,5 g/L en TiO₂ avec un taux d'abattement de 100%, en outre le TOC obtenu était inférieur à 90% après 180 minutes d'irradiations et avec une dose d'UV de 38,3 kJ/L.

En 2011, Doorslaer *et al.*, ont procédé à l'étude de la photolyse UVA (485 μw cm⁻²) et UVC (389 μw cm⁻²) ainsi que la photocatalyse hétérogène (utilisant le TiO₂-P25 comme semi conducteur) de deux antibiotiques de la famille des fluoroquinones (FQ): ciprofloxacine (CIP) et moxifloxacine (MOX). Les expériences ont été effectuées dans un réacteur discontinu fermé, à double paroi à une température constante de 25°C. Le pH a un effet important sur la cinétique de dégradation des FQs pour les deux gammes de longueur d'ondes étudiées. Les constantes apparentes de premier ordre sont très faibles pour la

photolyse (UVA) pour les FQs dans toute la gamme de pH étudiée ($k_{1,CIP} \leq 0,015 \text{ min}^{-1}$, $k_{1,MOX} \leq 0,006 \text{ min}^{-1}$ à $3 < \text{pH} < 10$), néanmoins les meilleurs résultats ont été obtenus par le procédé photolytique UVC avec le pH=7 et 10, où les constantes apparentes étaient très élevées pour le CIP ($k_{1,CIP} = 0,072 \text{ min}^{-1}$) et MOX ($k_{1,MOX} = 0,058 \text{ min}^{-1}$), respectivement. Doorslaer *et al.*, ont montré que l'oxydation des antibiotiques est meilleure avec la photocatalyse hétérogène pour un pH =7 en présence de TiO_2 (0,5 g/L) comme catalyseur ($k_{1,CIP,UVA} = 0,137 \text{ min}^{-1}$, $k_{1,CIP,UVC} = 0,163 \text{ min}^{-1}$, $k_{1,MOX,UVA} = 0,227 \text{ min}^{-1}$, $k_{1,MOX,UVC} = 0,236 \text{ min}^{-1}$). Ils ont constaté qu'il existait une différence entre la cinétique de réaction de la photolyse et celle de la photocatalyse et la dépendance du pH observé indiquait que les réactions de surface de TiO_2 jouaient un rôle important lors de la dégradation photocatalytique.

La littérature a confirmé la capacité du procédé TiO_2/UV à minéraliser un grand nombre de composés organiques dissous ou dispersés dans l'eau.

L'étude bibliographique a mis en évidence la présence des médicaments dans l'environnement et en particulier dans les eaux naturelles et leur impact sur l'écosystème terrestre, aquatique et l'être humain. D'après cette étude nous avons constaté que les antibiotiques sont des polluants assez nocifs, leur accumulation dans l'environnement et dans l'alimentation provoque une résistance aux antibiotiques, rendant les maladies humaines et animales plus difficiles à guérir. Le problème des résidus pharmaceutiques inquiète les chercheurs de part le monde. Personne ne connaît précisément les effets à moyen et long terme que peut engendrer un contact prolongé avec ces substances.

Il est donc, impérativement nécessaire d'approfondir les recherches pour la détection et la surveillance de ces produits dans l'environnement et d'utiliser des procédés efficaces afin de les éliminer.

Une technique de traitement adaptée aux médicaments doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés d'oxydation avancés répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants pharmaceutiques, ces radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants grâce à leur pouvoir oxydants très élevé, à leur réactivité extrême, et à leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction).

Le traitement photocatalytique s'inscrit comme la plus récente des méthodes de dépollution (POAs), c'est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane qui est le plus utilisé car il présente une très bonne stabilité, n'est pas toxique et peu coûteux, (procédé de type TiO_2/UV) qui absorbe à une longueur d'onde inférieure à 385 nm, et des lampes à rayonnement UV qui émettent à une longueur d'onde inférieure à 400 nm.

Les rayons ultraviolets réagissent avec le photocatalyseur afin de former des radicaux hydroxyles qui détruisent rapidement les liaisons chimiques des contaminants, la cinétique de cette réaction est plus rapide que la cinétique d'une réaction d'oxydation traditionnelle utilisant des oxydants tels que l'oxygène ou l'ozone.

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE

II.1. Dispositif expérimental

Dans le but d'étudier la dégradation photocatalytique des polluants organiques et d'optimiser les conditions opératoires permettant d'avoir une minéralisation complète de l'eau contaminée, un montage fonctionnant en circuit fermé a été utilisé. Ce dispositif est constitué principalement d'un réacteur photochimique, d'une source lumineuse, d'un réservoir contenant le mélange réactionnel et d'une pompe péristaltique assurant la circulation du fluide du réservoir vers le réacteur. Les principaux éléments du dispositif expérimental sont représentés sur la figure II.1.

a) Réacteur

Il est constitué d'une cuve en verre de forme parallélépipédique de dimensions $(50 \times 5 \times 5)$ cm³ au fond de laquelle est placée la plaque catalytique (la longueur du réacteur est choisie selon la longueur de la lampe). Le mélange réactionnel traverse la cuve à travers deux orifices d'un diamètre de 1 cm placés de part et d'autre de la cuve. Ces orifices sont situés à une hauteur de 3,4 mm du fond de la cuve afin de permettre la circulation continue en surface de la solution à traiter. Cette solution est irradiée par une lampe UV. Le réacteur est recouvert par un tissu noir afin d'éviter les radiations solaires.

b) Réservoir

Il est constitué d'un ballon ayant une capacité de 250 mL comportant deux ouvertures dont l'une est reliée à l'entrée et l'autre à la sortie du réacteur. Le ballon est muni d'un barreau magnétique permettant l'agitation et l'homogénéisation de la solution. L'eau à traiter est aspirée à l'aide d'une pompe péristaltique de type Watson Marlowe 313s, dont l'entrée est reliée à la sortie du réservoir. Cette eau est refoulée dans le réacteur et s'écoule en film mince sur le catalyseur supporté. Sous l'effet de la pesanteur cette eau passe de la sortie du réacteur à l'entrée du réservoir. Le débit d'eau est fixé à l'aide d'une vanne à pointeau après avoir procédé à l'étalonnage de la pompe (annexe-1).

c) Source lumineuse

La source lumineuse est constituée d'un tube fluorescent à moyenne pression de vapeur de mercure en quartz de marque Phillips TLD 18 Watt/08 qui émet à une longueur d'onde maximale de 365 nm. Elle est montée sur un support orienté de manière à être parallèle au réacteur et par conséquent à la plaque en verre supportant le catalyseur. Un circuit électrique permet d'alimenter la lampe UV.

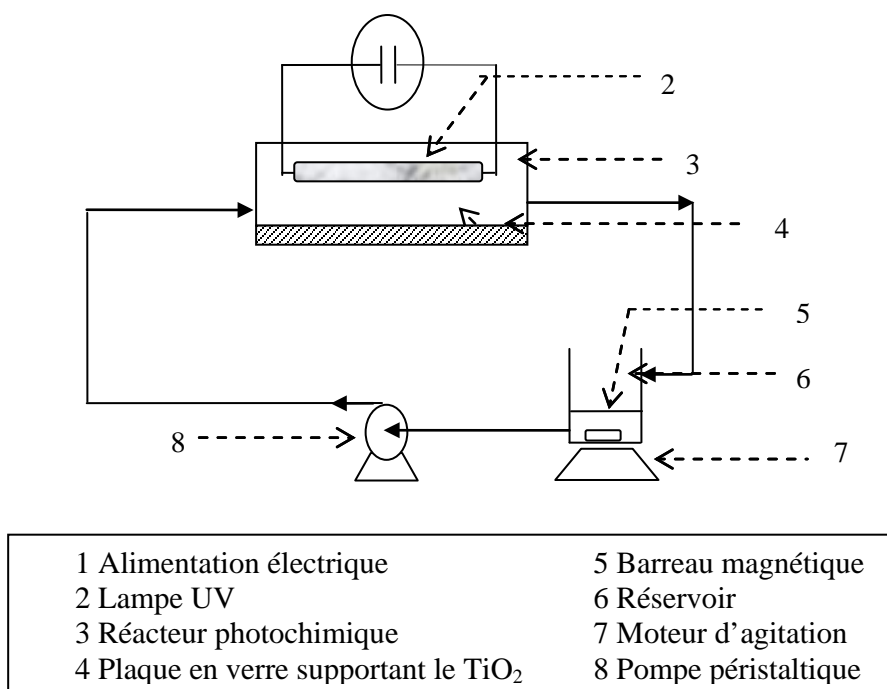


Figure.II.1. Dispositif expérimental.

II.2. Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé est le dioxyde de titane TiO₂ commercialisé par la société Degussa sous le nom P25. La poudre de TiO₂ est constituée d'un mélange de 80% d'anatase et de 20% de rutile, elle est pratiquement insoluble dans l'eau, sa surface spécifique est de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le dioxyde de titane TiO₂ a été choisi pour sa grande efficacité dans les processus de photodégradation. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau.II.1 (Tahiri *et al.*, 1996; Jacobs *et al.*, 1999; Klar *et al.*, 1999).

Tableau.II.1. Propriétés physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25.

État physique	Poudre blanche
Composition massique (%)	80 anatase, 20 rutilés
Masse volumique (g.cm ⁻³)	3,8
Taille des particules (nm)	30
Porosité	Non poreux
pH en solution aqueuse à charge zéro	5,5-6,5
Composition massique (%):	
SiO ₂	<0,2
Al ₂ O ₃	<0,3
TiO ₂	>97
HCl	<0,3
Perte par calcination (à 1000°C)	<2

Le photocatalyseur est déposé sur un support selon un protocole bien défini. Le support utilisé lors de cette étude est le verre ordinaire du fait de la compatibilité existant entre la silice et le dioxyde de titane. La configuration est celle de simples plaques planes s'adaptant dans le dispositif expérimental. La composition de ce verre est regroupée dans le tableau.II.2 (Dorion, 1996).

Tableau.II.2. Composition du verre ordinaire.

Composants	Symbole chimique	% en masse
Silice	SiO ₂	69
Anhydride borique	B ₂ O ₃	1
Oxyde de potassium	K ₂ O	3
Alumine	Al ₂ O ₃	4
Oxyde de sodium	Na ₂ O	13
Oxyde de baryum	BaO	2
Oxyde de calcium	CaO	5
Oxyde de magnésium	MgO	3

II.3. Réactifs et produits utilisés

Les molécules modèles utilisées lors de cette étude, sont des antibiotiques utilisés dans le domaine vétérinaire de la classe macrolide. Les propriétés physiques des polluants étudiés sont illustrées sur le tableau II.3.

Tableau.II.3. Les propriétés physiques des polluants étudiés.

Polluant	Tylosine	Spiramycine
Formule brute	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	C ₄₃ H ₇₄ N ₂ O ₁₄
Masse molaire (g/mole)	916,1	843,07
Solubilité dans l'eau (g/L) à 25°C	5	Très peu soluble dans l'eau

Les différentes solutions étudiées ont été préparées avec de l'eau bidistillée, le pH de la solution a été ajusté par addition de solutions d'acide sulfurique (H₂SO₄ 0,1N) ou de soude (NaOH 0,1N). Tous les produits chimiques ont été utilisés sans aucun prétraitement.

II.4. Méthodes de mesure et d'analyse

a) Concentration des polluants

L'évolution de la concentration des polluants en fonction du temps a été déterminée par la mesure de la densité optique des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, modèle lambda 25 à double faisceau de type Perkin Elmer couplé au logiciel d'acquisition UVWINLAB. La gamme de longueurs d'ondes du spectrophotomètre varie entre 200 et 1100

nm. Pour l'analyse des concentrations résiduelles des différents polluants, nous avons procédé à un défilement des longueurs d'ondes entre 200 nm et 300 nm.

L'absorbance du polluant est déterminée à son maximum d'absorption. Cette longueur d'onde est de $\lambda_{\max} = 290,29$ nm pour la tylosine et $\lambda_{\max} = 231,69$ nm pour la spiramycine, figure II.2 et 3. Les courbes d'étalonnage représentant la densité optique de la solution en fonction de la concentration en polluant sont données en annexe-2.

b) Mesure du débit et du pH

Le débit de recirculation a été fixé après étalonnage de la pompe péristaltique. La courbe d'étalonnage est donnée en annexe-1. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Inolab multilevel 1 équipé d'une électrode combinée de marque WTW et ajusté à l'aide des solutions acides ou basiques: H_2SO_4 (0,1N) ou NaOH (0,1N).

II.5. Mode opératoire

Dans le but de réaliser les expériences dans les meilleures conditions et d'avoir des résultats fiables, sachant que la tylosine et la spiramycine sont peu solubles, la solution a été préalablement préparée avec de l'eau bidistillée. La solution de polluant est préparée dans une fiole jaugée de 500 mL à une concentration bien déterminée (10 ppm), elle est ensuite mise sous agitation magnétique pendant une heure.

Un volume de 250 mL de cette solution est prélevé et versé dans le réservoir, la solution est mise en circulation en circuit fermé, la lampe UV est allumée à $t=0$ et des échantillons d'un volume de 3 mL sont prélevés à des intervalles de temps réguliers de 30 minutes pendant 2 heures, au delà des 2 heures des prélèvements sont effectués chaque heure. Les échantillons sont immédiatement analysés par spectrophotométrie UV puis reversés dans le réservoir (les cellules utilisées sont en quartz). Les figures (II.2) et (II.3) représentent les spectres d'absorptions de la tylosine et de la spiramycine individuelles et la figure (II.4) représente le spectre d'absorption des deux antibiotiques lorsqu'ils sont mélangés.

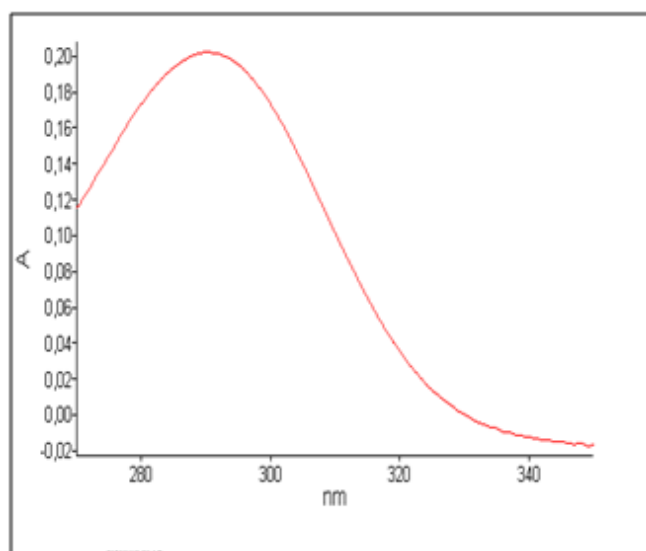


Figure.II.2. Spectre d'absorption de la tylosine.

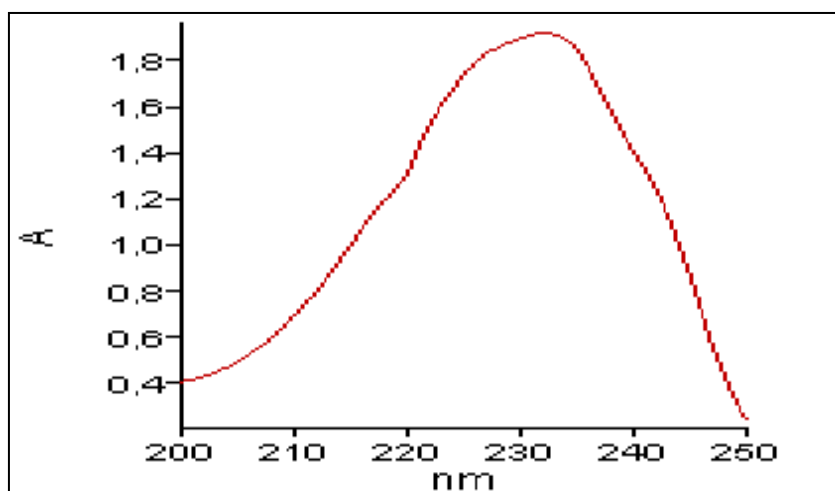


Figure.II.3. Spectre d'absorption de la spiramycine.

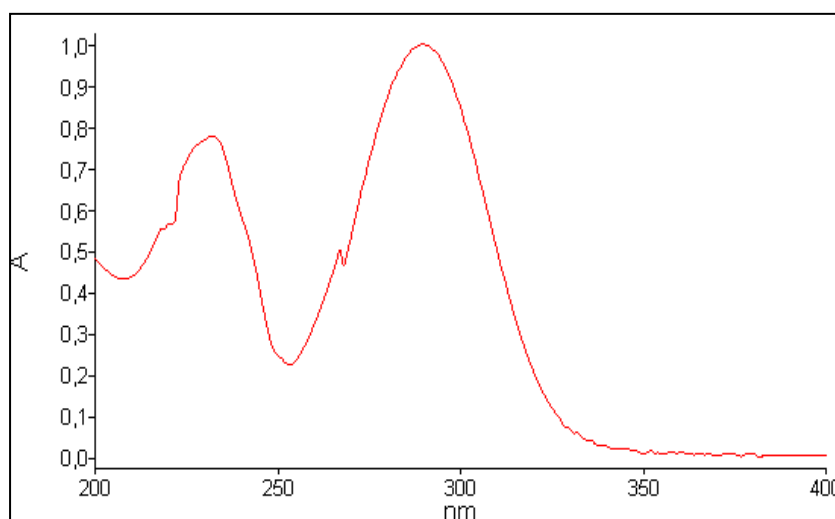


Figure.II.4. Spectre d'absorption de la tylosine et de la spiramycine dans le mélange réactionnel.

CHAPITRE III
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET
DISCUSSION

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Le travail porte sur la dégradation photocatalytique d'un antibiotique de la famille macrolide (tylosine) dans un réacteur à lit fixe. La première étape est consacrée à la caractérisation de l'écoulement au sein du réacteur en mesurant la distribution des temps de séjour DTS pour quatre débits.

Parmi les différents procédés d'oxydation avancés (POAs), la photocatalyse hétérogène s'inscrit comme une technique prometteuse pour le traitement des eaux, car elle conduit à la minéralisation totale des contaminants organiques. L'objectif de ce travail est l'étude de la dégradation d'un antibiotique à usage vétérinaire (tylosine) en solution aqueuse, dans un réacteur à lit fixe sous irradiations ultraviolettes en présence d'un semi-conducteur immobilisé : le dioxyde de titane (TiO_2). L'influence de certains paramètres opératoires sur l'élimination du polluant a été étudiée: le débit de recirculation de la solution, la concentration initiale en polluant, le pH de la solution (ajusté et non ajusté), la position de la lampe par rapport à la plaque catalytique, l'effet des acides tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide acétique (CH_3COOH) ainsi que l'effet des accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Le tableau III.1 regroupe les conditions opératoires des différents paramètres étudiés.

Tableau.III.1. Conditions opératoires des différents essais de l'étude paramétrique.

	Débit de recirculation ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Concentration initiale en polluant $10^{+3}(\text{mM})$	Position de la lampe (cm)	Volume réactionnel (mL)	pH
Photodégradation de la tylosine	63,2 à 442,4	4,4 à 109,2	5,5 à 19	200 à 350	3 à 11
Effet des acides	347,6	10,9	5,5	250	3
Effet des oxydants	347,6	10,9	5,5	250	libre

Vu que les rejets industriels contiennent un mélange complexe de plusieurs composés chimiques, il est important d'étudier les interactions des différentes espèces polluantes afin de prévoir le type de traitement le plus approprié et l'ordre d'élimination de chacune d'elles. A cet effet, nous nous sommes intéressés à l'élimination de la tylosine en présence d'un second polluant, la spiramycine par deux procédés: l'adsorption (procédé classique) et la photocatalyse (POA).

Le tableau III.2 regroupe les concentrations de la solution en tylosine et en spiramycine lors de l'adsorption et de la co-adsorption.

Tableau.III.2. Concentrations initiales de la tylosine et la spiramycine lors de l'adsorption et de la co-adsorption.

	$C_{0\text{tylosine}} \times 10^3 \text{ (mM)}$	$C_{0\text{spiramycine}} \times 10^3 \text{ (mM)}$
Adsorption de la tylosine seule	10,9	--
Adsorption de la spiramycine seule	---	10,9
Co-adsorption (tylosine et spiramycine)	4,4 et 10,9	4,4 et 10,9

Le tableau III.3 rassemble les rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine.

Tableau.III.3. Les rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine.

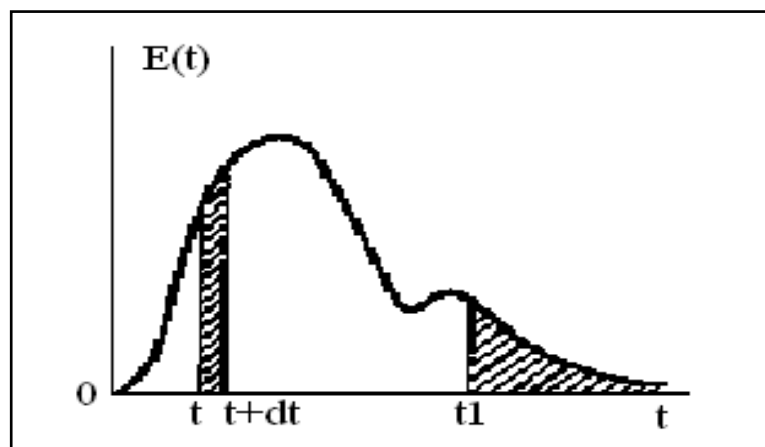
	Faibles concentrations ($C_0=10^{-5}$ mole/L)	Fortes concentrations ($C_0=10^{-4}$ mole/L)
$R=C_{0\text{tyl}}/C_{0\text{spi}}$	1/5; 1/2; 1; 3/2; 2; 5	1/4; 1/2; 1; 3/2; 2

III.1. Etude hydrodynamique

La caractérisation du réacteur se fait par la méthode de distribution des temps de séjour DTS. La connaissance de la fonction de distribution des temps de séjour noté $E(t)$ constitue un outil de diagnostic très précieux qui permet de rendre compte du fonctionnement hydrodynamique global du réacteur. Il existe plusieurs fonctions de la DTS (Villiermaux, 1993).

III.1.1. Distribution des temps de séjour

Dans un réacteur réel, les molécules qui pénètrent à un instant donné, ne sortent pas toutes ensemble. Il existe une distribution des temps de séjour t_s , cette distribution est notée $E(t_s)$, et définie comme étant la fraction du débit de sortie du fluide ayant séjourné dans le système pendant un temps compris entre t et $t+dt$, (Levenspiel, 1972).

**Figure.III.1.** Distribution des temps de séjour (DTS) (Villiermaux, 1993).

La figure III.1 représente la fonction de distribution d'âge externe $E(t)$ qui dépend de l'hydrodynamique de l'écoulement et de la géométrie du réacteur. Elle a donc une influence sur les performances chimiques (sélectivité, rendement,... etc) des réacteurs.

a) Principe de détermination de la distribution des temps de séjours

Le principe général consiste à injecter dans le système dynamique étudié un traceur dont on détecte la présence et de mesurer la concentration au cours du temps. Il est donc bien évident que le choix du traceur est crucial et doit respecter les contraintes essentielles suivantes: le traceur doit être utilisable en petite quantité, mesurable en continu, très soluble dans le milieu et facilement détectable. Il doit, en outre, rester stable à la température d'utilisation, non réactif, non volatil, non polluant à l'environnement dans lequel il est utilisé et au phénomène étudié, en outre, il ne doit pas subir d'interactions avec le milieu.

En plus des hypothèses d'un écoulement en régime permanent et stable, cette méthode nécessite que les conditions suivantes soient vérifiées:

- une entrée et une sortie;
- pas de diffusion de mélange en retour dans les sections d'entrée et de sortie;
- fluide incompressible.

b) Mesure de la distribution des temps de séjours (DTS) par conductimétrie

Les mesures de la DTS par conductimétrie sont basées sur l'utilisation d'un traceur dont la concentration peut être déduite d'une mesure de conductivité du milieu. Ces variations de conductivité peuvent être provoquées par la présence d'un électrolyte minéral (KCl, NaCl, LiCl,...). La technique consiste à réaliser une perturbation de concentration sur les molécules du traceur à l'entrée du système et à suivre les variations de la concentration en sortie.

L'introduction d'un traceur risque de modifier le régime d'écoulement en raison des problèmes physiques liés aux différences de températures, de densité, de viscosité et de diffusivité entre la solution de traceur et le flux étudié. Afin de s'affranchir de cet inconvénient, il est plus judicieux de diluer la solution d'injection dans l'eau alimentant le réacteur.

L'utilisation de cette méthode présente quelques avantages:

- la méthode est simple, rapide et facile à appliquer;
- la réponse peut être présentée sous forme de numérisation des signaux analogiques.

Les performances du réacteur sont mises en évidence en comparant le temps de séjour \bar{t}_s au temps de passage τ :

- Si $\bar{t}_s < \tau$: existence d'un volume mort ou stagnant;
- Si $\bar{t}_s > \tau$: existence d'un court circuit;
- Si $\bar{t}_s = \tau$: réacteur de type piston.

c) Méthodes d'injections

En général, deux types d'injections sont utilisés, (Faure *et al.*, 2008; Fogler, 1992)

1. Injection échelon: l'entrée passe brusquement de la concentration nulle à la concentration C_0 , on mesure en sortie la concentration $C_s(t)$. La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et peut être divisée par la concentration initiale C_0 (en général connue).

2. injection impulsion: cette méthode consiste à injecter une quantité donnée de traceur à l'entrée du système. Le temps d'injection ne doit pas dépasser de 1 à 2% du temps de passage dans l'appareil et le débit de traceur ne doit pas dépasser de 2 à 5% du débit entrant dans le système.

Dans le cas d'une injection de type impulsion dans un réacteur, le relevé expérimental de la courbe de concentration $C(t)$ permet d'établir la courbe DTS où la fonction $E(t)$ est définie par:

$$E(t)dt = \frac{QC(t)dt}{\int_0^{\infty} QC(t)dt} = \frac{C(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{III.1})$$

Où Q est le débit volumique de la solution contenant le traceur.

Elle est caractérisée par:

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (\text{III.2})$$

$\int_{t_1}^{\infty} E(t)dt$ représente la fraction de fluide ayant séjourné plus longtemps que t_1 dans le réacteur.

III.1.2. Distribution cumulative des temps de séjour

Elle représente la fraction volumique du débit de sortie du fluide ayant séjournée dans le réacteur pendant un temps inférieur à t . La fonction de distribution des temps de séjour cumulée $F(t)$ (figure.III.2) est exprimée par la relation (Kayode Coker, 2001):

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt = \frac{\int_0^t C(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{III.3})$$

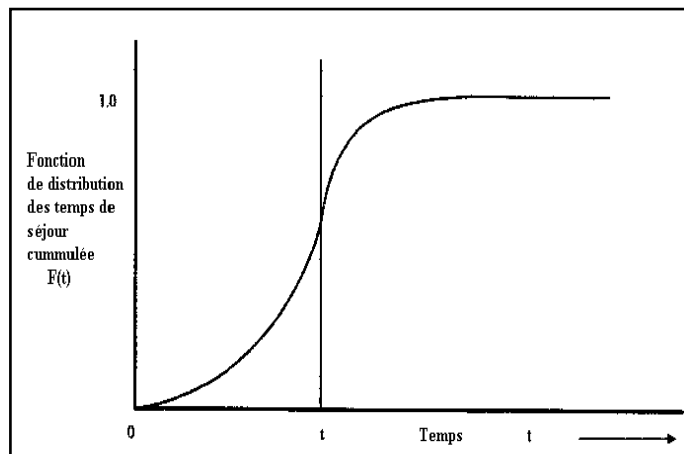


Figure.III.2. Distribution cumulative des temps de séjour $F(t)$.

La distribution des âges externe cumulative est non négative, monotone et non décroissante comme le montre la figure III.2.

III.1.3. Distribution des âges internes

La fonction de distribution des âges internes $I(t)$ est telle que $I(t)dt$ est la fraction de volume interne contenant des molécules d'âge compris entre t et $t+dt$. $I(t)$ (figure.III.3) est définie comme (Villermux, 1993; Kayode Coker, 2001):

La fonction $I(t)$ est définie par cette expression:

$$I(t) = \frac{1}{\tau} \left[1 - \int_0^t E(t) dt \right] \quad (\text{III.4})$$

$$I(t) \text{ a les mêmes propriétés que } E(t): \int_0^{\infty} I(t) dt = 1 \quad (\text{III.5})$$

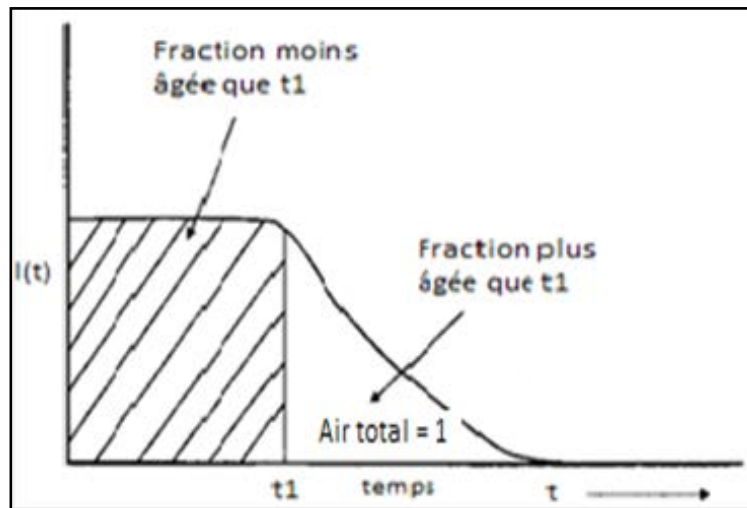


Figure.III.3. Distribution des âges internes (Kayode Coker, 2001).

III.1.4. Fonction Intensité

La fonction intensité $\Lambda(t)$ représente la fraction de population d'âge t qui sortira dans l'intervalle de temps t et $t+dt$ immédiatement. Elle est définie par:

$$\Lambda(t) = \frac{1}{\tau} \frac{E(t)}{I(t)} \quad (\text{III.6})$$

Où τ est le temps de passage défini par la relation:

$$\tau = \frac{V_R}{Q} \quad (\text{III.7})$$

Les formules utilisées pour déterminer le temps de séjour et la variance sont définies comme suit:

$$\text{Le temps de séjour moyen} \quad \bar{t}_s = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (\text{III.8})$$

$$\text{La variance} \quad \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_s)^2 E(t)dt \quad (\text{III.9})$$

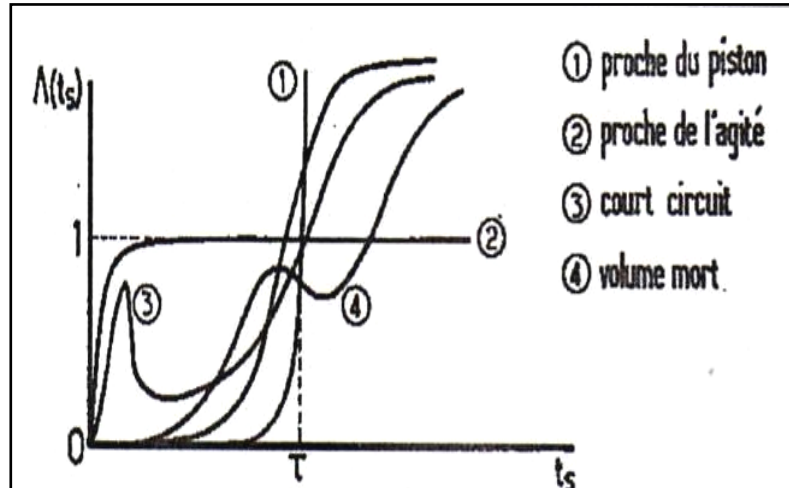


Figure.III.4. Allure de la fonction intensité $\Lambda(t)$ (Namkoong *et al.*, 2002).

La fonction intensité $\Lambda(t)$ comme le montre la figure III.4 permet de détecter les dysfonctionnements du réacteur, lorsque les phénomènes de court circuit et de volume mort sont visibles, elle ne présente plus une croissance monotone.

III.1.5. Interprétation hydrodynamique des mesures de DTS

Les mesures de DTS constituent un outil de diagnostic très précieux qui donne accès à des paramètres difficiles à mesurer permettant ainsi de détecter les anomalies de fonctionnement.

- Le court-circuit Q_c est révélé par des pics étroits souvent non reproductibles en début de courbe. Le pourcentage en court circuit est donné par la relation suivante (Kayode Coker, 2001):

$$\frac{Q_c}{Q} = 1 - \frac{\tau}{t_s} \quad (\text{III.10})$$

Le volume mort stagnant est révélé par une longue trainée de $C(t)$ quand il y a un lent échange de fluide entre le volume accessible V_a et le volume stagnant. Le volume accessible au fluide est calculé à partir du temps de séjour moyen en utilisant:

$$V_a = Q \cdot \bar{t}_s. \quad (\text{III.11})$$

Le pourcentage de volume mort est donné par la relation:

$$\frac{Q_m}{Q\tau} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau} \quad (\text{III.12})$$

III.1.6. Détermination du régime d'écoulement

Afin de déterminer le régime d'écoulement de la solution au sein du réacteur étudié, nous avons calculé le nombre de Reynolds, qui est défini comme suit:

$$Re = \frac{\rho U d_H}{\mu} \quad (\text{III.13})$$

ρ : masse volumique de la solution (kg/m^3) ;

U : vitesse de l'écoulement (m/sec) ;

μ : viscosité de la solution (PI) ;

d_H : diamètre hydraulique (m); pour le réacteur étudié, il est égale à:

$$d_H = 4 \frac{A}{P} = 4 \frac{(l \cdot e)}{2(l+e)} \quad (\text{III.14})$$

A : aire de la section de passage ; P : périmètre mouillé ;

l : largeur du réacteur (cm) ; e : épaisseur de l'écoulement (cm).

Le tableau III.4 rassemble les valeurs de la vitesse de l'écoulement, le diamètre hydraulique et le nombre de Reynolds calculés pour les différents débits étudiés.

Tableau.III.4. Tableau récapitulatif des valeurs U , d_H et Re .

Q (mL/min)	e (cm)	d_H (cm)	$U \times 10^3$ (m/sec)	Re
63,2	0,40	0,74	5,3	39,01
158,0	0,45	0,83	11,7	96,64
347,6	0,60	1,07	19,3	206,91
442,4	0,9	1,53	24,6	250,00

Selon le nombre de Reynolds obtenu, le régime d'écoulement dans le réacteur à lit fixe pour les quatre débits étudiés est laminaire ($Re < 2300$), d'où l'inexistence de remous turbulents.

III.1.7. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour

Afin de suivre l'évolution de la DTS, pour différents débits volumique étudiés, une masse d'un traceur représenté par l'électrolyte (KCl, 0,1N) est introduite à l'entrée du réacteur à raison d'un mL par une injection impulsion, en détectant la concentration du traceur à la sortie toutes les 5 secondes. La conductivité a été mesurée à la sortie du réacteur à l'aide d'un conductimètre de type WTW, série Inolab® Cond 720, avec une sonde de type Tetra® Cond325/pt. Les résultats obtenus se présentent sous forme de courbes de conductivité en fonction du temps. Pour cette étude nous avons choisi quatre débits différents: 63,2; 158; 347,6 et 442,4 mL.min⁻¹, pour chaque débit nous avons

effectué deux essais. Le suivi de la concentration du traceur à la sortie du réacteur au cours de temps, pour différents débits étudiés, a conduit aux courbes illustrées sur la figure III.5.

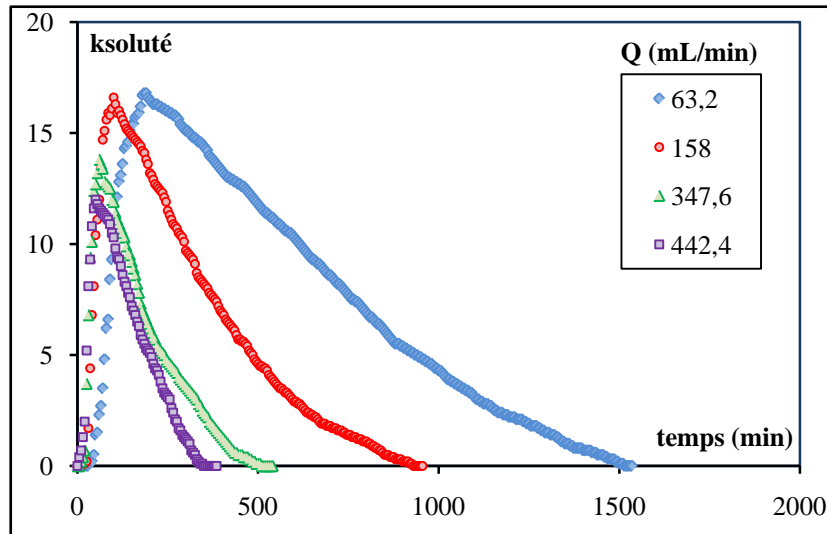


Figure.III.5. Evolution temporelle de la conductivité du traceur à différents débits.

D'après la figure III.5, représentant la conductivité du traceur en fonction du temps, les courbes d'allure gaussienne non symétrique nous informent sur la restitution du traceur au cours de l'écoulement. En effet, toutes les courbes obtenues représentent un maximum de concentration, puis une décroissance continue. De plus, l'asymétrie des courbes peut s'expliquer par une mauvaise distribution de l'écoulement dans le réacteur. Aussi, nous remarquons que la restitution du traceur dépend fortement des débits étudiés.

En outre, nous constatons que, particulièrement pour les faibles débits, les courbes présentent une traînée importante, qui est d'autant plus grande que le débit est faible. Le réacteur présenterait des zones stagnantes (volumes morts). Par contre, aucun pic caractéristique d'un court circuit n'est observé sur les courbes de percée.

Les formules utilisées pour le calcul des paramètres de la DTS sont définies comme suit:

a) Temps de séjour moyen:

$$\bar{t}_s = \frac{\sum t C(t)}{\sum C(t)} \quad (\text{III.15})$$

b) Variance:

$$\sigma^2 = \frac{\sum t^2 C(t)}{\sum C(t)} - \bar{t}_s^2 \quad (\text{III.16})$$

c) Volume de réacteur:

$$V_R = (l.e).L \quad (\text{III.17})$$

d) Volume mort:

$$V_m = V_R - V_A \quad (\text{III.18})$$

Le tableau III.5 rassemble les différents résultats calculés: le temps de séjour, le temps de passage et la variance pour les différents débits considérés.

Tableau.III.5. Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS.

$Q.(\text{mL}.\text{min}^{-1})$	τ (min)	\bar{t}_s (min)	$\sigma^2(\text{min})^2$	$\%Q_m$
63,2	19,78	10,11	35,93	48,88
158,0	7,91	4,47	9,54	40,06
347,6	3,59	2,68	2,81	25,56
442,4	2,83	2,09	1,41	26,15

Selon le tableau III.5, le temps de séjour moyen diminue considérablement lorsque le débit augmente. Plus le débit est élevé, plus les vitesses d'écoulement à l'entrée et à la sortie du réacteur sont élevées d'où des temps de séjour plus faibles. Les valeurs de la variance sont moyennes à très grandes, en d'autre terme la restitution du traceur est plus uniforme quand le débit est élevé.

En comparant les valeurs du temps de séjour moyen avec le temps de passage dans le réacteur, pour différents débits, nous remarquons que pour les débits étudiés, le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage. Pour les deux débits : 63,2 et 158 mL/min, en se référant aux courbes de la figure III.5, nous constatons qu'il existe une forte trainée qui met en évidence l'existence d'une forte fraction en volume mort. Néanmoins, lorsque le débit de recirculation de la solution augmente (347,6 et 442,4 mL/min), les deux temps (de séjour et de passage) se rapprochent, nous remarquons une légère différence entre eux, ainsi que le pourcentage du volume mort diminue.

III.1.8. Détermination des fonctions de la DTS

A partir de l'évolution temporelle de la conductivité du traceur obtenue expérimentalement, nous avons représenté les différentes fonctions: la fonction cumulative $F(\theta)$, la fonction de distribution des temps de séjour $E(\theta)$ et la fonction de distribution des âges internes $I(\theta)$ en fonction du temps réduit θ .

La forme adimensionnelle de la fonction $E(t)$, notée $E(\theta)$, est obtenue en introduisant le temps réduit θ :

$$\theta = \frac{t}{t_s} \quad (\text{III.19})$$

$$E(t) = t_s E(\theta) \quad (\text{III.20})$$

La fonction cumulée de distribution des temps de séjours adimensionnelle $F(\theta)$ est calculée par:

$$F(\theta) = \sum_0^{\theta} E_i(\theta) \quad (\text{III.21})$$

La fonction de distribution d'âge interne $I(\theta)$ est obtenue par la relation:

$$I(\theta) = 1 - F(\theta) \quad (\text{III.22})$$

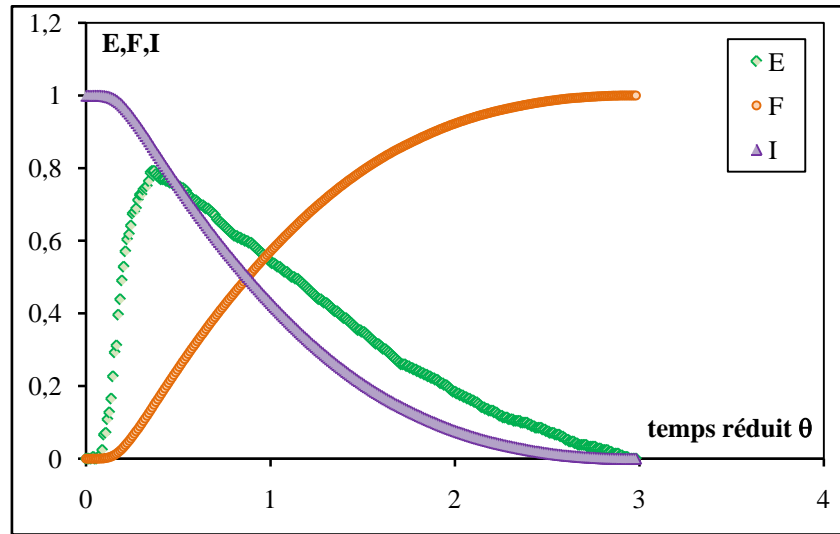


Figure.III.6. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q = 63,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

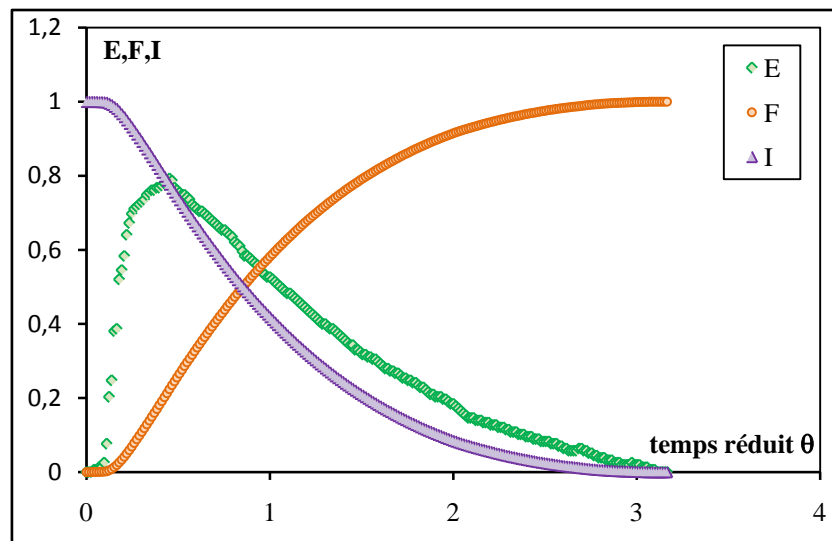


Figure.III.7. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q = 158 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

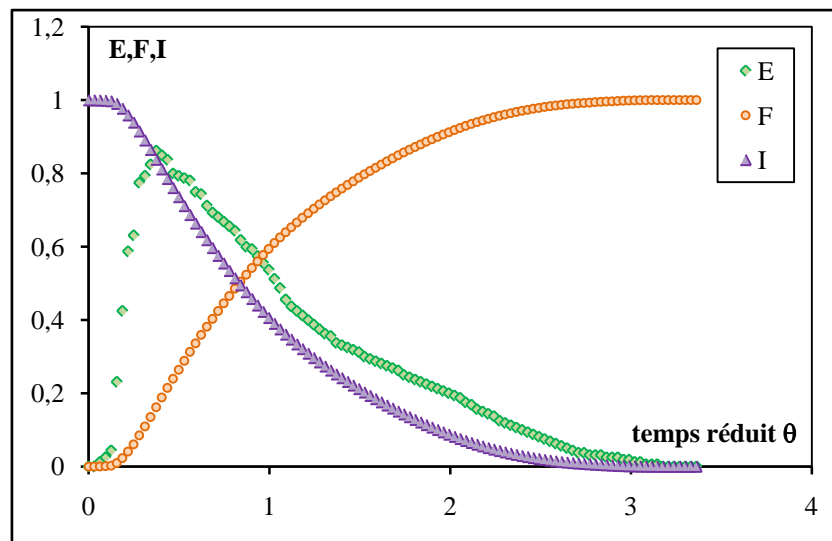


Figure.III.8. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q=347,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

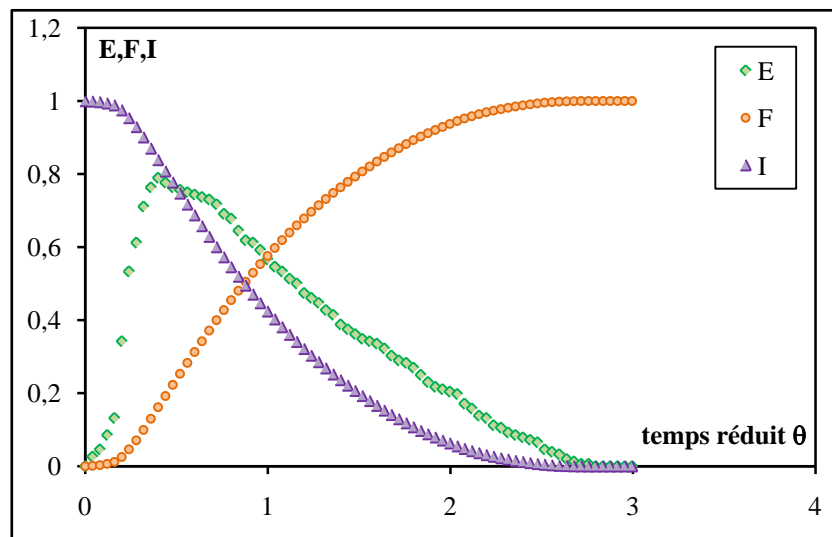


Figure.III.9. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q=442,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

La fonction de distribution des temps de séjour permet de visualiser le disfonctionnement du réacteur, car les réacteurs réels dévient plus au moins de l'idéalité. Ainsi, dans le cas du réacteur étudié, nous constatons que la distribution des temps de séjour est asymétrique.

Les figures III.10 à 13, représentent l'évolution de l'intensité en fonction du temps réduit pour les différents débits étudiés. La fonction intensité est déterminée par:

$$\Lambda(\theta) = \frac{E(\theta)}{I(\theta)} \quad (\text{III.23})$$

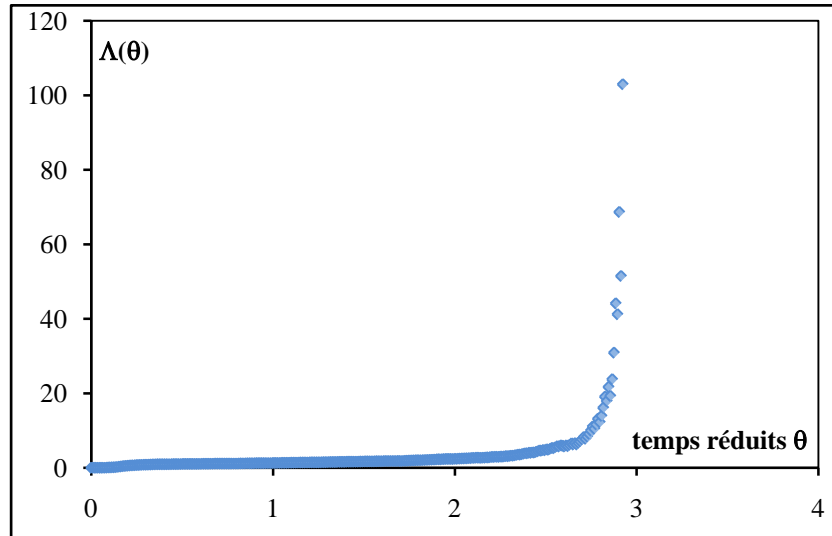


Figure.III.10. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ ($Q= 63,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

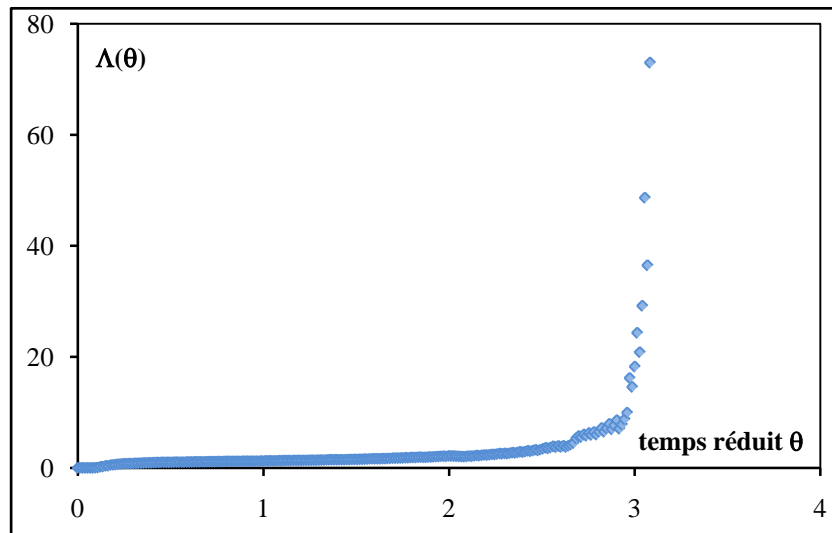


Figure.III.11. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ ($Q= 158 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

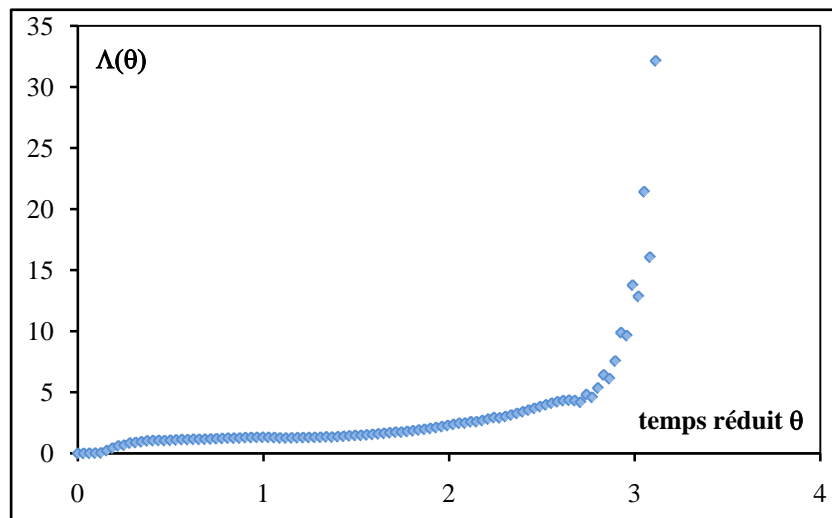


Figure.III.12. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ ($Q= 347,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

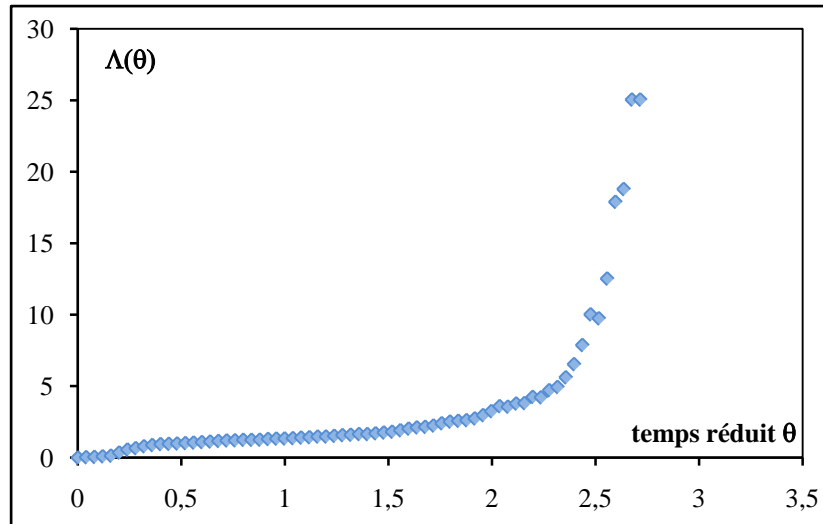


Figure.III.13. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ ($Q=442,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

La comparaison entre les courbes de l'intensité obtenues expérimentalement et celle de la littérature (Namkoong *et al.*, 2002) montre que le réacteur a un comportement proche de l'écoulement piston avec l'existence d'un volume mort.

III.1.9. Modélisation de l'écoulement

Les modèles d'écoulement dans un réacteur réel peuvent changer considérablement. La détermination du nombre de Péclet (P_e) et le coefficient de dispersion axiale D_a permettent de caractériser l'écoulement. A partir du tracé des courbes expérimentales de la DTS et le calcul du nombre adimensionnel de Péclet P_e , nous déterminons le modèle hydrodynamique simple représentant au mieux le réacteur étudié.

Le nombre de Péclet est défini comme suit:

$$P_e = \frac{UL}{D_a} \quad (\text{III.24})$$

Avec: $U = \frac{Q}{S}$; $S = l.e$

Où L : longueur du réacteur (cm); D_a : le coefficient de dispersion axiale (m^2/sec).

Le nombre de Péclet peut être déterminé par cette équation :

$$\frac{\sigma^2}{t_s^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{8}{P_e^2} \quad (\text{III.25})$$

Le coefficient de dispersion axiale D_a

$$D_a = \frac{QL}{SP_e} \quad (\text{III.26})$$

Le tableau III.6 rassemble les valeurs des constantes: P_e , D_a calculées pour les différents débits étudiés.

Tableau.III.6. Tableau récapitulatif des valeurs des constantes P_e , D_a et R_e de différents débits.

Q (mL/min)	P_e	$D_a \times 10^{+5}$ (m ² /sec)
63,2	8,40	3,15
158,0	6,69	8,74
347,6	7,75	12,45
442,4	7,4	16,6

D'après les résultats obtenus nous remarquons que la dispersion est très faible, elle est du même ordre de grandeur pour les différents débits. Lors de la photocatalyse, il est important d'avoir une dispersion maximale signifiant que toutes les molécules de polluant seront atteintes par les rayons ultraviolets.

La méthode du traceur a permis de caractériser le mode d'écoulement dans le réacteur à lit fixe. Cette étude est une indication indispensable pour l'établissement des bilans de matière nécessaires à l'étude cinétique. Connaissant les lois cinétiques il sera alors possible de dimensionner plus précisément le réacteur dans des conditions de fonctionnement.

Le régime d'écoulement déterminé dans le réacteur à lit fixe pour les quatre débits étudiés est laminaire ($R_e < 2300$).

Les mesures de distributions des temps de séjour du réacteur étudié ont permis de montrer que le réacteur a un comportement proche de l'écoulement piston avec l'existence d'un volume mort.

III.2. Photodégradation de la tylosine

Dans cette partie, notre intérêt s'est porté sur l'étude de la dégradation photocatalytique de la tylosine ayant une structure chimique plus au moins complexe. Ce composé organique appartient à la catégorie des antibiotiques de la famille des macrolides. La photodégradation de la tylosine a été réalisée dans un réacteur à lit fixe en utilisant la lampe UV d'une puissance de 18W (tableau III.1) en présence d'un semi-conducteur très réactif (le dioxyde de titane, de type Degussa P25) déposé sur une plaque en verre.

III.2.1. Comparaison entre les différents procédés d'élimination du polluant

Dans le but de comparer et d'évaluer l'efficacité des différents procédés d'élimination de la tylosine, nous avons soumis le polluant aux différents procédés : une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur; une photolyse : le polluant est irradié par un faisceau UV en l'absence du catalyseur puis une photocatalyse (TiO_2/UV). Afin d'améliorer la génération des radicaux hydroxyles HO^\bullet dans la solution contaminée, nous avons procédé à l'ajout du peroxyde d'hydrogène, un oxydant couramment utilisé à quelques procédés d'élimination cités précédemment tels que $H_2O_2/TiO_2/UV$ et H_2O_2/UV . Nous avons réalisé une série d'expériences en maintenant les conditions opératoires suivantes:

- débit de recirculation de la solution: 347,6 mL/min;
- concentration initiale en tylosine: 10 mg/L (0,0109 mM);

- puissance de la lampe: 18 W;
- température initiale du mélange réactionnel: (23±2) °C;
- position de la lampe: 5,5 cm;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume de la solution : 250 mL;
- rapport molaire : [tylosine] / [H₂O₂]=1.

Les courbes de la figure III.14 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour les différents procédés d'élimination en polluant.

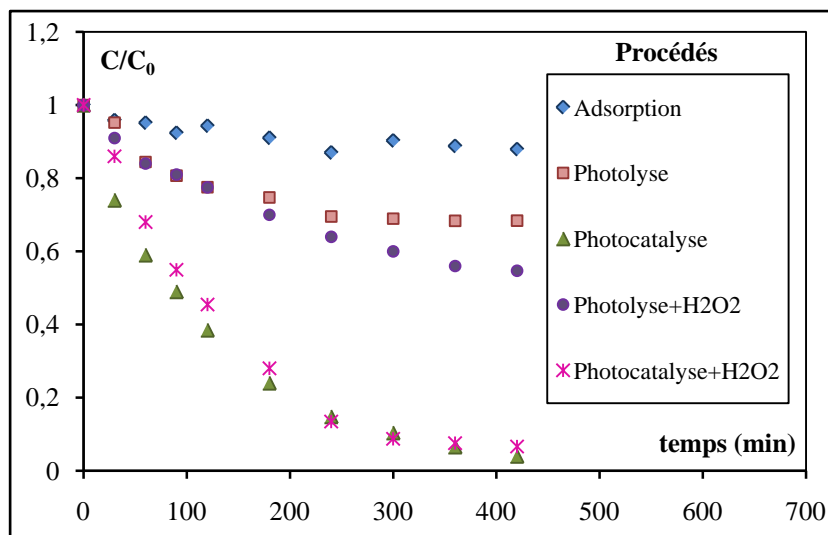


Figure.III.14. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour les différents procédés d'élimination. (C₀=10 mg/L, Q=347,6 mL/min, D=5,5 cm, V=250 mL, pH libre).

D'après la figure III.14, nous constatons que la photocatalyse directe (TiO₂/UV) est le traitement le plus efficace puisqu'il a permis d'éliminer 96% de la tylosine au bout de 7 heures d'irradiations ultraviolettes. Néanmoins, la photocatalyse en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/TiO₂/UV) permis d'éliminer une quantité équivalente en tylosine où le taux d'abattement atteint 93%. Ces deux procédés permettent de générer un nombre important de radicaux hydroxyles et par conséquent améliorer l'oxydation de la matière organique. Par contre, pour la photolyse, le taux éliminé est de 31,6% contrairement à l'adsorption où seulement les 12% ont été éliminés. Notons que l'adsorption permet uniquement de déplacer le polluant de la phase liquide vers la phase solide contrairement aux autres procédés où la molécule est décomposée en éléments simples tels que l'eau et le dioxyde de carbone. La présence du peroxyde d'hydrogène lors de la photolyse provoque un abattement en tylosine de 45%, alors que sa présence dans le procédé photocatalytique conduit à un taux de 93%. Cette différence s'explique par un très faible coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ ($\epsilon=18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ au λ_{max}) (Crini et Badot., 2007), ce qui diminue son efficacité.

Pour le rapport molaire égal à un, nous constatons que la présence de H₂O₂ n'influe aucunement sur le taux de tylosine éliminé. Par contre, Lopez-Penalver *et al.*, (2010) lors de l'étude de la photolyse de la tétracycline dans l'intervalle de concentrations de H₂O₂ étudié (2.10⁻² à 2.10⁻¹.mM) ont montré que l'effet du peroxyde d'hydrogène est

remarquable, par contre l'oxydation de la tétracycline par le rayonnement UV seul est lente, elle est due au faible rendement quantique de la réaction.

L'oxydation de la tylosine par le procédé photolytique est moins importante que la photocatalyse où le taux éliminé passe de 32% à 96%. La différence pourrait s'expliquer par le coefficient d'absorption molaire de la tylosine qui serait faible dans la gamme d'irradiation utilisée lors de la photolyse. La dégradation de la tylosine est exclusivement due à la photoactivation de TiO_2 . Notre choix s'est donc porté sur ce procédé pour l'étude de la photocatalyse du polluant.

En 2008, Yang *et al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique du paracétamol (acétaminophène) en suspension. Les résultats ont montré qu'avec une irradiation de 365 nm (UVA) la dégradation du paracétamol était négligeable, alors que la concentration du paracétamol a diminué sensiblement avec une irradiation de 254 nm (UVC). En présence de TiO_2 comme catalyseur, la photodégradation a conduit à une minéralisation efficace, et avec une concentration initiale de 2 mM de paracétamol plus de 95% a été dégradé au bout de 80 minutes.

En 2008, Palominos *et al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique de l'antibiotique fluméquine (classe des quinolones) dans un réacteur hélicoïdal en présence de TiO_2 , comme catalyseur en suspension en présence d'un rayonnement solaire. Ils ont trouvé que l'ajout de H_2O_2 n'avait aucune influence sur la dégradation et le pourcentage d'adsorption du fluméquine a été de 27%.

III.2.2. Etude paramétrique

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires influençant le taux d'élimination du polluant et la vitesse de dégradation, nous nous sommes intéressées à l'étude de différents paramètres, à savoir :

1. le débit de recirculation de la solution;
2. la distance entre la plaque catalytique et la source lumineuse;
3. la concentration initiale en polluant;
4. le volume de la solution;
5. le pH de la solution.

III.2.2.1. Influence du débit de recirculation de la solution

Afin d'étudier l'influence du débit de recirculation et par conséquent l'effet du temps de séjour de la solution sur l'efficacité du procédé à lit fixe, ainsi que la détermination du débit optimal, nous avons fait varier le débit de recirculation de la solution de 63,2 à 442,4 mL min^{-1} , en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- concentration initiale en polluant : 10 mg/L (0,0109 mM);
- puissance de la lampe : 18 W;
- température initiale : $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$;
- position de la lampe : 5,5 cm;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume de la solution : 250 mL.

Les courbes de la figure III.15 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différents débits de recirculation.

Comme le montrent les courbes de la figure III.15, nous remarquons que le débit de recirculation de la solution a une grande influence sur l'élimination de la tylosine. Lorsque

le débit augmente, la quantité décomposée augmente et les taux éliminés, après 7 heures d'irradiation, sont compris entre 70 et 96%. L'interdépendance entre le débit de recirculation et l'efficacité de la photocatalyse a été également observée par Gonzalez *et al.*, (1999) lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du chlorophénol en suspension, ainsi que par Djouder *et al.*, (2007) pour l'élimination du phénol et de l'acide salicylique.

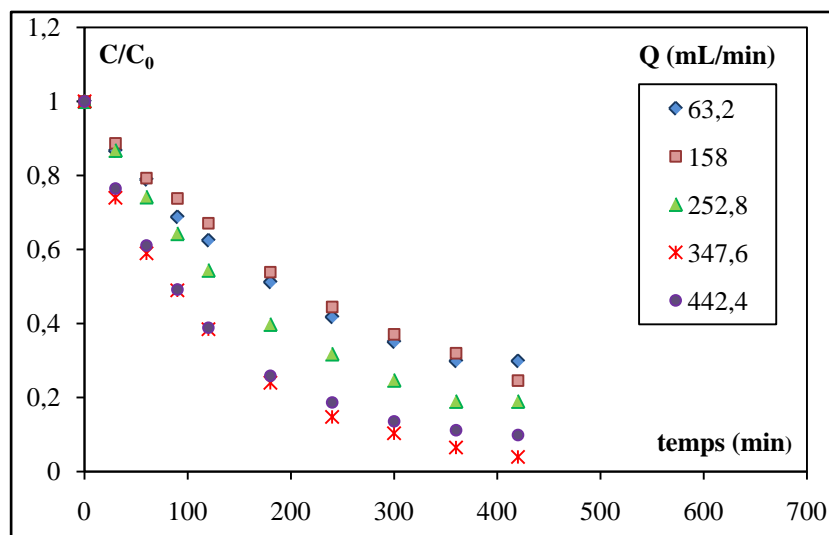


Figure.III.15. Évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différents débits de recirculation. ($C_0=10$ mg/L, $V=250$ mL, $D=5,5$ cm, pH libre).

Pour les différents débits étudiés, nous constatons que le taux éliminé augmente avec l'augmentation du débit, ceci est dû à l'augmentation du nombre de passage (de recirculation) de la solution dans le réacteur, augmentant ainsi la durée d'exposition de la tylosine aux radiations UV pour un même temps d'expérience. Par contre, pour le débit de 442,4 mL/min, une légère diminution du taux d'abattement a été constatée, ce phénomène pourrait être causé par la non-persistance des molécules de tylosine à la surface du catalyseur empêchant la photodégradation de ces molécules.

L'allure des courbes de la figure III.15 est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation de la tylosine est du pseudo-premier ordre. Pour vérifier la cinétique de la photodégradation du polluant, nous avons représenté la variation temporelle de $-\ln(C/C_0)$. Les courbes représentées sur la figure III.16 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique de la photodégradation de la tylosine est de pseudo-premier ordre.

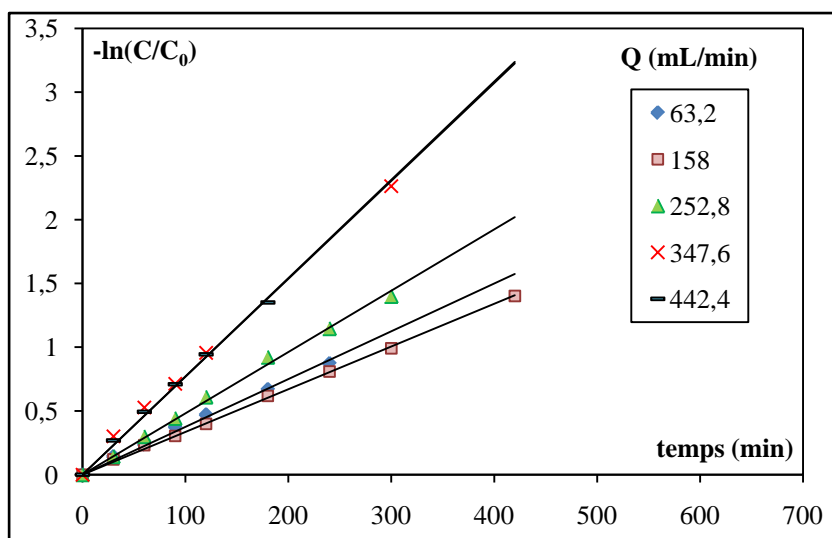


Figure.III.16. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents débits de recirculation de la solution. ($C_0=10$ mg/L, $V=250$ mL, $D=5,5$ cm, pH libre).

Le tableau III.7 rassemble les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales, des taux de dégradation après 7 heures d'irradiation et des temps de demi-réaction, pour les différents débits de circulation de la solution du tylosine.

Tableau.III.7. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents débits.

Q (mL/min)	$k_{app} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+5}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à $t=7$ h
62,9	$3,5 \pm 0,3$	0,994	$4,65 \pm 0,03$	198,0	70,1
157,7	$3,8 \pm 0,2$	0,999	$4,77 \pm 0,03$	182,4	75,4
252,5	$4,8 \pm 0,1$	0,996	$5,90 \pm 0,02$	144,4	81,0
347,6	$8,0 \pm 0,2$	0,999	$10,43 \pm 0,02$	86,6	96,2
442,1	$7,7 \pm 0,3$	0,996	$10,22 \pm 0,04$	90,0	90,1

Les constantes apparentes déterminées par régression linéaire et représentées sur le tableau III.7 montrent que la vitesse initiale de la réaction photocatalytique augmente avec l'augmentation du débit de recirculation de la solution dans le réacteur photochimique, car en augmentant le temps d'exposition de la solution aux rayonnements UV (par rapport au nombre de tours par unité de temps), la production des entités radicalaires hydroxyles (HO^\bullet) responsables de la photodégradation des composés organiques augmente, ce qui provoque l'amélioration de l'efficacité du procédé photochimique (Guittonneau *et al.*, 1988). Notons que les temps de demi-réaction calculés montrent que le temps requis pour que la moitié du substrat soit éliminée pour un débit de $347,6 \text{ mLmin}^{-1}$ est de l'ordre de 87 minutes, le taux d'abattement atteint la valeur de 96%.

Afin de déterminer le débit optimal donnant le meilleur taux de conversion de la tylosine, l'évolution du taux de dégradation a été représentée sur l'historgramme en fonction du débit aux temps 60 et 240 minutes.

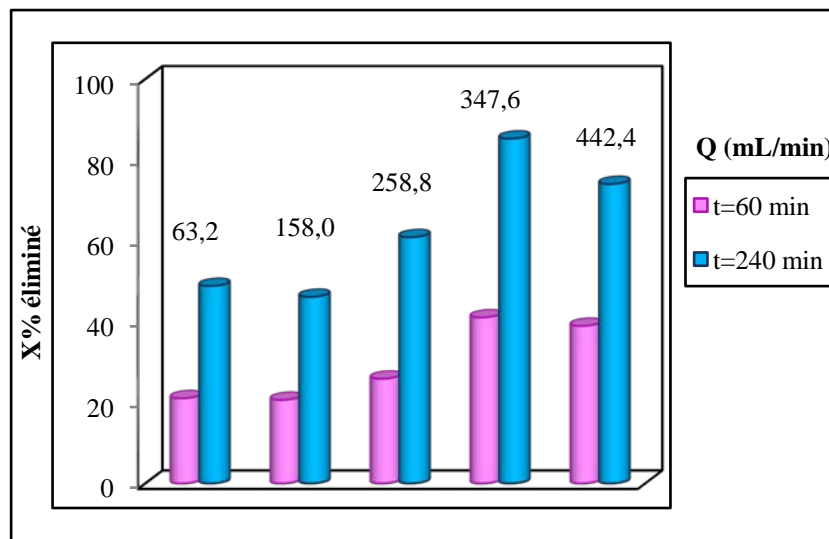


Figure.III.17. Histogramme représentant l'évolution du taux de dégradation en fonction du débit (t=60 min et t=240 min).

L'histogramme illustré sur la figure III.17, présentant le taux d'abattement de la tylosine en fonction du débit de recirculation pour deux temps d'irradiation, montre que la valeur optimale donnant la meilleure dégradation de la tylosine est obtenue avec un débit de 347,6 mL.min⁻¹. Ce résultat confirme celui obtenu lors de l'étude hydrodynamique où ce débit représente la plus forte dispersion. Ce débit sera maintenu constant durant toutes les expériences qui suivront.

III.2.2.2. Influence de la position de la lampe

Pour déterminer la position adéquate du réacteur, permettant une irradiation maximale de la plaque supportant le catalyseur, nous avons effectué une série d'expériences aux positions suivantes : 5,5 ; 10 ; 12,5 et 19 cm, ces positions correspondent à la distance entre la lampe émettrice des radiations UV et la surface de la plaque supportant le catalyseur.

Les expériences ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min ;
- concentration initiale de la tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM);
- puissance de la lampe : 18 W;
- température initiale: (23 ±2) °C;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume du mélange réactionnel : 250 mL.

Les courbes de la figure III.18 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différentes positions.

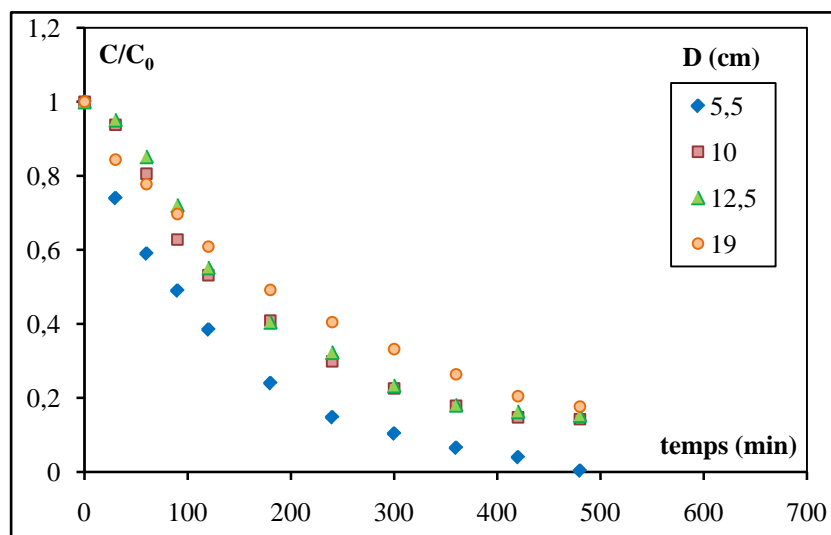


Figure.III.18. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes positions. ($C_0=10$ mg/L, $P=18$ W, $Q = 347,6$ mL/min, pH libre).

Les courbes de la figure III.18 montrent que la meilleure oxydation de la tylosine est obtenue avec une distance de 5,5 cm où le taux d'abattement obtenu est de 96%. Néanmoins, lorsque la distance augmente, le taux d'abattement diminue sans pour autant descendre au dessous de 82%.

Les courbes représentant l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes positions du réacteur sont données dans l'annexe-3.

Le tableau III.8 illustre les valeurs des constantes de vitesses apparentes, des vitesses initiales, des taux de dégradation à $t = 7$ heures, et des temps de demi-réaction, pour les différentes positions du réacteur.

Tableau.III.8. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes positions du réacteur.

Distance (cm)	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^5$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à $t=7$ h
5,5	$8,0 \pm 0,2$	0,999	$10,42 \pm 0,02$	86,6	96,2
10,0	$4,8 \pm 0,1$	0,999	$6,30 \pm 0,03$	144,4	85,7
12,5	$4,7 \pm 0,2$	0,998	$6,20 \pm 0,04$	147,5	84,7
19,0	$3,9 \pm 0,2$	0,997	$5,22 \pm 0,01$	177,7	82,3

L'observation des valeurs des vitesses initiales et des constantes apparentes montre que celles-ci diminuent avec l'augmentation de la distance entre la plaque supportant le catalyseur et la source lumineuse. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus lors de la détermination des constantes cinétiques par régression linéaire, montre que la dégradation de la tylosine est bien représentée par une cinétique de pseudo-premier ordre.

III.2.2.3. Influence de la concentration initiale en tylosine

Afin d'étudier la cinétique de dégradation de la tylosine par le procédé photocatalytique (TiO_2/UV), il est indispensable de connaître l'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation. L'étude de l'oxydation photocatalytique de la tylosine a été menée à différentes concentrations allant de $4,4 \cdot 10^{-3}$ mM à $109,2 \cdot 10^{-3}$ mM en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min ;
- puissance de la lampe : 18 W ;
- température initiale: (23 ± 2) °C ;
- position de la lampe : 5,5 cm ;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume du mélange réactionnel : 250 mL.

Les courbes illustrées dans la figure III.19 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différentes concentrations initiales.

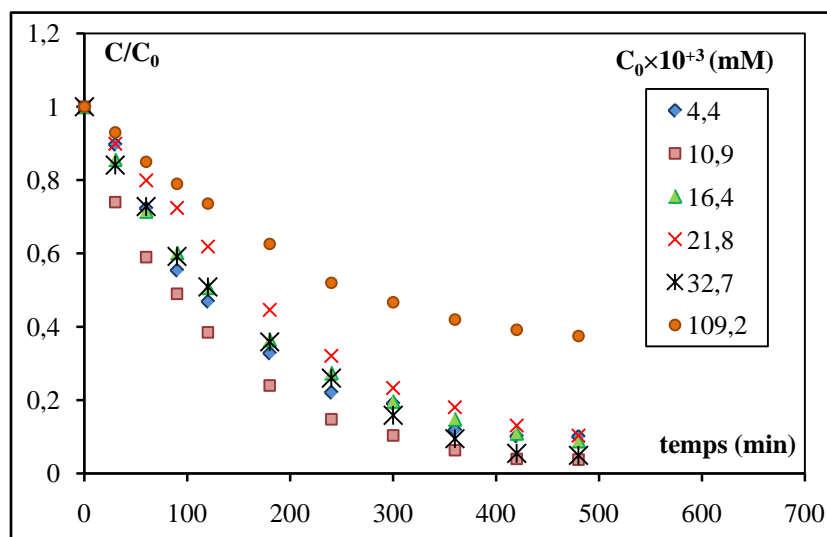


Figure.III.19. Évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différentes concentrations initiales. ($Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W, pH libre).

Comme le montrent les courbes de la figure III.19, pour la gamme choisie des concentrations en tylosine, la concentration initiale en polluant n'a pas une grande influence sur l'élimination de la tylosine, pour les faibles concentrations, allant de $4,4 \cdot 10^{-3}$ mM à $32,7 \cdot 10^{-3}$ mM où les courbes obtenues sont très rapprochées et les taux de dégradation après 7 heures d'irradiation sont compris entre 90 et 96%. Lorsque la concentration en tylosine est élevée ($C_0=109,2 \cdot 10^{-3}$ mM), le taux d'élimination de la tylosine diminue jusqu'à 63%. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux fortes concentrations en tylosine, une partie des photons libérés par les radiations lumineuses est interceptée par les molécules de tylosine avant d'atteindre la surface du catalyseur, il est évident que du fait de la diminution du nombre de photons absorbé par le catalyseur, la quantité éliminée en tylosine diminue aussi, Laoufi *et al.*, (2010). Des résultats similaires ont été obtenus pour la décomposition de l'isoproturon par Mangalampalli *et al.*, (2008) lors de l'étude de la photocatalyse. Il est aussi probable qu'avec l'augmentation de la concentration en tylosine, les quantités d'oxygène et de radicaux HO^\bullet dans la solution ne sont pas suffisantes pour l'oxydation du polluant, de plus, le dioxygène est fortement chimisorbé en raison de sa forte affinité électronique (0,43 eV pour O_2) par suite du grand

nombre d'électrons libres existant dans le catalyseur (recombinaison trous/électron) (Pichat et al., 1982).

Pour vérifier que la cinétique d'élimination de la tylosine est de pseudo-premier ordre, nous avons tracé l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations initiales en tylosine, (Annexe-3).

Le tableau III.9 illustre les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales, des taux de dégradation à $t=7$ heures et des temps de demi-réaction, pour les différentes concentrations initiales en tylosine.

Tableau.III.9. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations initiales en tylosine.

$C_0 \times 10^3$ (mM)	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^5$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)		X (%) à $t=7$ h
				calculé	estimé	
4,4	$5,9 \pm 0,4$	0,996	$2,6 \pm 0,2$	117,5	90	90
10,9	$8,0 \pm 0,2$	0,999	$10,4 \pm 0,0$	86,6	96	96
16,4	$5,4 \pm 0,2$	0,999	$8,8 \pm 0,3$	128,4	91	91
21,8	$5,0 \pm 0,1$	0,999	$10,9 \pm 0,1$	138,6	90	90
32,7	$5,0 \pm 0,3$	0,999	$16,4 \pm 0,1$	138,6	95	95
109,2	$2,5 \pm 0,1$	0,997	$27,3 \pm 0,3$	277,3	63	63

Comme le montre le tableau III.9, les valeurs des constantes apparentes obtenues par régression linéaire diminuent avec l'augmentation de la concentration en polluant. Cette diminution est provoquée par les produits intermédiaires générés par la réaction photocatalytique de la tylosine, entravant ainsi la dégradation de la tylosine elle-même. Il est intéressant aussi de mentionner qu'une compétition d'adsorption à la surface des particules de catalyseur entre les radicaux HO^\bullet générés et les molécules de tylosine adsorbées qui réagissent avec les radicaux peuvent provoquer les mêmes effets. Lorsque la concentration en tylosine est élevée, le nombre de sites disponibles diminue du fait de l'adsorption d'une quantité aussi faible soit-elle en tylosine, sachant que l'intensité des radiations est constante, le nombre de radicaux HO^\bullet et O_2^\bullet formé à la surface du catalyseur est aussi constant, l'attaque de ces radicaux sur les molécules diminue et par conséquent l'efficacité de la photodégradation diminue également.

La représentation des temps de demi-réaction estimés et calculés en fonction de la concentration initiale en tylosine est illustrée sur la figure III.20.

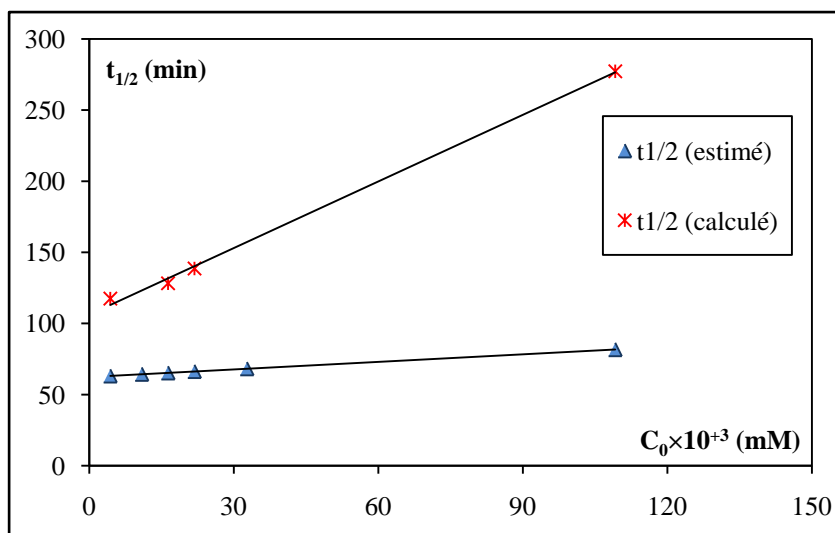


Figure.III.20. Evolution de temps de demi-réaction (calculé et estimé) en fonction de la concentration initiale en tylosine.

Nous constatons que les deux courbes sont linéaires et tendent à s'écarter l'une de l'autre lorsque la concentration en tylosine augmente, cet écart peut s'expliquer par la saturation des sites actifs par le substrat ainsi que par les produits de la réaction adsorbés ou encore, par la présence des composés intermédiaires qui pourraient s'adsorber à la surface du catalyseur et entrer en compétition avec le substrat, ce qui provoque l'augmentation des interactions entre les molécules du substrat.

III.2.2.4. Influence du volume du mélange réactionnel

Le volume est aussi important dans cette étude; et pour mettre en évidence ce paramètre, une série d'essais a été réalisée en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min ;
- concentration initiale du tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM) ;
- puissance de la lampe : 18W ;
- température initiale : (23 ± 2) °C ;
- pH libre (5,38-6,72);
- distance entre la source lumineuse et la plaque catalytique : 5,5 cm.

Les courbes de la figure III.21 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différents volumes.

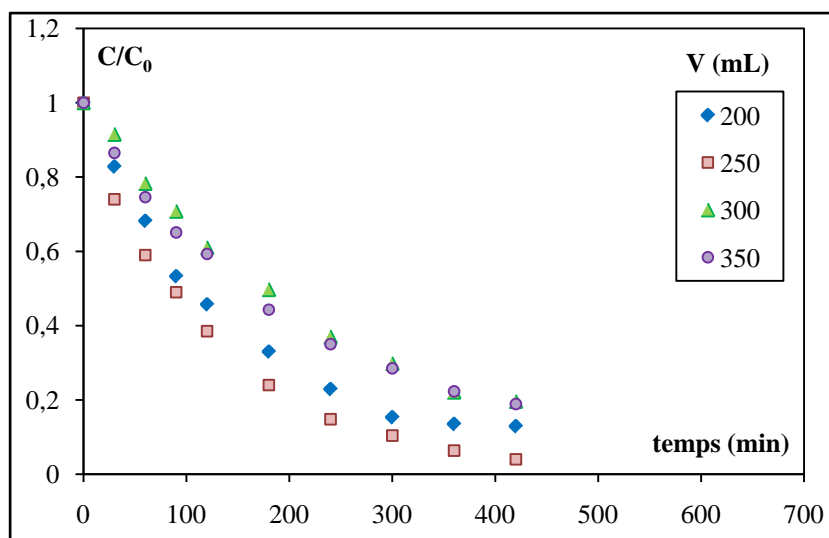


Figure.III.21. Évolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents volumes. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W).

D'après les courbes de la figure III.21, nous constatons que la quantité de tylosine éliminée diminue avec l'augmentation du volume du mélange réactionnel. Il est intéressant de noter que pour la même densité de flux photonique et une même concentration initiale en polluant, lorsque le volume augmente, l'effet des rayons ultraviolets qui décomposent la tylosine diminue du fait que les molécules de tylosine seront amenées à parcourir un plus long chemin pour atteindre la surface du catalyseur à cause du phénomène de dilution. L'allure des courbes suggère une cinétique de pseudo-premier ordre.

Matouq *et al.*, (2008), lors de l'étude de la dégradation du diazinon dans l'eau par le procédé ultrason, en utilisant des ondes à haute fréquence (1,7 MHz et 0,044 cm de diamètre) pour différents volumes étudiés : 40, 50 et 60 mL, ont constaté que l'effet des ondes ultrasons qui dégradent le diazinon diminue avec l'augmentation du volume. Le taux d'abattement atteint 72% à $t=600$ secondes avec les conditions optimales suivantes : $C_0=1200$ ppm et $V=50$ mL.

Les courbes représentant l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents volumes de mélange réactionnel sont rassemblées en Annexe-3.

Le tableau III.10 illustre les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales, des taux de dégradation à $t=7$ heures et des temps de demi-réaction, pour les différents volumes réactionnels.

Tableau.III.10. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents volumes de mélange réactionnel.

Volume (mL)	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^5$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à $t=7$ h
200	$6,3 \pm 0,3$	0,998	$6,93 \pm 0,02$	110,02	87,1
250	$8,0 \pm 0,2$	0,999	$10,42 \pm 0,02$	86,62	96,2
300	$4,8 \pm 0,2$	0,998	$6,18 \pm 0,04$	144,41	81,2
350	$4,1 \pm 0,3$	0,995	$5,35 \pm 0,02$	169,06	81,1

D'après les résultats représentés sur le tableau III.10, nous observons que la meilleure dégradation est obtenue avec les faibles volumes, ceci est dû à l'augmentation du nombre de passage (de recirculation) de la solution dans le réacteur, augmentant ainsi la durée d'exposition de la tylosine aux radiations UV pour un même temps d'expérience.

Afin de déterminer le volume optimal donnant le meilleur taux de conversion de la tylosine, l'évolution de la concentration réduite de la tylosine a été représentée en fonction du volume aux temps suivants : 120, 240 et 360 minutes.

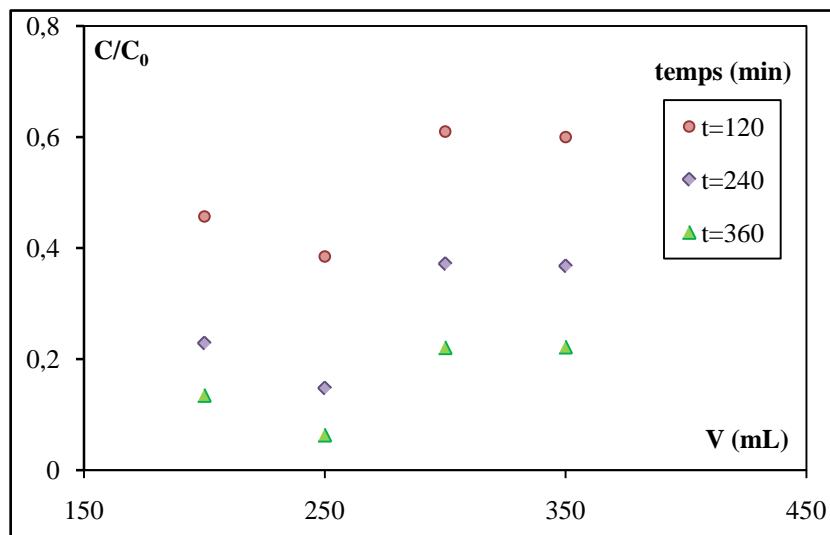


Figure.III.22. Evolution de la concentration réduite de la tylosine en fonction du volume (à t=120, 240 et 360 minutes).

D'après les courbes représentées sur la figure III.22, nous constatons que l'optimum de la dégradation est atteint avec un volume de 250 mL, où le taux d'abattement est de 96%; par contre, pour les autres volumes le taux d'abattement avoisine 81%. Afin d'atteindre des taux de dégradation élevés en des temps raisonnables, nous avons choisi un volume de 250 mL pour les expériences qui suivront.

III.2.2.5. Influence du pH

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont associées à des groupements hydroxyles (équations III.28 et III.29), cependant, si le pH varie, ces groupements sont capables de donner ou d'arracher des protons ou des électrons. Ce phénomène peut avoir un effet considérable sur la dégradation photocatalytique, il est important d'étudier l'effet du pH sur la cinétique de photodégradation des composés organiques.

a) Effet de la nature des acides

Afin d'étudier l'influence du pH sur la photocatalyse; et pour le choix de l'acide le plus convenable, plusieurs acides ont été étudiés : HCl, HNO_3 , H_2SO_4 et CH_3COOH ($pka=4,6$) à pH égal à 3 ajusté et en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- concentration initiale de la tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM);
- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min;
- puissance de la lampe : 18 W;
- distance entre la source lumineuse et la plaque catalytique : 5,5 cm;
- température initiale: (23 ± 2) °C;
- volume du mélange réactionnel : 250 mL.

Les courbes de la figure III.23 représentent l'influence des différents types d'acides sur la dégradation de la tylosine.

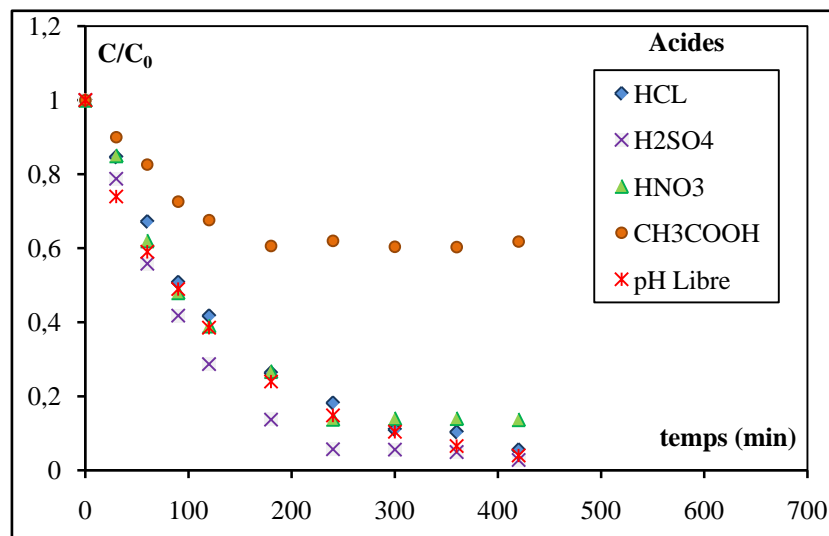
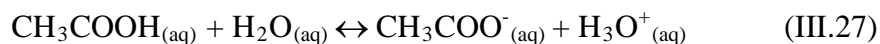


Figure.III.23. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents acides. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W).

Les courbes de la figure III.23 et les valeurs du tableau III.10 montrent que les acides forts ($H_2S_2O_4$, HNO_3 , HCl) décomposent la tylosine de façon remarquable, par contre l'acide acétique qui est un acide faible (CH_3COOH) diminue l'efficacité de la décomposition de la tylosine où le taux d'abattement est de 38,2%. Les acides forts libèrent plus de protons H^+ dans la solution ce qui permet de rompre certaines liaisons chimiques en favorisant la dégradation du polluant.

Les taux de dégradation du polluant en présence d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique sont respectivement égaux à 97,2 et 94,5%. Le taux de dégradation en présence de HNO_3 atteint 86,3%, sa capacité à décomposer le polluant est donc légèrement plus faible que les autres acides forts.

La réaction de dissociation d'un acide organique faible dans l'eau tel que l'acide acétique est comme suit :



L'acide acétique étant un acide organique, les photons générés par la lumière UV servira à la dégradation de la tylosine ainsi que de l'acide.

Le tableau III.11 rassemble les résultats de l'étude cinétique de la dégradation de la tylosine, la constante de vitesse de la réaction, la vitesse initiale, le taux de dégradation au bout de 7 heures et le temps de demi-réaction.

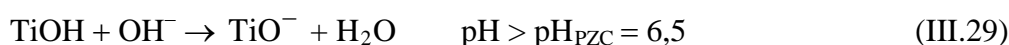
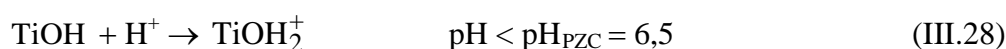
Tableau.III.11. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents acides.

Acides	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^5$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7 h
aucun	8,2±0,2	0,998	10,69±0,03	84,5	96,2
HCl	7,2±0,1	0,997	7,86±0,01	96,3	94,5
H ₂ SO ₄	10,0±0,1	0,991	10,92±0,02	69,3	97,2
HNO ₃	8,0±0,1	0,992	8,73±0,01	86,6	86,3
CH ₃ COOH	3,5±0,2	0,997	3,82±0,04	198,1	38,2

Les résultats illustrés dans le tableau III.11 montrent que la présence des acides forts dans le milieu réactionnel influe sur la vitesse de réaction de façon remarquable. La meilleure dégradation est obtenue avec l'acide sulfurique qui représente un taux d'abattement de 97,2%. Ce dernier, vu ses performances, sera utilisé pour l'étude de l'effet du pH en milieu acide.

b) Effet du pH

Le pH en solution affecte énormément la charge de surface du dioxyde de titane ainsi que la taille des agrégats (Tamura *et al.*, (1996); Haque *et al.*, (2007); Bahnamann *et al.*, (2007); Gaya *et al.*, (2008); Chong *et al.*, (2010)). Pour le dioxyde de titane de type Degussa P25, le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}), il correspond à une valeur avoisinant 6,5. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} , le milieu est alcalin, la surface du photocatalyseur est chargée négativement. Pour une valeur de pH inférieur à pH_{PZC} , le milieu est acide et la surface du photocatalyseur est chargée positivement, comme le montrent les réactions (III.28 et III.29).



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption.

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur l'efficacité du procédé de photodégradation de la tylosine en lit fixe, une série d'essais a été réalisée en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- concentration initiale de la tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM);
- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min;
- puissance de la lampe : 18 W;
- température initiale : (23±2) °C;
- position de la lampe : 5,5 cm;
- volume de la solution : 250 mL.

Lors de cette étude, les expériences ont été réalisées avec des solutions en tylosine de 10 mg/L, les pH variant de 3 à 11 et à pH libre. Le pH de la solution a été ajusté par ajout de solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de soude (NaOH).

On comprend par pH ajusté (A), le pH de la solution à laquelle l'ajout de l'acide ou de la base se fait tout au long de la photocatalyse, un pH de la solution non ajusté (NA) est celui réglé juste avant l'allumage de la lampe UV, sans aucun rajout durant la photodégradation. Les courbes de la figure III.24 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour différents pH.

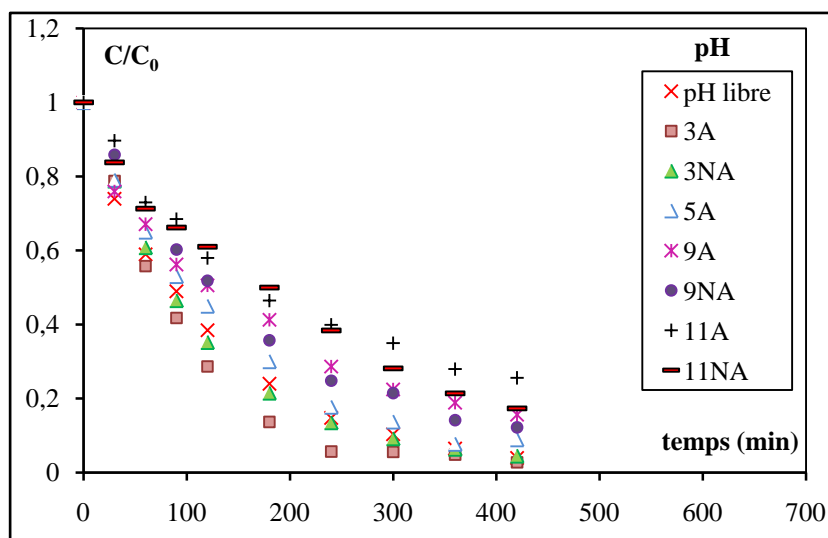


Figure.III.24. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différents pH. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $D=5,5$ cm, $P=18$ W, $V=250$ mL).

Les courbes représentées sur la figure III.24 montrent que quelque soit le pH de la solution, la tylosine est dégradée, ce taux croit de 74,4% en milieu basique jusqu'à 97,6 % lorsque le milieu devient acide. Le meilleur taux de dégradation a été obtenu pour un pH égal à 3 ajusté. Il est à remarquer que le passage du pH= 3 au pH=11 ajustés provoque une variation du taux de conversion de la tylosine de 20%.

En 2008, Yang *et al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique du paracétamol, les résultats ont montré que le taux de dégradation a augmenté entre le pH=3,5 et 9,5 mais diminuait avec l'augmentation du pH entre 9,5 et 11.

L'allure des courbes étant de forme exponentielle, elles laissent prédire que la cinétique de photodégradation est de pseudo-premier ordre. Les courbes représentant l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents pH sont rassemblées en Annexe-3.

Le tableau III.12 regroupe les valeurs, des constantes de vitesse de la réaction, la vitesse initiale, le taux de dégradation à $t=7$ heures et le temps de demi-réaction.

Tableau.III.12. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation à t=7 heures temps de demi-réaction pour les différents pH de la solution.

pH	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{-5}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7 h
3 A	10,0±0,1	0,991	10,92±0,02	69,3	97,6
3 NA	8,2±0,1	0,992	8,95±0,02	84,5	95,5
5 A	7,0±0,4	0,999	7,64±0,04	99,0	91,1
pH libre	8,0±0,2	0,999	10,42±0,02	86,6	96,2
9 A	5,7±0,5	0,996	6,22±0,03	121,0	84,3
11 A	3,4±0,1	0,999	3,71±0,01	203,9	85,8
11 NA	4,2±0,4	0,997	4,58±0,03	165,0	74,4

Les résultats rassemblés dans le tableau montrent qu'une bonne dégradation a été obtenue pour tous les pH étudiés, néanmoins, un taux de dégradation un peu plus faible a été obtenu pour les pH basiques et le plus faible a été obtenu pour le pH =11 ajusté avec un taux d'abattement de 74,4%. Notons que le meilleur taux de dégradation atteignant la valeur de 97,6% a été obtenu pour un pH = 3 ajusté. Il est à remarquer que les milieux acides ainsi que le pH libre favorisent la décomposition de la tylosine d'une façon importante.

La figure III.25 représente l'histogramme de la vitesse initiale de la réaction en fonction des différents pH étudiés.

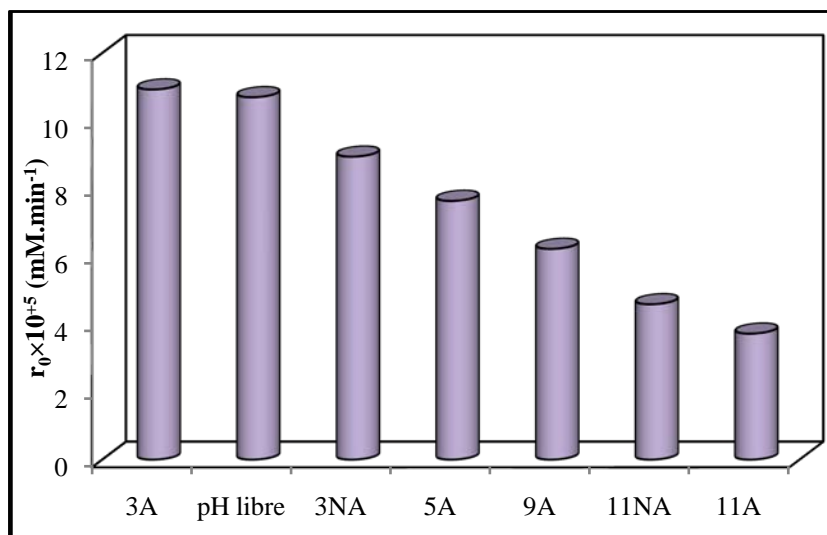


Figure.III.25. Effet du pH sur la vitesse initiale de la réaction.

Des travaux antérieurs ont montré que le dioxyde de titane possède une activité oxydante très élevée à de faibles pH, mais un excès d'ions H^+ à des pH très faibles peut ralentir le processus de photocatalyse (Sun *et al.*, (2006)). L'effet du pH sur la photodégradation des composés organiques ainsi que l'adsorption sur le dioxyde de titane a été largement étudié (Mrowetz *et al.*, (2006); Wang *et al.*, (2007); Faisal *et al.*, (2007)). Un

changement du pH peut aboutir à une nette amélioration de l'efficacité de la photooxydation des polluants organiques en présence de TiO₂ sans pour autant affecter la vitesse de la réaction, (Tunesi *et al.*, (1991) ; Shourong *et al.*, (1997) ; Mansilla *et al.*, (2006)).

Plusieurs travaux controversés ont été publiés sur l'effet du pH sur la photodégradation de différents composés organiques (Hoffmann *et al.*, 1995) et plusieurs études ont montré que les variations des vitesses de réactions étaient plutôt insignifiantes sur une large gamme de pH (Pelizzetti *et al.*, 1993 ; Pelizzetti *et al.*, 1994 ; Serpone *et al.*, 1995 ; Shourong *et al.*, 1997 ; Emeline *et al.*, 2000 ; Gaya *et al.*, 2008). D'autre part, pour des substrats chargés, l'efficacité du procédé photocatalytique était fortement liée au pH, aussi, est-il important de mentionner que le pH influe de façon significative sur les propriétés adsorptives du dioxyde de titane (Mrowetz M. et Selli E., 2006 ; Wang *et al.*, 2007).

En 2008, Palominos *et al.*, ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de l'antibiotique fluméquine dans un réacteur hélicoïdal sous l'irradiation solaire. Ils ont trouvé qu'une meilleure dégradation a été obtenue, pour un pH=6 avec une concentration en catalyseur [TiO₂] égale à 0,5 g/L, le taux de dégradation a atteint 80% après 60 minutes d'exposition aux rayonnements solaires.

En 2009, Elmolla *et al.*, ont procédé à l'étude de l'influence du pH sur la photodégradation de trois antibiotiques: l'amoxicilline, l'ampicilline et la cloxacilline en solution aqueuse par le procédé photocatalytique UV/ZnO, dans un réacteur hélicoïdal et sous une irradiation d'une puissance de 6 W. Les résultats ont montré que pour des pH variant entre 5 et 11, le meilleur taux d'abattement pour les trois antibiotiques a été obtenu pour un pH égal à 11 et un temps d'irradiation de 3 heures.

III.2.3. Influence des accepteurs d'électrons

L'utilisation d'accepteurs d'électrons dans la photocatalyse est d'un grand intérêt, puisqu'ils permettent de générer des radicaux hydroxyles capables de participer à la dégradation de la molécule cible ce qui réduit le phénomène de recombinaison trou/électron d'une part et d'autre part de baisser les coûts du procédé TiO₂/UV. Pour mettre en évidence l'effet de ces oxydants sur l'élimination de la tylosine en solution aqueuse, trois accepteurs d'électrons ont été étudiés : le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le persulfate de potassium (K₂S₂O₈) et le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈). Ces accepteurs d'électrons ont la propriété de générer des espèces réactives telles que HO[•], O₂^{•-} et SO₄^{•-}. Les potentiels d'oxydation des différents accepteurs d'électrons, tels que E (H₂O₂/HO[•]) = 800 mV et E(S₂O₈²⁻/SO₄^{•-}) = 1100 mV, étant supérieurs à celui de l'oxygène E(O₂/O₂^{•-}) = - 155 mV, du point de vue thermodynamique, l'utilisation de ces oxydants dans la photodégradation des polluants organiques devrait être plus efficace que l'oxygène seul (Faisal *et al.*, 2007).

III.2.3.1. Influence du persulfate de potassium (K₂S₂O₈)

Les oxydants minéraux tel que le persulfate de potassium est utilisé comme additif en complément de l'oxygène dissous afin d'améliorer la vitesse de la réaction de photodégradation des substrats organiques en réagissant avec les électrons de la bande de conduction pour former des radicaux intermédiaires très réactifs (Wang *et al.*, 1999).

L'étude de l'influence de la concentration initiale en $K_2S_2O_8$ a été menée pour les concentrations suivantes : 10 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L et 1000 mg/L, en maintenant les conditions expérimentales suivantes :

- concentration initiale de la tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM);
- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min;
- puissance de la lampe : 18 W;
- température initiale : (23 ± 2) °C;
- position de la lampe : 5,5 cm;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume de la solution : 250 mL.

Les courbes représentant l'évolution de la concentration réduite en tylosine en fonction du temps pour différentes concentrations en $K_2S_2O_8$ sont illustrées sur la figure III.26.

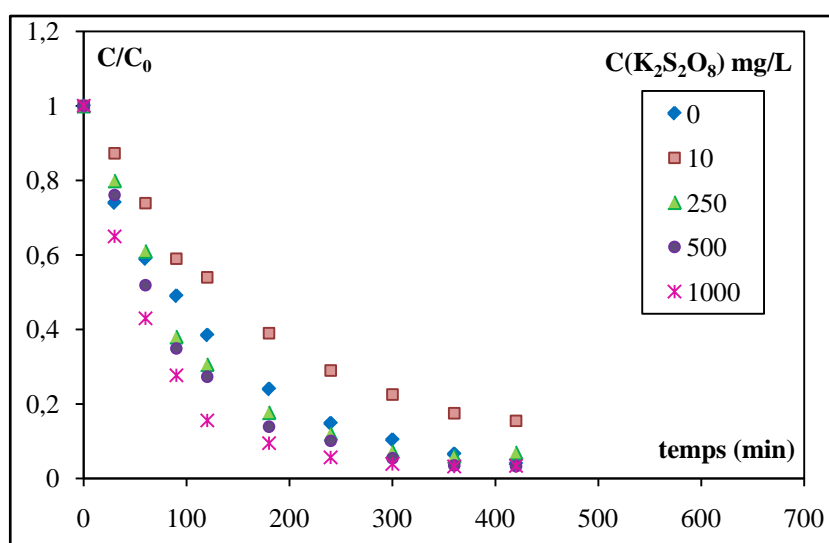


Figure.III.26. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes concentrations en $K_2S_2O_8$. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL).

Les différentes concentrations étudiées montrent que le rajout de cet oxydant influe sur le taux d'abattement de la tylosine. Ainsi pour une faible concentration en $K_2S_2O_8$ (10 mg/L), le persulfate de potassium joue le rôle d'inhibiteur par contre pour des concentrations élevées et supérieures à 10 mg/L l'effet devient accélérateur.

Les travaux effectués par Hua et *al.*, (1995), sur la dégradation photocatalytique d'un insecticide (Monocrotophos) ont trouvé que l'ion persulfate empêcherait la recombinaison des paires électron-trou, en produisant un oxydant plus puissant $SO_4^{\cdot-}$, qui à son tour, génère plus de radicaux HO^{\cdot} , permettant d'oxyder le pesticide et les produits intermédiaires selon les réactions suivantes (Hua et *al.*, 1995):





A partir de ces équations, nous pouvons constater que l'ajout de ce type d'oxydant permet d'améliorer l'efficacité de l'oxydation des polluant organiques, puisqu'il produit un oxydant plus puissant $\text{SO}_4^{\bullet-}$, de plus, il permet de générer des radicaux hydroxyles HO^{\bullet} (équation.III.33) nécessaires à la réaction de la photodégradation. Les réactions (III.34) et (III.35) sont donc des réactions supplémentaires au processus photocatalytique classique, ce qui prouve l'efficacité de l'addition de ce type d'oxydant dans l'amélioration de l'efficacité de l'oxydation des polluants organiques.

La représentation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps permet de déterminer la constante cinétique de vitesse apparente k_{app} , ainsi que la vitesse initiale de dégradation r_0 , ainsi le temps de demi-réaction la courbe est représenté dans l'Annexe-3.

Le tableau III.13 illustre les valeurs des constantes de vitesses k_{app} , des vitesses initiales r_0 , des taux de dégradation à $t = 7$ heures et des temps de demi-réaction $t_{1/2}$, pour les différentes concentrations en oxydant.

Tableau.III.13. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

C_0 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (mg/L)	$k_{\text{app}} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+5}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7 h
0	8,2±0,2	0,999	10,69±0,03	84,5	96,2
10	5,0±0,1	0,998	5,46±0,01	138,6	84,5
250	8,5±0,1	0,992	9,28±0,02	81,5	93,1
500	11,0±0,1	0,997	12,01±0,03	63,0	96,6
1000	14,5±0,1	0,995	15,83±0,02	47,8	96,7

D'après les résultats expérimentaux du tableau III.13, nous constatons que la constante cinétique, la vitesse initiale, ainsi que le taux de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour de fortes concentrations en ce dernier. Notons qu'un taux d'abattement très élevé (97%) est obtenu à partir d'une concentration en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de 500 mg/L.

Les travaux réalisés par Laoufi *et al.*, (2010), sur la dégradation photocatalytique des composés organiques (phénol, acide salicylique) ont montré que le rajout du persulfate de potassium a amélioré de façon considérable le taux d'abattement des polluants, la

meilleure dégradation a été obtenue pour une concentration de 3,13 mM en oxydant, avec un taux d'élimination de 88% atteint au bout de 80 minutes d'irradiation pour le phénol et 90% pour l'acide salicylique après 150 minutes d'irradiation.

III.2.3.2. Influence du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Afin d'évaluer l'effet du persulfate de sodium sur l'élimination de la tylosine par la dégradation photocatalytique UV/ TiO_2 , la décomposition du polluant a été étudiée en variant la concentration initiale en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de 10 mg/L à 500 mg/L et en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- concentration initiale de la tylosine : 10 mg/L (0,0109 mM);
- débit de recirculation de la solution : 347,6 mL/min;
- puissance de la lampe : 18 W;
- température initiale : (23 ± 2) °C;
- position de la lampe : 5,5 cm;
- pH libre (5,38-6,72);
- volume de la solution : 250 mL.

Les courbes de la figure III.27 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine en fonction des différentes concentrations en persulfate de sodium.

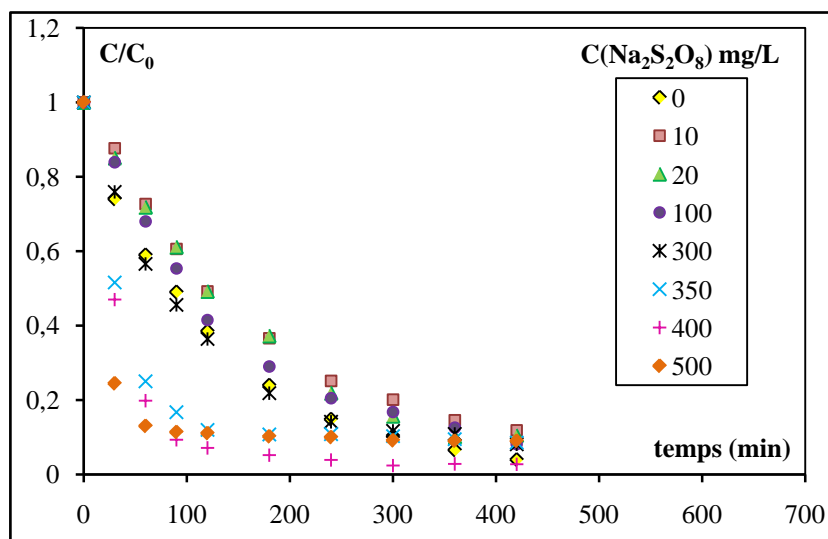


Figure.III.27. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine pour différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL).

L'observation des différentes courbes représentées dans la figure III.27, montre que l'oxydant joue un rôle très important sur la de la vitesse de la réaction de photodégradation. Il est important de noter que l'action de l'anion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ semble favoriser la vitesse de la réaction photochimique pour les concentrations 350, 400 et 500 mg/L en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Par contre, pour la concentration de 300 mg/L en persulfate de sodium, la courbe est confondue avec celle correspondant à une concentration nulle, pour les concentrations supérieures à cette dernière, nous observons un effet inhibiteur de l'ion persulfate sur l'oxydation de la tylosine. Ce résultat a été également observé dans le cas précédent avec $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'allure des courbes étant de forme exponentielle, elles laissent prédire que la cinétique de photodégradation est de pseudo-premier ordre.

La courbe représentant l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est représentée dans l'Annexe-3.

Le tableau III.14 rassemble les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales, des taux de dégradation au bout d'un temps d'exposition de 7 heures et des temps de demi-réaction, pour les différentes concentrations en oxydant.

Tableau.III.14. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

C_0 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (mg/L)	$k_{app} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+5}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7h
0	8,2±0,2	0,999	10,69±0,03	84,5	96,2
10	5,8±0,1	0,998	6,33±0,02	119,5	88,1
20	5,8±0,3	0,997	6,33±0,02	119,5	89,6
100	6,9±0,1	0,996	7,53±0,03	100,5	91,9
300	9,1±0,1	0,997	9,93±0,01	76,2	91,9
350	21,0±0,2	0,991	22,89±0,03	33,0	91,4
400	28,5±0,1	0,999	31,11±0,04	24,3	97,3
500	27,6±0,3	0,997	30,13±0,02	25,1	91,0

A partir des résultats obtenus, nous constatons que la vitesse de réaction augmente d'un facteur égal à trois, par rapport à celle en l'absence d'oxydant et ceci pour la concentration optimale en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui est égale à 400 mg/L et même pour le temps de demi-réaction qui est passé de 84,5 min à 24,3 min pour la même concentration en oxydant (400 mg/L), dans ce cas le taux d'abattement est 97,3%.

III.2.3.3. Etude comparative entre $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Une étude comparative entre les deux oxydants pour deux concentrations initiales différentes (10 mg/L et 500 mg/L) est illustrée dans le tableau III.15. Ce dernier regroupe les valeurs, des constantes de vitesse de la réaction, la vitesse initiale, le taux de dégradation à t =7 heures et le temps de demi-réaction.

Tableau.III.15. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour faible et forte concentration en oxydant.

	C_0 (mg/L)	$k_{app} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+5}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7 h
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	10	5,0±0,1	0,998	5,46±0,01	138,6	84,5
	500	11,0±0,1	0,997	12,01±0,03	63,0	96,7
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	10	5,8±0,1	0,998	6,33±0,02	119,5	88,1
	500	27,6±0,3	0,997	30,13±0,02	25,1	91,0

L'observation des valeurs des différents paramètres calculés montre qu'à de faibles concentrations en persulfate de potassium ou de sodium (10 mg/L), les cations présentent des effets négligeables sur la constante de vitesse ou sur la vitesse initiale de la réaction,

par contre, pour de fortes concentrations (500 mg/L), la constante de vitesse ainsi que la vitesse initiale sont multipliées par un facteur de 2,5 et le temps de demi-réaction est réduit dans un rapport de 2,5 en présence de l'ion sodium. Il est donc probable sinon indéniable que l'anion Na^+ intervient d'une façon ou d'une autre dans le mécanisme réactionnel de la photodégradation de la tylosine.

Afin de déterminer la concentration initiale optimale en oxydant donnant le meilleur taux d'abattement de la tylosine, l'évolution de la tylosine a été représentée en fonction de concentration initiale en oxydant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à $t=180$ minutes.

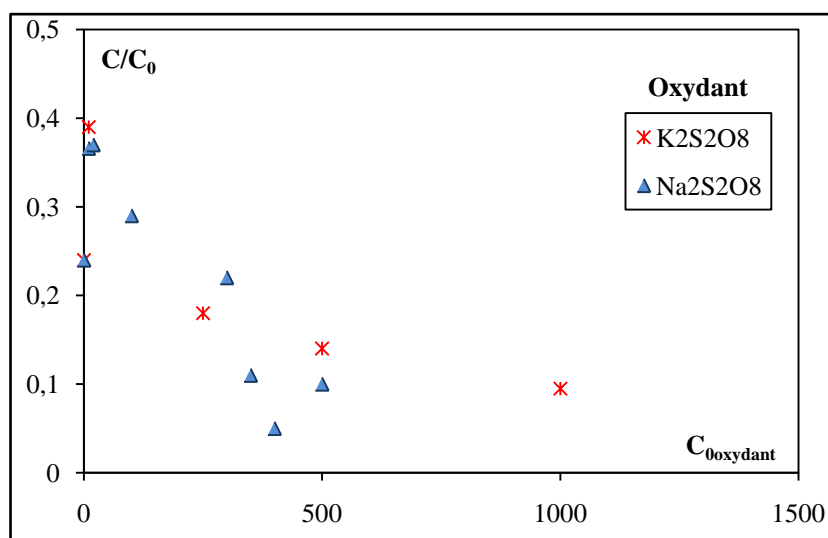
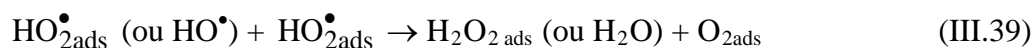
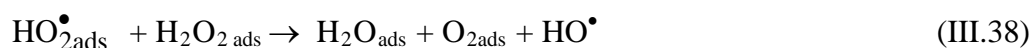


Figure.III.28. Evolution de la concentration réduite de la tylosine en fonction de la concentration initiale en oxydant (à $t=180$ minutes).

D'après les courbes représentées sur la figure III.28, nous constatons que la valeur optimale de l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ donnant la meilleure dégradation est égale à 400 mg/L. Néanmoins, la courbe obtenue pour le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ne représente pas un optimum, de ce fait lorsque la concentration en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ augmente la décomposition de la tylosine augmente.

III.2.3.4. Influence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène accélère la réaction de photodégradation des composés organiques par des réactions photoassistées à cause de son puissant pouvoir oxydant et son caractère de dissociation en radicaux hydroxyles. Les réactions initiées par la présence du peroxyde d'hydrogène soumis à une irradiation de longueur d'onde inférieure à 310 nm sont les suivantes :



Comparativement aux autres oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux, les radicaux HO^\bullet possèdent un pouvoir oxydant plus élevé ($E_0=2,80\text{ V}$) et conduisent à des attaques moins sélectives sur les composés organiques. La réactivité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ dépend de la nature du produit organique à décomposer et peut être très nettement défavorisée par la présence de pièges à radicaux tels que les ions bicarbonates et carbonates (Hoigne *et al.*, 1974 ; Guittonneau *et al.*, 1988).

L'étude de l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique de la tylosine a été effectuée pour les rapports molaires ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Tylosine}$) suivants : 1, 100, 200, 500, 1500 et 3000, en maintenant la concentration initiale en tylosine constante égale à 10 mg/L, un débit de recirculation de 347,6 mL/min, une distance de 5,5 cm, une puissance de 18 W et un pH libre (5,38-6,72) (conditions optimales).

Les courbes de la figure III.29 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en tylosine pour les différents rapports molaires ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{tylosine}$).

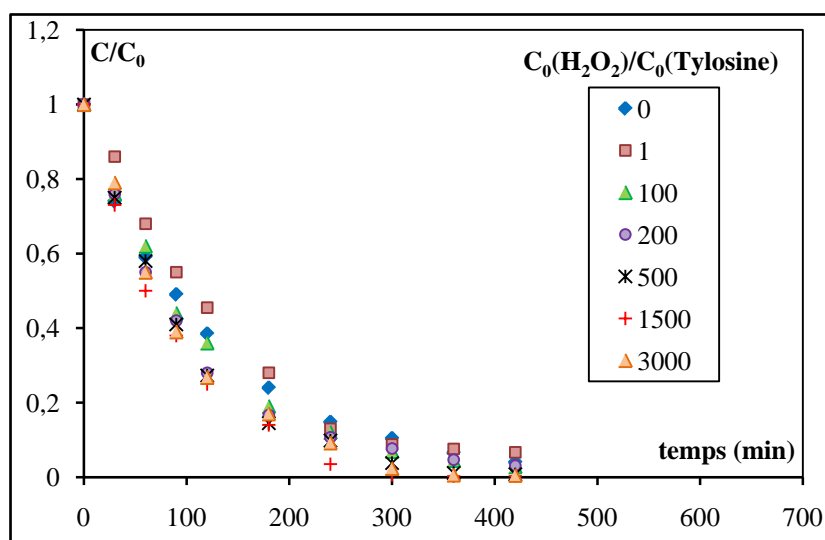


Figure.III.29. Evolution temporelle de la concentration réduite de la tylosine en présence du peroxyde d'hydrogène. ($C_0=10\text{ mg/L}$, $Q=347,6\text{ mL/min}$, $V=250\text{ mL}$).

Les courbes de la figure III.29 et les résultats rassemblés dans le tableau III.16 montrent l'importance de l'addition du peroxyde d'hydrogène puisqu'il accélère la réaction de photodégradation de façon importante et augmente l'élimination de la tylosine pour des rapports molaires supérieurs à 100. Nous remarquons qu'à partir d'un rapport molaire égal à 500, la décomposition de la tylosine est plus rapide. Ainsi, il est important de souligner que le taux d'élimination du polluant est directement lié à la concentration en H_2O_2 , une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène conduit à une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles, ce qui explique ce taux d'élimination important (99,8 %) pour un rapport molaire ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{tylosine}$) égal à 1500. La représentation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps permet de déterminer la constante cinétique apparente k_{app} , la courbe est représentée dans l'Annexe-3.

Le tableau III.16 regroupe les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales, des taux de dégradation et des temps de demi-réaction, pour les différents rapports molaires ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{tylosine}$).

Tableau .III.16. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation, temps de demi-réaction pour les différents rapports molaires (H_2O_2 /tylosine).

$C_0(H_2O_2)/C_0(Tylosine)$	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^5$ (mM/min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	X (%) à t=7 h
0	8,2±0,2	0,999	10,69±0,03	84,5	96,2
1	6,5±0,2	0,995	7,12±0,01	106,3	93,3
100	8,8±0,3	0,999	9,61±0,02	78,8	97,2
200	10,1±0,1	0,997	10,97±0,02	69,0	97,5
500	10,8±0,4	0,997	11,75±0,03	64,4	99,2
1500	11,1±0,2	0,998	12,10±0,01	62,6	99,8
3000	10,6±0,5	0,991	11,55±0,03	65,5	99,5

Afin d'évaluer la consommation de H_2O_2 dans la solution de tylosine, nous avons déterminé le nombre de moles de H_2O_2 non consommé par dosage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium dont le procédé est donné en Annexe-4.

Les courbes de la figure III.30 représentent l'évolution temporelle de la fraction de peroxyde d'hydrogène restant dans la solution lors de la dégradation de la tylosine pour différents rapports molaires (H_2O_2 /tylosine).

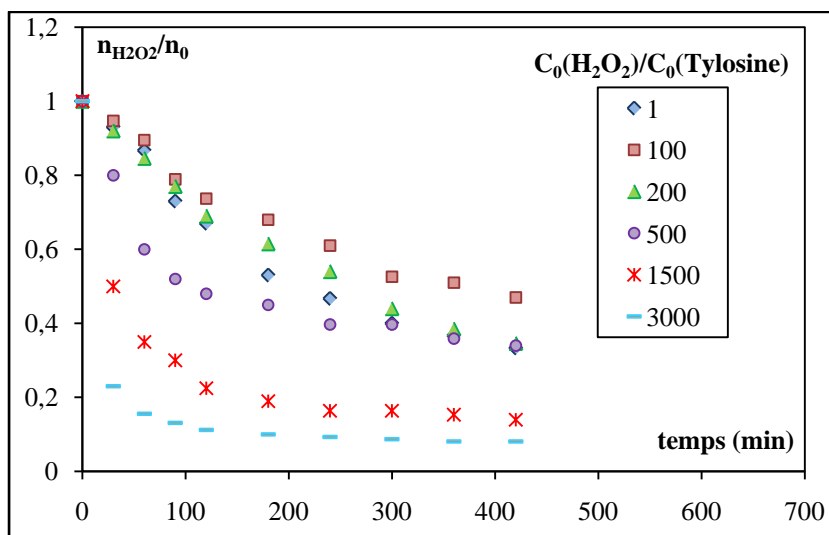


Figure.III.30. Evolution temporelle de la fraction de peroxyde d'hydrogène non consommée lors de la photodégradation de la tylosine.

La comparaison entre les courbes de la figure III.29 et III.30 montre que la décomposition de la tylosine croît avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 . Nous remarquons que la consommation du peroxyde d'hydrogène est assez rapide pendant la première heure où le taux de consommation pour le rapport molaire

H_2O_2 /tylosine égal à 3000 dépasse 80%. Ainsi, la présence des radicaux hydroxyles dans la solution polluée déclenche et accélère la réaction de la dégradation de façon importante pour les fortes concentrations.

Lopez-Penalver *et al.*, (2010), ont trouvé que l'efficacité du procédé photolytique lors de l'oxydation de la tétracycline était améliorée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène, et le pourcentage de dégradation de la tétracycline augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 dans la gamme de concentrations initiales étudiées allant de 2.10^{-2} à 2.10^{-1} mM en H_2O_2 .

Les études réalisées par Laoufi *et al.*, (2010), sur la dégradation du phénol et d'acide salicylique par la photocatalyse hétérogène ont montré que l'ajout de H_2O_2 a accéléré la dégradation du phénol de façon remarquable pour les trois rapports étudiés (H_2O_2 /phénol=1; 2 et 4) et la meilleure décomposition était obtenue avec un rapport molaire de 1, de plus, l'addition de H_2O_2 accélérât la dégradation de l'acide salicylique, ainsi la concentration en polluant diminuait faiblement avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et le rapport molaire optimal était égal à 4 avec un taux d'abattement de 82%.

Goncharuk *et al.*, (2010), ont étudié l'effet de la concentration initiale en H_2O_2 sur différents polluants, les résultats expérimentaux ont montré que leur décomposition croissait avec l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale.

Il a été montré que l'effet d' H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié. L'effet inhibiteur de H_2O_2 observé pour quelques rapports molaires (H_2O_2 /polluant) peut survenir par suite des modifications de la surface du dioxyde de titane lors des interactions avec H_2O_2 (Tryba *et al.*, 2006).

En 2007, Bhargavi *et al.*, ont trouvé que l'ajout de H_2O_2 inhibait la dégradation de pentachlorophénol. De même, en 2008, Plaminos *et al.*, ont trouvé que l'ajout de H_2O_2 n'avait aucune influence sur la dégradation du fluméquine.

III.2.4. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Généralement la cinétique de photodégradation des composés organiques suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de la catalyse hétérogène du système où la vitesse r varie proportionnellement avec le taux de recouvrement θ_r , comme expliqué en (I.37). Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est valable seulement dans le cas où la lumière réagit uniquement avec le catalyseur. Cela signifie qu'en aucun cas, le composé ainsi que ses intermédiaires éventuels ne doivent absorber la lumière émise par la lampe.

A partir de ce modèle, la constante d'équilibre d'adsorption de L-H et la constante cinétique sont obtenues en représentant $1/k_{app}$ en fonction de C_0 , (Wang *et al.*, 2000).

L'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation de la tylosine, a été confirmée par la droite obtenue par la représentation de l'inverse de la constante apparente en fonction de la concentration initiale en substrat, à partir de l'équation (I.46), la représentation de cette équation est illustrée par la figure III.31. Les valeurs de la constante cinétique et de la constante d'équilibre d'adsorption ont été calculées et rassemblées dans le tableau III.17.

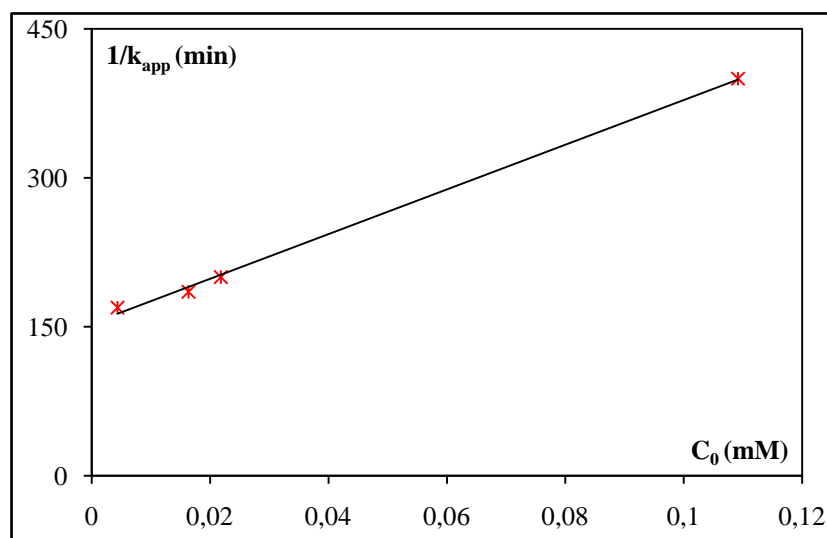


Figure.III.31. Evolution de $1/k_{app}$ en fonction de C_0 .

La représentation de $1/k_{app}$ en fonction de C_0 lors de la dégradation de la tylosine aboutissant à une droite, confirme les cinétiques obtenues, à savoir des cinétiques de réactions de pseudo-premier ordre. La constante cinétique et la constante d'équilibre d'adsorption ont été calculées par la méthode de la régression linéaire.

Tableau.III.17. Valeurs de la constante de vitesse k_r et la constante d'équilibre d'adsorption K de la tylosine à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans les conditions optimales.

$k_r \times 10^4$ (mol/L.min)	K (L/mol)	$k_{app} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2
4,44±0,01	14,69±0,01	6,53±0,02	0,998

Comme le montre le tableau III.17, la valeur du coefficient de corrélation (R^2) est égale à 0,998, ce qui confirme les cinétiques trouvées lors de l'étude expérimentale. De plus, ces résultats confirment que la photodégradation de la tylosine se déroule à la surface du dioxyde de titane.

La dégradation photocatalytique de l'antibiotique tylosine par le semi-conducteur TiO_2 a été étudiée dans un réacteur à lit fixe. Ce type de réacteur apparaît comme une alternative prometteuse pour la dégradation de la tylosine et de plusieurs autres composés organiques persistants dans l'environnement. Ainsi :

- L'étude comparative entre les différents procédés d'élimination de la tylosine a montré que la photocatalyse en présence ou en l'absence d'oxydants (TiO_2/UV et $TiO_2/UV/H_2O_2$) s'avèrent être les plus performant pour l'élimination de la tylosine en solution aqueuse.

L'effet des différents paramètres a montré que chacun d'eux influait soit en avantageant le processus photocatalytique soit en le défavorisant:

- le débit optimum a été obtenu pour un débit de 347,6mL/min ;
- la position optimale du réacteur, permettant une irradiation maximale de la plaque supportant le catalyseur était de 5,5 cm ;

- la décomposition de la tylosine était favorisée pour des concentrations initiales faibles en tylosine ;
- le taux d’abattement de la tylosine diminuait avec l’augmentation du volume, le volume optimum obtenu était de 250 mL ;
- parmi tous les acides étudiés, l’acide sulfurique présentait les meilleures aptitudes à décomposer la tylosine ;
- le meilleur taux de dégradation a été obtenu pour un pH égal à 3 ajusté. Néanmoins, la plus faible dégradation a été obtenue pour un pH basique égal à 11 ajusté ;
- l’utilisation d’accepteurs d’électrons tels que (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à des concentrations élevées dans la photocatalyse, a permis d’augmenter la vitesse de la réaction d’une façon remarquable et d’éliminer totalement le polluant ;
- la cinétique de dégradation de la tylosine, a été décrite de façon satisfaisante par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et les vitesses de disparition de l’antibiotique ont montré qu’elles suivaient une cinétique de pseudo-premier ordre.

III.3. Etude de la cinétique d’adsorption et de la co-adsorption

Les rejets industriels et urbains ayant des compositions très hétérogènes car ils contiennent un mélange complexe renfermant plusieurs composés chimiques, il est impossible d’étudier l’élimination d’un constituant en particulier sans prendre en considération les interactions pouvant intervenir entre les différents polluants et composés se trouvant dans les eaux usées.

Dans le but de répondre à ce genre de problème, nous nous sommes intéressées à l’étude de l’adsorption de deux antibiotiques (tylosine et spiramycine) seuls et lorsqu’ils sont mélangés (co-adsorption).

III.3.1. Cinétique d’adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière: le solvant et le soluté, manifestent une tendance à s’adsorber à la surface du solide. Il y’a donc compétition en surface entre les deux adsorbats (solvant et polluant), chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique, de sa concentration et de son affinité vis-à-vis des sites actifs. Dans les phénomènes d’adsorption, l’adsorption du solvant (eau bidistillée) peut être négligée devant celle du soluté (Gregg *et al.*, 1967).

La cinétique d’adsorption de la tylosine et de la spiramycine seules par le TiO_2 a été étudiée pour une concentration initiale de 10 mg/L, avec les conditions opératoires optimales obtenues lors des études précédentes : $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL, pH libre.

Les courbes de la figure III.32 représentent l’évolution temporelle du pourcentage adsorbé en tylosine et en spiramycine seules.

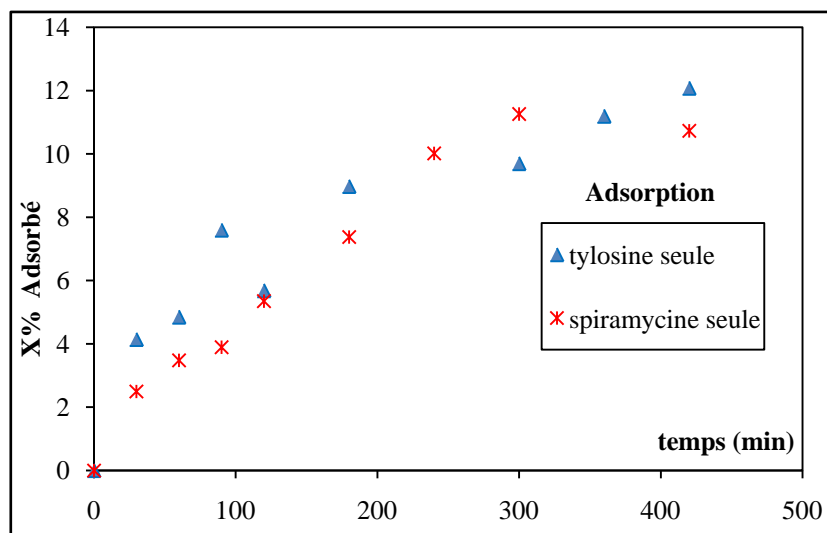


Figure.III.32. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques seuls ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, $V=250$ mL, pH libre).

Les courbes représentant l'évolution du taux adsorbé de la tylosine et de la spiramycine seules par le TiO_2 en fonction du temps montrent que :

- les deux courbes sont très rapprochées et les deux polluants s'adsorbent de la même façon, ainsi les taux adsorbés après sept heures de contact sont respectivement de 12% et 11% ;
- le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est d'environ 6 heures pour la tylosine et 5 heures pour la spiramycine ;
- l'évolution du taux adsorbé de la tylosine et de la spiramycine par le TiO_2 en fonction du temps de contact aboutit à un palier de saturation, avant d'atteindre ce palier l'adsorbat se fixe plus au moins rapidement durant les cinq premières heures à la surface de TiO_2 , sur les sites actifs encore vierge au départ, l'adsorption est très rapide et la rétention des antibiotiques augmente en fonction du temps. Au niveau du palier, l'équilibre thermodynamique d'adsorption étant atteint, la vitesse d'adsorption est égale à celle de désorption, ce qui implique une saturation de l'adsorbant

III.3.2. Cinétique de co-adsorption

Afin d'étudier les interactions pouvant apparaître lorsque deux antibiotiques coexistent dans une solution aqueuse, nous avons suivi le taux éliminé des deux polluants pour deux concentrations initiales : 5 mg/L et 10 mg/L.

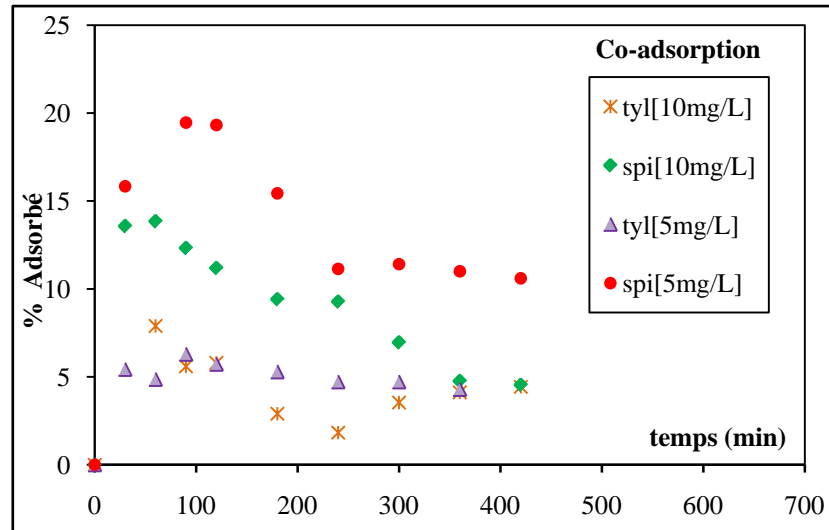


Figure.III.33. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques dans le mélange. ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ou $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ $Q=347,6 \text{ mL/min}$; pH libre).

La représentation du taux adsorbé de la tylosine et de la spiramycine dans le mélange par le TiO_2 en fonction du temps montre que :

- Pour les concentrations de 5 mg/L ($C_{0\text{tyl}}=5,46 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$, $C_{0\text{spi}}=5,93 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$), nous constatons que les deux antibiotiques s'éliminent à des taux différents, la spiramycine s'adsorbe mieux que la tylosine et les taux éliminés après sept heures de co-adsorption sont respectivement de 11% et 4%. L'équilibre d'adsorption est obtenu au bout de 4 heures de contact pour la spiramycine et la tylosine.

- Pour les concentrations de 10 mg/L ($C_{0\text{tyl}}=10,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$, $C_{0\text{spi}}=11,86 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$), l'allure des courbes diffère quelque peu des précédentes, néanmoins elles présentent un palier correspondant à un équilibre d'adsorption qui est égal à 6 heures pour les deux antibiotiques. Les taux adsorbés après sept heures de co-adsorption sont égaux à 4% et 4,8% pour la tylosine et la spiramycine respectivement.

- Pour une concentration des deux polluants égale à 5 mg/L, nous constatons qu'au début de l'adsorption les molécules de spiramycine sont fortement attirées par le TiO_2 , ces molécules sont ensuite relarguées et remplacées par les molécules de tylosine jusqu'à atteindre un équilibre où les taux adsorbés en spiramycine et tylosine sont respectivement égaux à 11 et 4%. Ce phénomène peut s'expliquer par une affinité de la spiramycine vis-à-vis du TiO_2 , mais les liaisons adsorbat-adsorbant étant assez faibles et vu les fortes interactions, les molécules de la spiramycine de volume plus important comparé à la tylosine sont désorbées et remplacées par les molécules de tylosine qui semble présenter des liaisons plus fortes.

- Le taux adsorbé de la tylosine et la spiramycine après sept heures de co-adsorption pour une faible concentration (5 mg/L) est plus important par rapport à celui d'une concentration plus grande (10 mg/L).

- La capacité d'adsorption des antibiotiques dans le mélange diminue pour chacun des deux, ce phénomène est dû probablement à une compétition sur les sites d'adsorption entre la tylosine et la spiramycine (Almardini F., 2008).

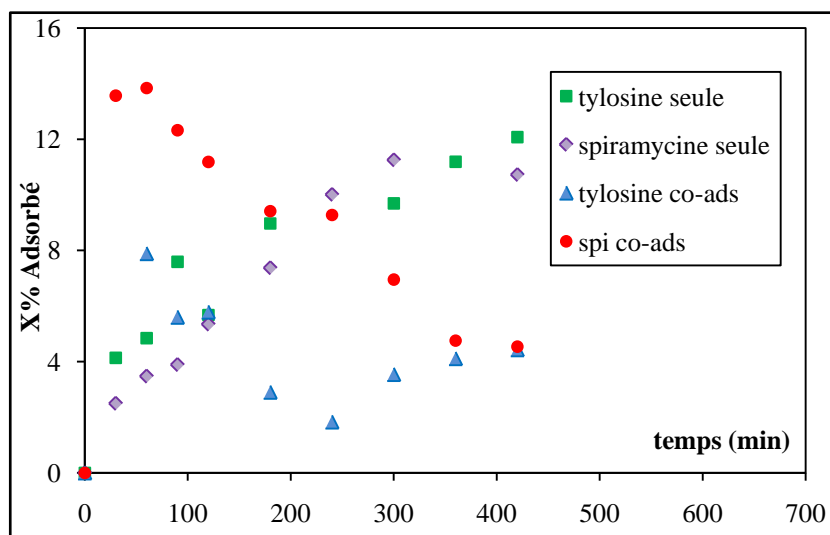


Figure.III.34. Evolution temporelle du taux adsorbé des antibiotiques individuels et dans le mélange. ($C_0=10$ mg/L, $Q=347,6$ mL/min, pH libre).

La comparaison entre les courbes de la figure III.34 correspondant à l'adsorption des deux polluants lorsqu'ils sont présents ensemble et pris séparément montre qu'il s'établit de fortes interactions lors du déroulement de ce processus. Le taux adsorbé à l'équilibre pour chacun des deux antibiotiques est beaucoup faible lorsqu'ils sont ensemble. Les courbes montrent que les antibiotiques s'adsorbent trois fois mieux lorsqu'ils se trouvent seuls.

III.3.3. Application des modèles cinétiques d'adsorption

Cette étude a pour objectif de vérifier l'application de certains modèles cinétiques d'adsorption donnés dans la littérature pour les deux antibiotiques étudiés. Nous nous limiterons aux modèles de diffusion externe et de réaction de surface (de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre). Ces modèles permettent d'accéder aux constantes d'équilibre d'adsorption.

III.3.3.1. Diffusion externe

Dans le but d'évaluer l'importance de l'étape de diffusion externe, le modèle classique de transfert de matière entre deux phases, exposé dans la partie bibliographique, a été testé (équation I.33), en traçant $\ln [C_0 - C_{eq}] / (C(t) - C_{eq})$ en fonction du temps.

Les courbes de la figure III.35 et III.36 représentent l'application du modèle de diffusion externe de la tylosine et de la spiramycine seules.

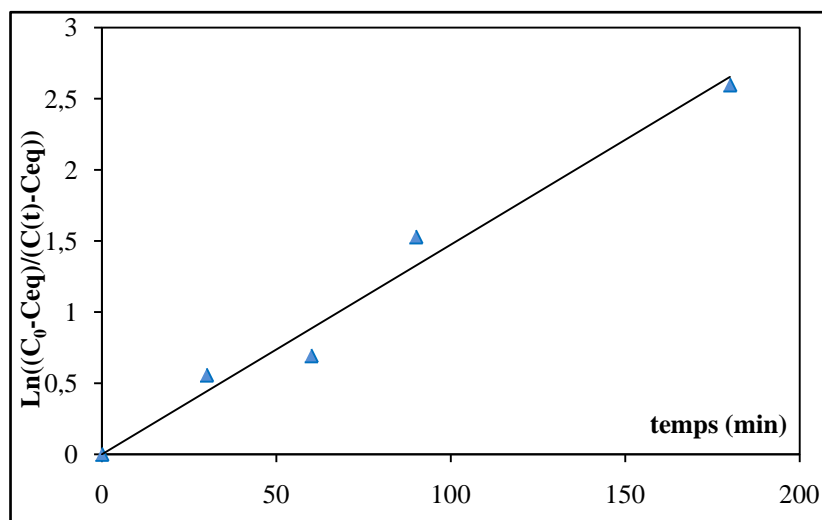


Figure.III.35. Modèle de diffusion externe appliqué à la tylosine seule.

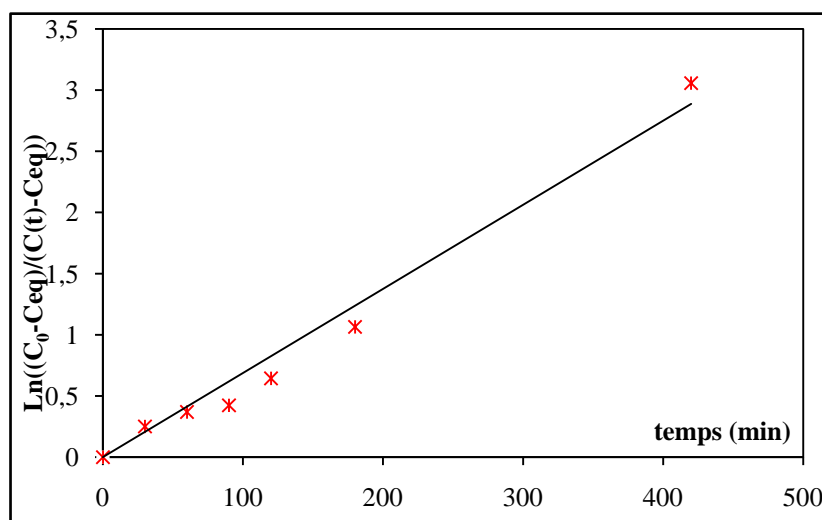


Figure.III.36. Modèle de diffusion externe appliqué à la spiramycine seule.

Comme le montrent les courbes illustrées sur les figures III.35 et III.36, le modèle de diffusion externe s'applique convenablement pour les deux antibiotiques seuls, ce sont des droites qui passent par l'origine avec un coefficient de corrélation important pour la tylosine et la spiramycine, par contre ce modèle ne s'applique pas pour les deux antibiotiques mélangés (les coefficients de corrélation trouvés étant très faibles). Le tableau III.18 rassemble les valeurs des constantes apparentes d'adsorption et des coefficients de régression.

Tableau.III.18. Valeurs des constantes apparentes d'adsorption et des coefficients de régression pour la diffusion externe.

	Diffusion externe	
	$k'_{app} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2
Tylosine seule	14,7±2,7	0,993
Spiramycine seule	7,0±1,7	0,993

III.3.3.2. Réaction de surface

Les modèles de pseudo-premier ordre et de second ordre global ont été testés sur les deux antibiotiques séparément et dans le mélange (équations I.34.b et I.36 respectivement). Les courbes de la figure III.37 et III.38 représentent la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre respectivement, pour la tylosine seule.

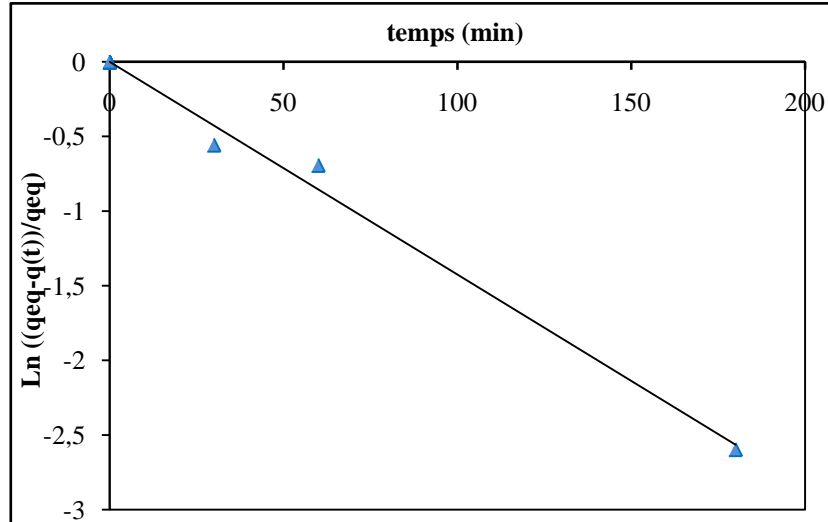


Figure.III.37. Application du modèle de pseudo-premier ordre pour la tylosine seule.

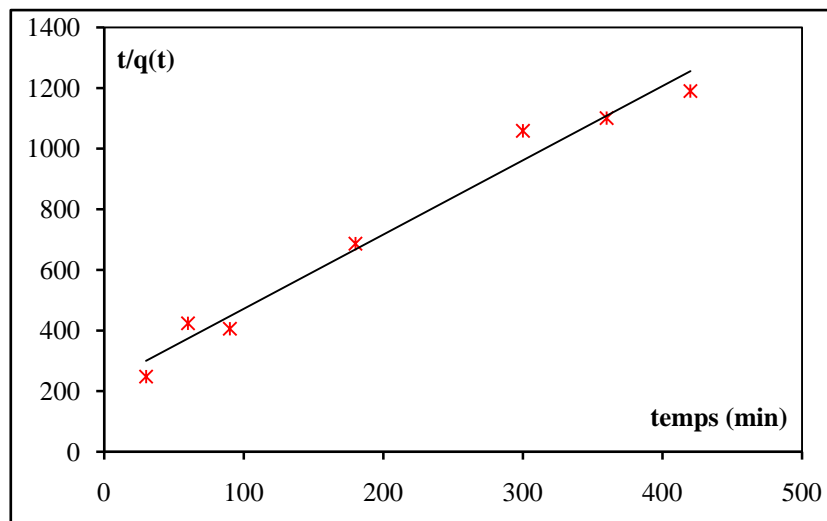


Figure.III.38. Application du modèle de pseudo-second ordre pour la tylosine seule.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les deux modèles répondent à la cinétique d'adsorption de la tylosine sur le dioxyde de titane, la valeur de coefficient de corrélation est égale à 0,996 pour le modèle de pseudo-premier ordre et 0,988 pour le modèle de pseudo-second ordre.

Les courbes de la figure III.39 et III.40 représentent la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre respectivement, de la spiramycine seule.

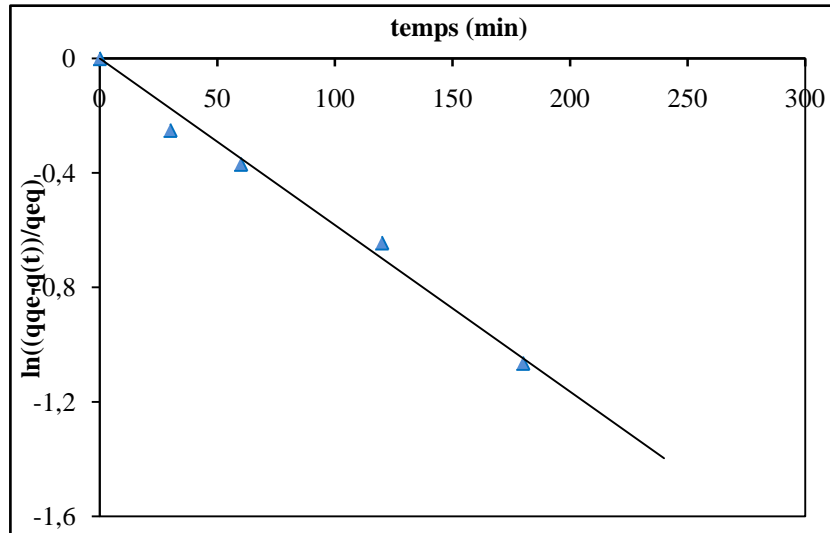


Figure.III.39. Modèle de pseudo- premier ordre pour la spiramycine seule.

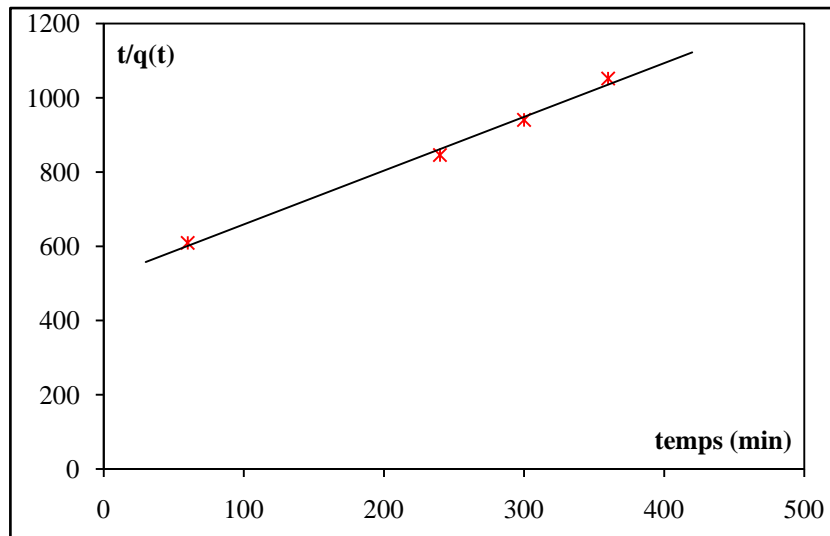


Figure.III.40. Modèle de pseudo-second ordre pour la spiramycine seule.

Les résultats obtenus montrent que lorsque la spiramycine est seule, les deux modèles cinétiques s'appliquent, néanmoins, en observant les courbes des figures III.39 et III.40 le modèle de pseudo-second ordre semble le mieux représenter les valeurs expérimentales.

Les courbes de la figure III.41 et III.42 représentent la cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre de la tylosine et de la spiramycine en co-adsorption.

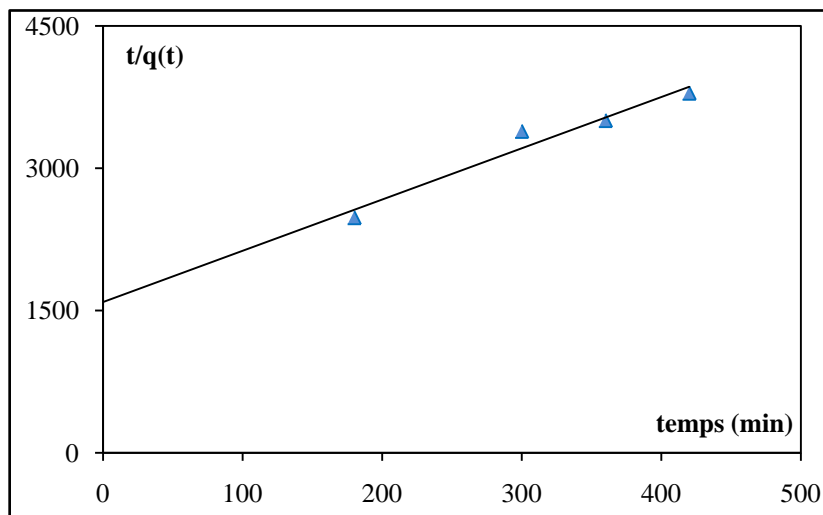


Figure.III.41. Modèle de pseudo-second ordre de la tylosine en co-adsorption.

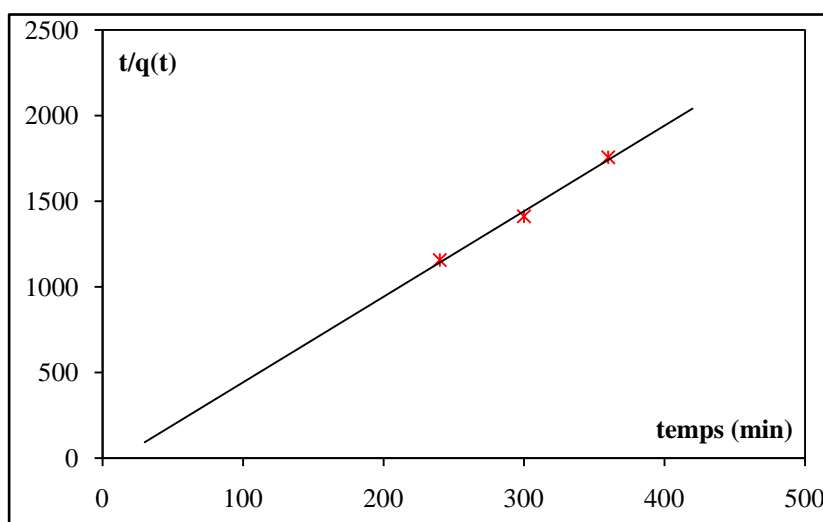


Figure.III.42. Modèle de pseudo-second ordre de la spiramycine en co-adsorption.

Les courbes des figures III.41 et III.42 montrent que lorsque les deux polluants sont en co-adsorption, leur cinétique obéit au modèle de pseudo-second ordre. Le tableau III.19 rassemble les valeurs des constantes apparentes de pseudo-premier et pseudo-second ordre et des coefficients de régression.

Tableau.III.19. Valeurs des constantes apparentes de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre et des coefficients de régression.

Modèles cinétiques	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre		q_{eq}
	$k'_{app1} \times 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	k'_{app2} ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	
Tylosine seule	$14,5 \pm 0,4$	0,996	—	—	0,28
Spiramycine seule	$7,1 \pm 0,3$	0,995	—	—	0,31
Tylosine en co-ads	NA	NA	$5,40 \pm 0,04$	0,977	0,18
Spiramycine en co-ads	NA	NA	$5,00 \pm 0,02$	0,996	0,29

L'application des modèles de réaction de surface sur les deux antibiotiques lorsqu'ils sont seuls montre que la tylosine obéit au modèle cinétique du pseudo- premier ordre, pour la spiramycine, elle suit la cinétique du pseudo-second ordre. Lorsque les deux polluants sont mélangés, le modèle du pseudo-second ordre s'applique d'une manière satisfaisante alors que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre n'est pas applicable (NA).

III.4. Etude de la co-dégradation de mélange de polluants

L'analyse des eaux provenant des rejets industriels a montré qu'ils contiennent un mélange complexe de plusieurs composés chimiques, il est donc important d'étudier les interactions des différentes espèces polluantes afin de prévoir le type de traitement le plus approprié et l'ordre d'élimination de chacune d'elles.

Le procédé photocatalytique est basé sur sa capacité à dégrader la matière organique en solution aqueuse par le biais des radicaux hydroxyles produits par la réaction des molécules d'eau ou des ions hydroxyles avec les trous générés par l'excitation des particules du catalyseur TiO_2 par une lumière UV. Aussi est-il intéressant d'étudier le comportement du système lorsqu'un composé organique est mis en compétition avec le composé cible dans le milieu réactionnel. A cet effet, une étude de co-dégradation a été réalisée pour le mélange tylosine-spiramycine à des rapports molaires différents.

Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires optimales obtenues lors de l'étude paramétrique : $Q=347,6$ mL/min; $D=5,5$ cm, $V=250$ mL, pH libre et pour deux domaines de concentration étudiés :

- faible concentration : est de l'ordre de $C_0=10^{-5}$ moles/L ;
- forte concentration : est de l'ordre de $C_0=10^{-4}$ moles/L.

Pour chaque domaine de concentrations, plusieurs cas ont été étudiés selon la quantité relative d'un des polluants par rapport à l'autre, trois cas ont été considérés :

- la spiramycine en excès par rapport à la tylosine ;
- la tylosine en excès par rapport à la spiramycine ;
- les deux polluants avec un nombre de moles identique.

III.4.1. Faible concentration

Dans le but d'étudier le comportement de la tylosine en présence de la spiramycine sur la dégradation de la tylosine, nous avons préparé des solutions contenant ces deux antibiotiques, tout en maintenant la concentration en tylosine constante (9,16 mg/L) et en faisant varier la concentration du deuxième polluant. Le mélange des deux antibiotiques est préparé selon les rapports molaires tylosine/spiramycine $[\text{tyl}]/[\text{spi}]$ suivants : 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 5. Le tableau III.20 rassemble les compositions en antibiotiques (tylosine et spiramycine) choisies:

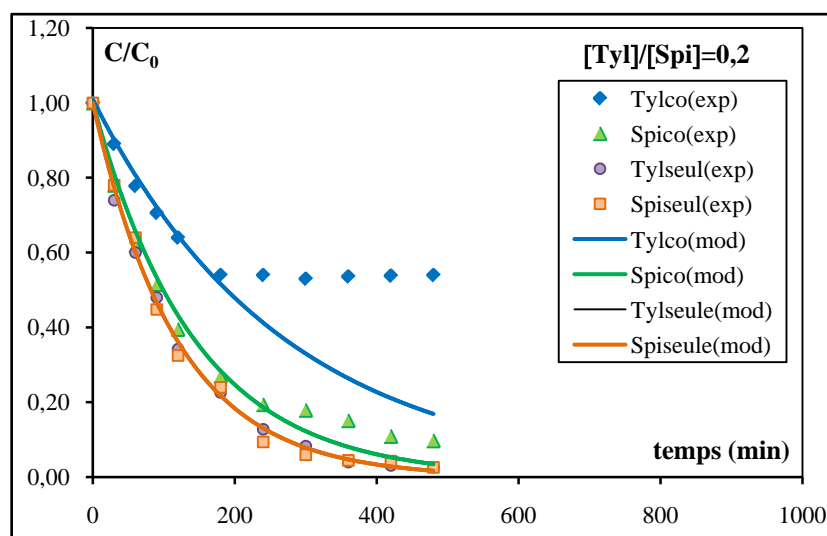
Tableau.III.20. Différents rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine ($C_0=10^{-5}$ mole/L).

$R=C_{\text{tyl}}/C_{\text{spi}}$	C_{tyl} (mg/L)	C_{spi} (mg/L)
0,2	9,16 (10^{-5} moles/L)	42,15 (5×10^{-5} moles/L)
0,5	9,16	16,86 (2×10^{-5} moles/L)
1	9,16	8,43 (1×10^{-5} moles/L)
1,5	9,16	5,62 ($0,66 \times 10^{-5}$ moles/L)
2	9,16	4,22 ($0,5 \times 10^{-5}$ moles/L)
5	9,16	1,69 ($0,2 \times 10^{-5}$ moles/L)

a) La spiramycine est en excès par rapport à la tylosine

Des solutions de rapports molaires [tyl]/[spi] égaux à 0,2 et 0,5 ont été préparées, en maintenant une concentration fixe en tylosine de 9,16 mg /L.

Les courbes de la figure III.43 et III.44 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour les rapports molaires 0,2 et 0,5 respectivement.

**Figure.III.43.** Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=0,2.

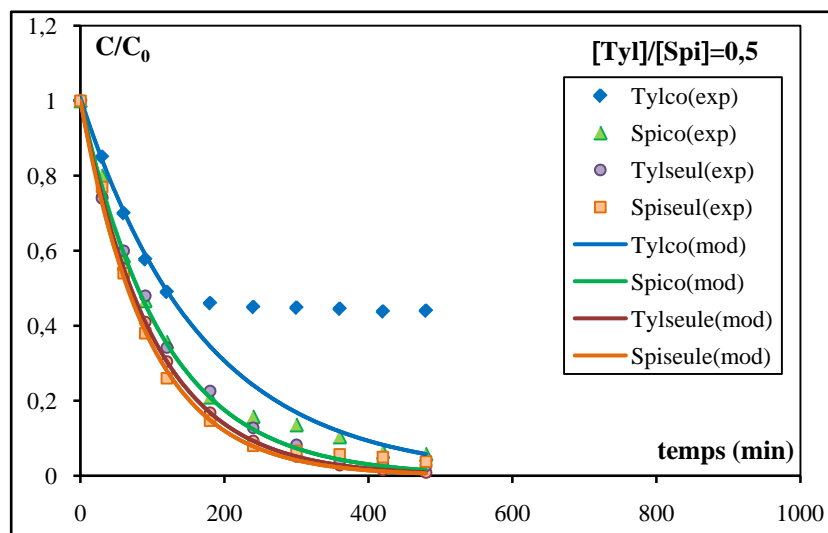


Figure.III.44. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=0,5.

Les courbes obtenues montrent que pour les deux rapports molaires étudiés, la tylosine et la spiramycine seules se dégradent mieux que lorsqu'elles sont mélangées. Il est à remarquer que lors de la co-dégradation, la décomposition de la tylosine est ralentie par la présence de la spiramycine. De plus, l'oxydation de la tylosine est importante pendant les trois premières heures (40 à 50% était oxydé), au delà de cette période, la concentration devient constante et se stabilise, ce plateau peut s'expliquer par l'adsorption des produits de dégradation qui pourraient présenter une affinité plus importante vis-à-vis du catalyseur. Par contre, l'élimination de la spiramycine est beaucoup plus importante par rapport à la tylosine. Les taux d'abattement de la tylosine en co-dégradation après 7 heures d'exposition à lumière ultraviolette sont de 46% et 56% pour les rapports 0,2 et 0,5 respectivement et ceux de la spiramycine sont 7 et $8,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les rapports 0,2 et 0,5 respectivement. La constante cinétique calculée pour la tylosine seule est de $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, celles obtenues lors de la co-dégradation sont de $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les rapports molaires 0,2 et 0,5 respectivement.

Ce phénomène peut s'expliquer, en outre, par l'existence d'une compétition entre les deux molécules pouvant provenir d'un encombrement stérique et de l'existence d'une affinité plus importante entre la spiramycine (en co-dégradation) et le dioxyde de titane. Lorsque les polluants sont seuls les courbes sont confondues, donc les deux molécules ont la même affinité envers le TiO_2 .

b) Mélange équimolaire des deux polluants

Une solution contenant $9,16 \text{ mg/L}$ (10^{-5} moles/L) de tylosine et $8,43 \text{ mg/L}$ (10^{-5} moles/L) de spiramycine correspondant à un rapport molaire égal à 1.

La courbe de la figure III.45 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés.

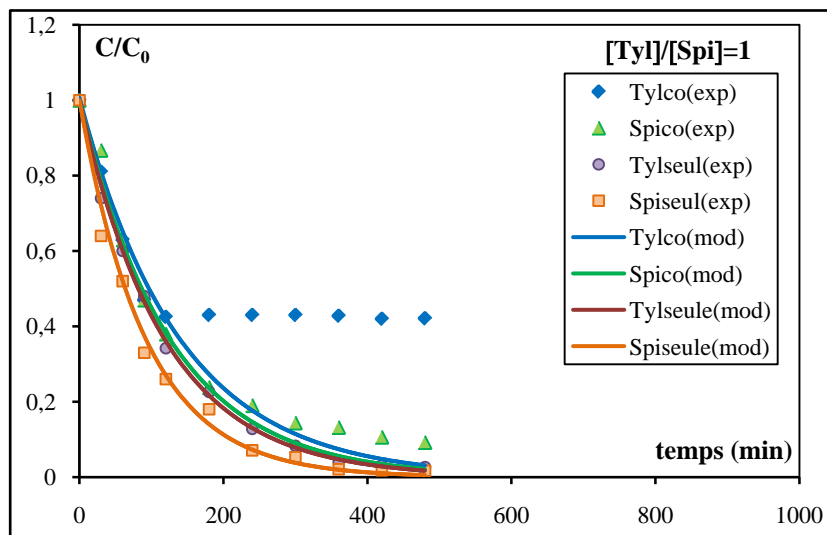


Figure.III.45. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1.

Les courbes de la figure III.45 montre que la dégradation de la tylosine est beaucoup plus facile lorsqu'elle est seule que mélangée, par contre, la décomposition de la spiramycine est importante dans les deux cas. La présence de la spiramycine dans le mélange a un grand impact sur la décomposition de la tylosine où les taux d'abattement après 7 heures d'exposition à la lumière ultraviolette étaient de 61,5% et 91% pour la tylosine et la spiramycine respectivement dans le mélange. Les constantes cinétiques calculées pour la tylosine et la spiramycine seules sont de l'ordre de $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $10,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement et celles obtenues lors de la co-dégradation sont égales à $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ calculées pour la tylosine et la spiramycine mélangées respectivement. Une réduction importante de la tylosine en co-dégradation a été observée pendant les deux premières heures où le taux d'élimination de la tylosine atteint 57% pour ensuite se stabiliser.

c) La tylosine est en excès par rapport à la spiramycine

Des solutions de rapports molaires égales à 1,5 ; 2 et 5 ont été préparées, en maintenant une concentration fixe en tylosine de 9,16 mg /L.

Les courbes des figures III.46 et III.47 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour les rapports molaires 1,5 et 2 respectivement.

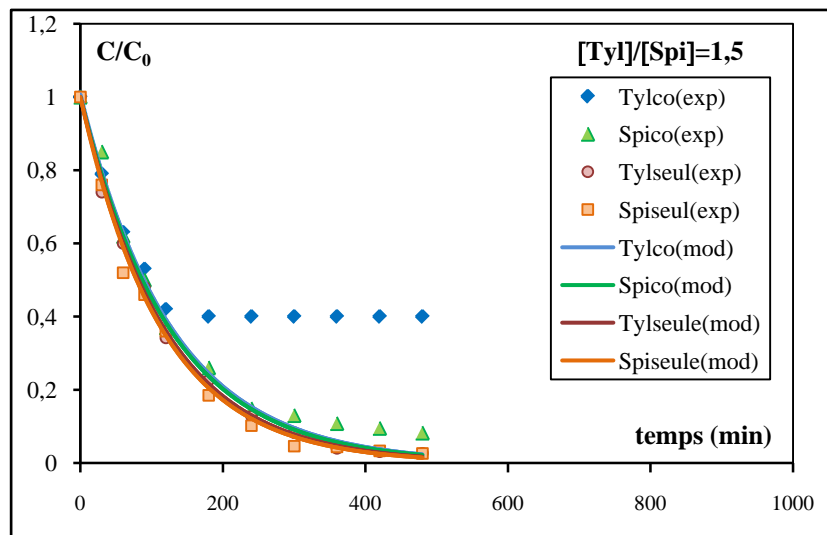


Figure.III.46. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1,5.

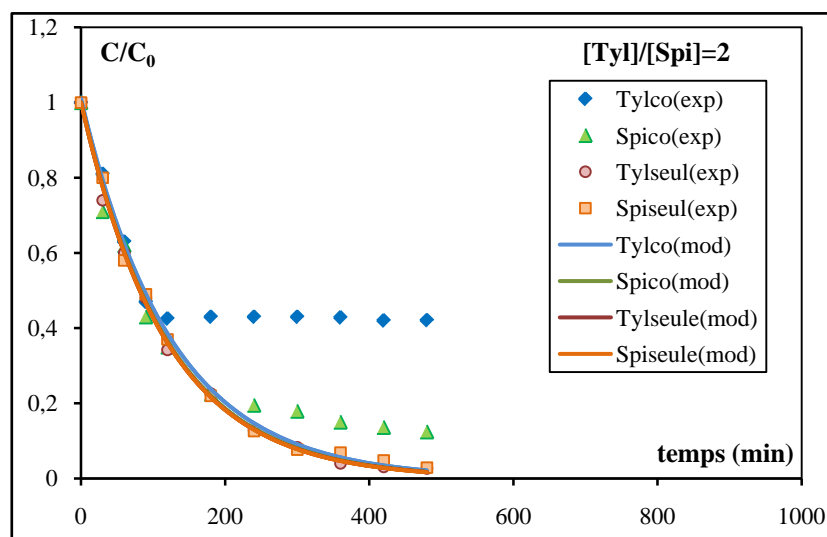


Figure.III.47. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=2.

Nous remarquons que pour ces deux rapports, la tylosine seule se dégrade plus facilement que lorsqu'elle est mélangée. Par contre, la dégradation de la spiramycine n'est pas influencée par la présence de la tylosine, il y a une légère différence entre les deux cas (seule et co-dégradée).

Notons que lors de la co-dégradation, la dégradation de la tylosine semble être gênée par la présence de la spiramycine, bien que la quantité éliminée durant les deux premières heures soit importante et où le taux d'abattement avoisine les 60%. Au delà des deux heures d'irradiation un palier apparaît, signifiant que la photodégradation de la tylosine est arrêtée. Les constantes apparentes de la tylosine sont de $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de $8,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les rapports molaires 1,5 et 2 respectivement et celles de la spiramycine sont de $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour les deux rapports molaires. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une compétition entre les deux molécules pouvant provenir d'un encombrement stérique et de l'existence d'une affinité plus importante entre la spiramycine (en co-dégradation) et le dioxyde de titane. Lorsque les polluants sont seuls les courbes sont confondues, donc les deux molécules ont la même affinité envers le TiO_2 .

La courbe de la figure III.48 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux

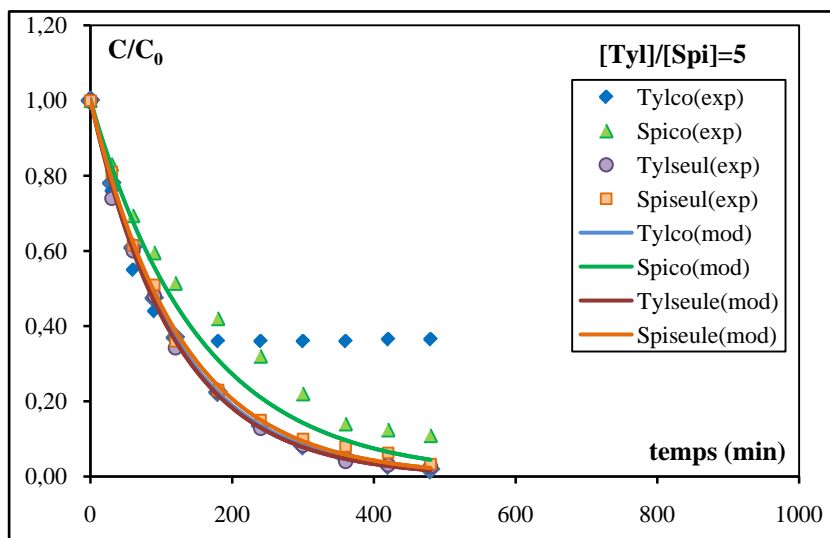


Figure.III.48. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=5.

L'étude de la co-dégradation, pour ce rapport, a montré que la tylosine et la spiramycine seules se dégradent mieux que lorsqu'elles sont mélangées. Il est à remarquer que lors de la co-dégradation, la décomposition de la tylosine est meilleure par rapport à la spiramycine pendant les deux premières heures d'irradiation où le taux de dégradation de la tylosine atteint 63% et celui de la spiramycine 48%. La dégradation de la tylosine s'arrête alors que celle de la spiramycine se prolonge.

Le tableau III.21 rassemble les valeurs des constantes apparentes déterminées par régression linéaire et les taux d'abattement pour les différents rapports molaires étudiés

Tableau.III.21. Valeurs des constantes cinétiques et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation ultraviolette.

		$K_{app_3} \times 10^4$ (min^{-1})	R^2	X(%) à t=7 heures
[tyl]/[spi]=0,2	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	8,5±0,1	0,996	97,4
	tylosine (co)	3,8±0,3	0,995	46,0
	Spiramycine(co)	7,0±0,2	0,997	90,3
[tyl]/[spi]=0,5	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	10,6±0,2	0,998	96,2
	tylosine (co)	6,0±0,2	0,999	56,0
	Spiramycine(co)	8,7±0,1	0,999	94,2
[tyl]/[spi]=1	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	10,9±0,3	0,997	98,3
	tylosine (co)	7,3±0,2	0,994	61,5
	Spiramycine(co)	8,0±0,1	0,993	90,8
[tyl]/[spi]=1,5	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	8,8±0,2	0,999	97,4
	tylosine (co)	7,9±0,2	0,997	60,0
	Spiramycine(co)	8,0±0,1	0,997	91,8
[tyl]/[spi]= 2	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	8,5±0,2	0,999	97,0
	tylosine (co)	8,1±0,1	0,993	57,9
	Spiramycine(co)	8,4±0,3	0,992	87,6
[tyl]/[spi]=5	tylosine (seule)	8,5±0,1	0,999	97,3
	Spiramycine(seule)	7,9±0,2	0,997	96,7
	tylosine (co)	8,4±0,3	0,995	63,5
	Spiramycine(co)	6,5±0,3	0,996	89,0

L'observation des valeurs des constantes cinétiques pour les différents rapports molaires montre qu'elles ne varient pas avec ce dernier pour les deux antibiotiques, aussi bien lors de la dégradation simple que la co-dégradation. Par contre, pour les taux d'abattement, lors de la co-dégradation, la tylosine atteint un taux d'élimination de 60% au

bout de 7 heures d'irradiation pour tous les rapports molaires sauf pour $R = 0,2$ ou le taux ne dépasse 46%, lorsque la tylosine est traitée seule ce taux atteint 97%. Pour la spiramycine, lorsqu'elle est traitée seule, le taux d'abattement atteint la valeur de 97% pour les différents rapports molaires, en présence de la tylosine, ce taux chute légèrement et tend vers 90%. Au vu de ces résultats, il est plus judicieux, lorsque ces deux antibiotiques sont détectés dans une eau polluée, d'éliminer en premier lieu la spiramycine afin de libérer les sites actifs qui par la suite seront occupés par les molécules de tylosine qui à leur tour seront traitées par photocatalyse.

III.4.2. Forte concentration

Dans le but d'étudier l'influence de la présence de la spiramycine sur la dégradation de la tylosine, nous avons préparé des solutions contenant ces deux polluants, tout en maintenant la concentration en tylosine constante (91,6 mg/L) et en faisant varier la concentration de la spiramycine. Le mélange des deux antibiotiques est préparé selon les rapports molaires tylosine/spiramycine $[tyl]/[spi]$ suivants : 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2.

Le tableau III.22 rassemble les compositions en tylosine et en spiramycine choisies pour cette étude.

Tableau.III.22. Différents rapports molaires choisis pour la photocatalyse du mélange tylosine/spiramycine ($C_0=10^{-4}$ mole/L).

$R=C_{tyl}/C_{spi}$	C_{tyl} (mg/L)	C_{spi} (mg/L)
0,25	91,6 (10^{-4} moles/L)	337,2 (4×10^{-4} moles/L)
0,5	91,6	168,6 (2×10^{-4} moles/L)
1	91,6	84,3 (1×10^{-4} moles/L)
1,5	91,6	56,2 ($0,66 \times 10^{-4}$ moles/L)
2	91,6	42,2 ($0,5 \times 10^{-4}$ moles/L)

a) La spiramycine est en excès par rapport à la tylosine

Des solutions de rapports molaires égaux à 0,25 et 0,5 ont été préparées, en maintenant une concentration fixe en tylosine de 91,6 mg /L.

La figure III.49 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour le rapport molaire 0,25.

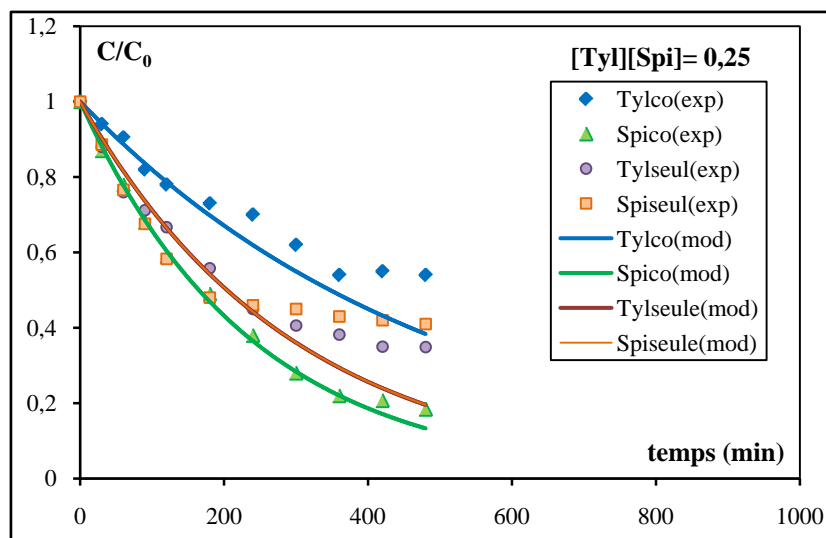


Figure.III.49. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=0,25$.

D'après la figure III.49, nous remarquons que la décomposition de la tylosine est assez importante en l'absence de la spiramycine dans le mélange, comparativement à celle de la co-dégradation. Par contre, l'oxydation de la spiramycine est plus rapide en co-dégradation que lorsqu'elle est seule. La présence de la spiramycine dans le mélange a un grand impact sur la dégradation de la tylosine, sa présence a ralenti la vitesse de dégradation de la tylosine d'une façon importante.

Les constantes de vitesse de la tylosine, lorsqu'elle se trouve seule et dans le mélange, sont de $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de $2,10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement, alors que pour la spiramycine, elles sont de $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement.

La figure III.50 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour le rapport molaire 0,5.

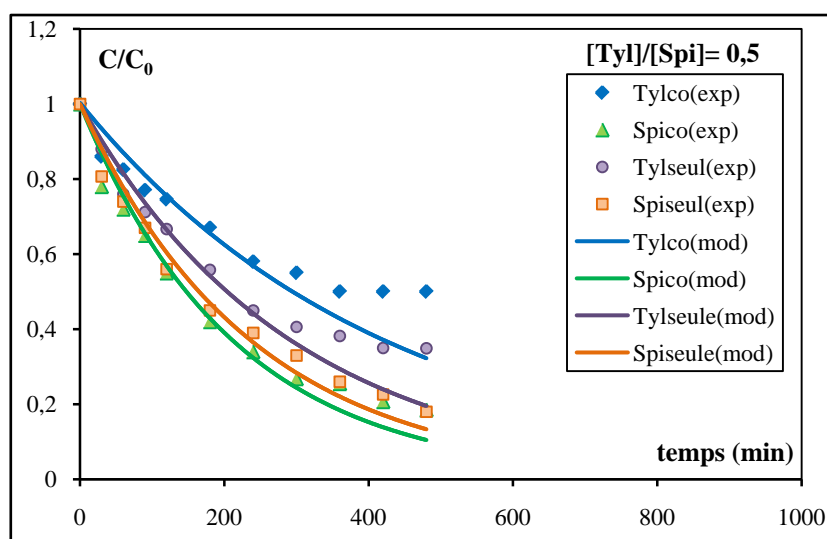


Figure.III.50. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=0,5$.

Nous remarquons que la dégradation de la tylosine est beaucoup plus facile lorsqu'elle est seule que mélangée, par contre la décomposition de la spiramycine est importante dans les deux cas. Lors de la co-dégradation, l'élimination de la spiramycine est très élevée par rapport à celle de la tylosine, ainsi, le taux d'abattement de la tylosine dans

le mélange après 7 heures d'irradiation est de 50% et celui de la spiramycine atteint 81,5%. Alors que, lorsque la tylosine est seule, le taux d'élimination est de 65%, Ces résultats montrent que l'oxydation de la tylosine est perturbée par la présence de la spiramycine. La décomposition de cette dernière se faisant en premier lieu peut résulter d'une compétition d'adsorption due à une affinité très importante des sites du TiO_2 pour la spiramycine et d'un encombrement stérique causé par les deux composés, provoquant ainsi, le ralentissement dans le déplacement des molécules de tylosine lors de leur transfert vers la surface du catalyseur.

b) Les deux polluants avec un nombre de moles identique

La solution utilisée contient 91,6 mg/L (10^{-4} moles/L) de tylosine et 84,3 mg/L (10^{-4} moles/L) de spiramycine correspondant à un rapport molaire égal à 1.

La figure III.51 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés avec un nombre de moles identique.

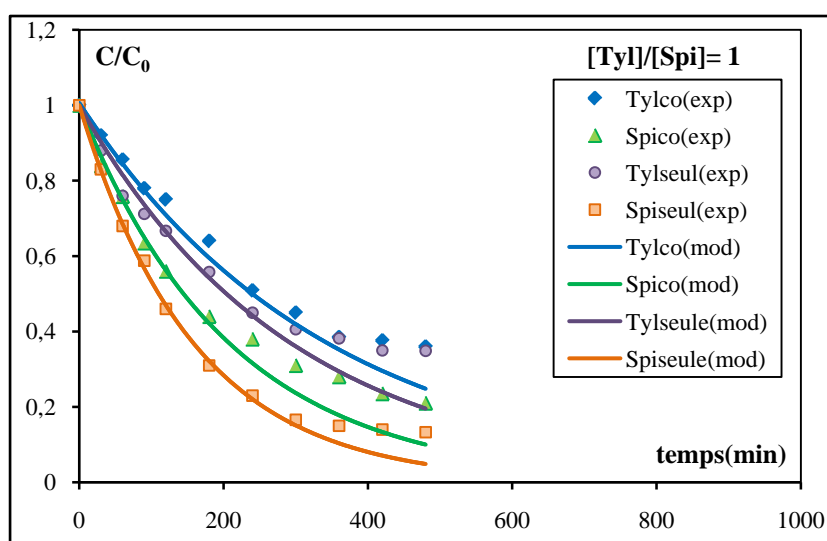


Figure.III.51. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, R=1.

Pour ce rapport molaire, nous remarquons que les courbes de la tylosine sont identiques et très rapprochées lorsqu'elle est traitée seule ou dans le mélange, la dégradation de la tylosine est ralentie pour les deux cas. Pour ce qui est de la spiramycine, sa décomposition est meilleure lorsqu'elle est seule que mélangée. Notons également que la tylosine se dégrade lentement en présence de la spiramycine, ceci peut être dû à l'encombrement stérique et à l'affinité très importante du TiO_2 pour la spiramycine par rapport à la tylosine pour les fortes concentrations.

Les taux d'abattement obtenus après 7 heures d'irradiation pour la tylosine et spiramycine seules sont respectivement de 65% et de 86,7% et pour ceux de la co-dégradation ils sont de 64% et de 79% pour la tylosine et la spiramycine respectivement.

c) La tylosine est en excès par rapport à la spiramycine

Des solutions de rapports molaires égaux à 1,5 et 2 ont été préparées, en maintenant une concentration fixe en tylosine de 91,6 mg /L.

La figure III.52 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour le rapport molaire 1,5.

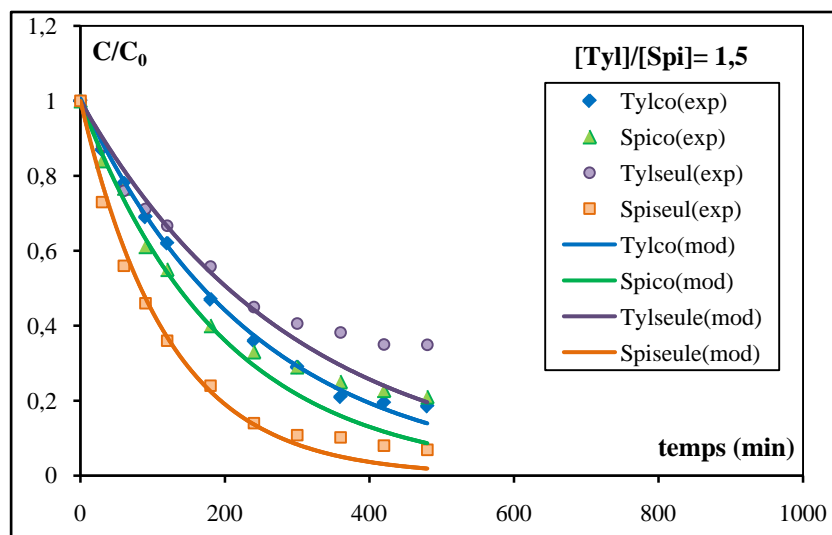


Figure.III.52. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=1,5$.

Nous remarquons que la décomposition de la tylosine est meilleure lorsqu'elle est mélangée que seule. Par contre, la dégradation de la spiramycine est lente en présence de la tylosine par rapport à celle où elle est seule. Les courbes obtenues lors de la co-dégradation sont très rapprochées, les deux polluants se décomposent de la même façon où le taux co-dégradé avoisine les 81%. En revanche, le taux d'abattement de la tylosine seule est de 65% et celui de la spiramycine seule atteint 93%.

La figure III.53 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux antibiotiques individuels et mélangés pour le rapport molaire 2.

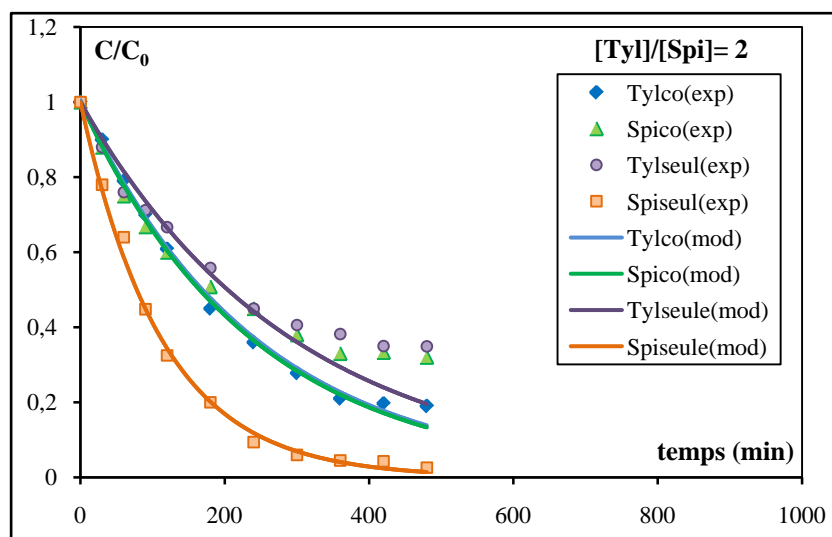


Figure.III.53. Cinétique de la co-dégradation tylosine-spiramycine, $R=2$.

Nous remarquons que l'oxydation de la tylosine se déroule lentement lorsqu'elle est seule, alors qu'elle est un peu plus rapide en présence de la spiramycine. Cependant, la décomposition de la spiramycine est beaucoup plus rapide lorsqu'elle est seule que mélangée. Aux temps d'irradiation inférieurs à deux heures, les courbes cinétiques de co-dégradation paraissent très rapprochées, au delà de deux heures elles s'écartent l'une de

l'autre et l'oxydation de la tylosine est plus élevée comparativement à celle de la spiramycine.

Notons que pour ce rapport, la coexistence de la spiramycine avec la tylosine n'influe pas sur la cinétique de dégradation de cette dernière. Les constantes cinétiques apparentes de pseudo-premier ordre de la tylosine et de la spiramycine seules sont égales à $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et de $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivement et celle de la co-dégradation correspond à $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Le tableau III.23 regroupe les valeurs des constantes cinétiques et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation ultraviolette pour des concentrations élevées ($C_0=10^{-4} \text{ mole/L}$).

Tableau.III.23. Valeurs des constantes cinétiques et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation ultraviolette.

		$K_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	X(%) à t=7 heures
[tyl]/[spi]=0,25	tylosine (seule)	3,4±0,2	0,982	65,1
	Spiramycine(seule)	4,3±0,3	0,945	59,0
	tylosine (co)	2,0±0,1	0,999	46,0
	Spiramycine(co)	4,2±0,1	0,999	81,6
[tyl]/[spi]=0,5	tylosine (seule)	3,4±0,2	0,982	65,1
	Spiramycine(seule)	4,2±0,1	0,974	82,0
	tylosine (co)	2,4±0,2	0,991	50,0
	Spiramycine(co)	4,7±0,3	0,996	81,5
[tyl]/[spi]=1	tylosine (seule)	3,4±0,2	0,982	65,1
	Spiramycine(seule)	6,3±0,1	0,997	86,7
	tylosine (co)	3,0±0,1	0,997	64,0
	Spiramycine(co)	4,8±0,2	0,994	79,0
[tyl]/[spi]=1,5	tylosine (seule)	3,4±0,2	0,982	65,1
	Spiramycine(seule)	8,3±0,3	0,994	93,0
	tylosine (co)	4,2±0,1	0,998	81,5
	Spiramycine(co)	5,1±0,1	0,994	79,0
[tyl]/[spi]= 2	tylosine (seule)	3,4±0,2	0,982	65,1
	Spiramycine(seule)	8,9±0,1	0,996	97,4
	tylosine (co)	4,2±0,1	0,999	81,0
	Spiramycine (co)	4,2±0,2	0,995	68,0

Les résultats du tableau III.23 montrent qu'un excès en spiramycine provoque un ralentissement assez remarquable de la dégradation de la tylosine, alors que la décomposition de la spiramycine ne semble pas être gênée par la présence de la tylosine. Lorsque la tylosine est en excès par rapport à la spiramycine, sa dégradation devient importante, la constante cinétique de la tylosine mélangée est élevée.

III.4.3. Application du modèle cinétique de co-dégradation des deux polluants

En présence de la spiramycine, la dégradation de la tylosine est ralentie. L'idée d'une compétition sur les sites d'adsorption entre la tylosine et la spiramycine s'impose.

Les résultats expérimentaux présentés précédemment peuvent être confrontés à un modèle cinétique de co-dégradation. Ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une adsorption compétitive. Dans ce cas, l'expression de la vitesse de dégradation s'écrit :

$$r_i = \frac{k_i K_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (\text{III.40})$$

Dans notre cas, $n=2$. Notons $i=1$ pour la tylosine et $i=2$ pour la spiramycine.

On obtient :

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (\text{III.41})$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_2 C_2}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (\text{III.42})$$

La cinétique de disparition de la spiramycine en présence de la tylosine est du premier ordre. Cela signifie que les termes d'adsorption sont négligeables devant 1 dans ce cas, la vitesse s'exprime ainsi :

$$r_2 = k_2 K_2 C_2 = k_{2app} C_2 \quad (\text{III.43})$$

Pour la tylosine seule et pour tous les paramètres étudiés, la cinétique de dégradation est de pseudo-premier ordre : la somme de $K_1 C_1$ et de $K_2 C_2$ est très faibles devant 1 car d'une part les concentrations de C_1 et C_2 sont très faibles (de l'ordre de ppm) et d'autre part la capacité d'adsorption de dioxyde de titane est très négligeable, d'où des constantes d'équilibre d'adsorption très faibles. Mais en présence de la spiramycine, la cinétique de dégradation de la tylosine n'est pas d'ordre 1, le terme $K_2 C_2$ n'est pas négligeable devant 1 dans le cas de la tylosine. Ceci implique l'existence de deux types de sites :

- Un type de site où la spiramycine s'adsorbe seule et réagit.
- Un type de site où il s'établit une compétition entre la tylosine et la spiramycine lors de l'adsorption.

De ce fait, nous admettons que la constante d'adsorption n'est pas la même dans les deux expressions d'où l'utilisation de la notation K_2'' dans la formule III.44. Nous obtenons pour la vitesse :

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 C_1}{1 + K_2'' C_2} = \frac{k_{1app} C_1}{1 + K_2'' C_2} \quad (\text{III.44})$$

$K_2'' C_2$: c'est un terme exprimant les interactions entre la tylosine et la spiramycine ou c'est la contribution de la compétition de l'apport de la spiramycine lors de la co-dégradation. Notons que l'allure de la courbe de photodégradation de la tylosine en présence de la spiramycine n'est pas de forme exponentielle ce qui confirme qu'elle n'est pas d'ordre un.

Avec $r = -\frac{dC}{dt}$, l'intégrale de l'équation (III.44), en concentration réduite est :

$$\frac{C_1}{C_{01}} = \exp \left[-k_{1app} \left(t + \frac{1}{k_{2app}} \ln \left(1 + K_2'' C_{02} \exp(-k_{2app} t) \right) - \frac{1}{k_{2app}} \ln(1 + K_2'' C_{02}) \right) \right] \quad (\text{III.45})$$

$$\frac{C_2}{C_{02}} = \exp(-k_{2app} t) \quad (\text{III.46})$$

Pour $K_2' = K_2'' C_{02}$

Le rapport des vitesses initiales permet de déterminer la constante K_2'

$$\frac{r_{02}}{r_{01}} = \frac{k_{2app} C_{02}}{k_{1app} C_{01}} (1 + K_2') \quad (\text{III.47})$$

• Faible concentration

La comparaison entre les courbes expérimentales et celles du modèle pour les différents rapports molaires montre que les courbes sont de forme exponentielle et très rapprochées lorsque les deux antibiotiques sont seuls et lorsque la spiramycine est en co-dégradation ceci montre qu'elles sont de pseudo-premier ordre. Par contre, un écart important est observé pour la tylosine lorsqu'elle est mélangée à $t=120$ minutes pour les rapports molaires 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 ; à $t=180$ minutes pour les rapports molaires 0,2 et 5.

• Forte concentration

Il est intéressant de noter que les courbes expérimentales et celles du modèle pour les différents rapports molaires étudiés sont de forme exponentielle, un faible écart a été remarqué entre les deux courbes (expérimentales et celles du modèle) lorsque les deux polluants sont mélangés et individuels, sauf pour la tylosine lorsqu'elle est mélangée où les deux courbes sont superposées et ceci pour les rapports molaires 1,5 et 2.

Afin d'évaluer l'effet du rapport molaire tylosine/ spiramycine sur la cinétique de dégradation des antibiotiques, nous avons représenté sur la figure III.54 et III.55 k_{co}/k_{seule} en fonction de R.

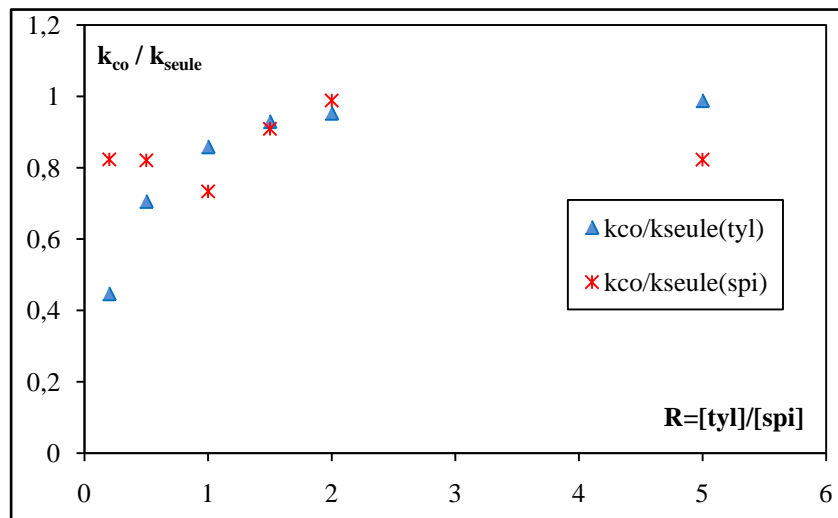


Figure.III.54. Effet du rapport molaire sur la constante cinétique de dégradation pour les faibles concentrations ($C_0=10^{-5}$ moles/L)

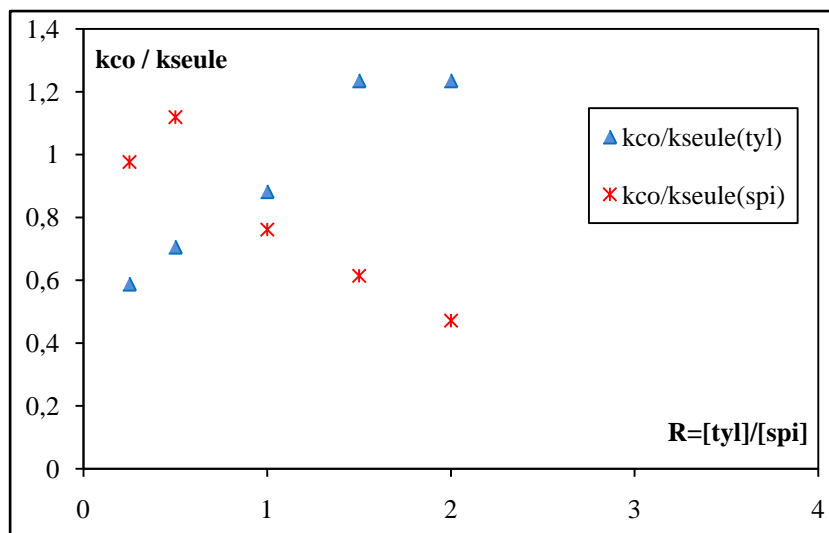


Figure.III.55. Effet du rapport molaire sur la constante cinétique de dégradation pour les fortes concentrations ($C_0=10^{-4}$ moles/L).

Nous avons regroupé sur la figure III.54 et III.55, l'effet du rapport molaire tylosine/spiramycine sur la constante cinétique de dégradation des antibiotiques pour les faibles et les fortes concentrations. Lorsque le rapport molaire $k_{co}/k_{seule} < 1$, nous constatons que l'effet de la présence d'un antibiotique ralentit la dégradation de celui-ci. Par contre, lorsque $k_{co}/k_{seule} > 1$, la présence d'un autre antibiotique favorise la dégradation de celui-ci.

En conclusion, nous pouvons dire que l'élimination des deux antibiotiques par le procédé d'adsorption a montré que lorsqu'ils sont présents ensemble il s'établit de fortes interactions lors du déroulement de ce processus. Le taux adsorbé à l'équilibre pour chacun des deux antibiotiques est beaucoup faible lorsqu'ils sont ensemble.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la co-dégradation montrent que lorsque les deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition entre les deux molécules (tylosine et spiramycine) ou bien une sélectivité dans le procédé photocatalytique.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux contaminées, a pour objectif l'application des procédés photocatalytiques au traitement des solutions aqueuses chargées en substances médicamenteuses. Le procédé photocatalytique se base sur sa capacité à dégrader la matière organique en solution aqueuse par le biais des radicaux hydroxyles générés par la réaction des molécules d'eau ou des ions hydroxyles avec les trous générés par l'excitation des particules du catalyseur TiO_2 (semi conducteur) par une lumière UV.

Le but de ce travail consiste en l'étude de la dégradation photocatalytique d'un antibiotique de la famille des macrolides (tylosine) dans un réacteur à lit fixe, l'avantage de ce réacteur comparé à un réacteur en suspension est qu'il ne nécessite pas de séparation ou de filtration des particules de TiO_2 avant analyse.

La caractérisation et l'identification du réacteur ont été réalisées à travers la détermination des temps de séjour par la méthode du traceur, celle-ci permet de caractériser le mode d'écoulement hydrodynamique dans le réacteur à lit fixe. Les mesures de distribution des temps de séjour du réacteur à lit fixe permettent de montrer que le réacteur a un comportement proche de l'écoulement piston avec l'existence d'un volume mort, notons que la dispersion est très faible. Cette étude est une indication indispensable pour l'établissement des bilans de matière nécessaires à l'étude cinétique. Connaissant les lois cinétiques il est alors possible de dimensionner plus précisément le réacteur dans des conditions de fonctionnement déterminées.

L'étude comparative entre les différents procédés d'élimination de la tylosine, à savoir, l'adsorption, la photolyse, la photocatalyse, la photolyse+ H_2O_2 et la photocatalyse + H_2O_2 montre que les procédés UV/ TiO_2 et UV/ TiO_2 / H_2O_2 s'avèrent être les plus performants pour la dégradation de la tylosine par le phénomène d'oxydation en présence de radicaux hydroxyles.

L'étude paramétrique de la réaction de photodégradation de la tylosine permet d'identifier et d'optimiser les facteurs principaux pouvant influencer sur l'efficacité du procédé TiO_2 /UV, tels que le débit de recirculation, la distance entre la plaque supportant le catalyseur et la source d'irradiation, la concentration initiale en polluant, le volume réactionnel, l'effet du pH de solution et l'influence de présence des accepteurs d'électrons sur la photodégradation de la tylosine. Ces paramètres influent soit en favorisant le processus photocatalytique soit en le ralentissant :

– le débit de recirculation a une grande influence sur la réaction de dégradation de la tylosine puisqu'il intervient directement sur le nombre de tours de recirculation de la solution dans le réacteur et donc sur la durée d'exposition de la tylosine aux radiations UV. Le débit optimal est de 347,6 mL/min ;

– la position optimale du réacteur, permettant une irradiation maximale de la plaque supportant le catalyseur est de 5,5 cm ;

– le taux d'abattement en polluant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en tylosine. Cette diminution est provoquée par les produits intermédiaires générés par la réaction photocatalytique de la tylosine ; les cinétiques de dégradation sont de pseudo-premier ordre ;

– l'étude de l'influence du volume montre que l'oxydation de la tylosine diminue avec l'augmentation de ce paramètre car l'effet des rayons ultraviolets qui décomposent la tylosine diminue ;

– la présence d'acides ou de bases dans le milieu réactionnel influe sur la vitesse de réaction de dégradation de façon remarquable, ainsi, la meilleure décomposition de la tylosine est obtenue avec l'acide sulfurique ;

– les pH acides ainsi que le pH libre (sans ajustement du pH) favorisent la décomposition de la tylosine, le pH optimal correspond un pH ajusté égal à 3 ;

– l'utilisation d'accepteurs d'électrons tels que (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) dans la photocatalyse permet d'augmenter la vitesse de la réaction de façon remarquable et d'éliminer totalement le polluant. Le peroxyde d'hydrogène est le meilleur oxydant qui permet l'élimination de la totalité du polluant avec un taux d'abattement de 99,8% ;

– l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation de la tylosine, a été confirmée et les valeurs des constantes cinétiques et d'équilibre d'adsorption ont été calculées par régression linéaire. La vitesse de disparition de l'antibiotique suit une cinétique du pseudo premier ordre ;

– l'élimination des deux antibiotiques par le procédé d'adsorption a montré, lorsqu'ils sont présents ensemble, qu'il s'établit de fortes interactions lors du déroulement de ce processus. Le taux adsorbé à l'équilibre pour chacun des deux antibiotiques est beaucoup plus faible lorsqu'ils sont ensemble.

– l'étude de co-dégradation (tylosine et spiramycine) montre que, lorsque deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition entre les deux molécules ou bien une sélectivité dans le procédé photocatalytique. Ainsi, pour les différents rapports molaires étudiés, les deux antibiotiques individuels ont une forte affinité vis-à-vis des sites actifs de TiO_2 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

A

Aboulfadl K., Bensaoud A., EL Kacemi K., Bouhaouss A., EL Azzouzi M., Schiavon M., (2001), Study of sorption process of dicofol pesticide on non stoichiometric apatite. *Fres. Environ. Bull.*, **10**, 174-177.

Aboulfadl K., Bensaoud A., EL Kacemi K., Bouhaouss A., (2001), Adsorption and desorption of dicofole pesticide on apatites, *Fres. Environ. Bull.*, **10**, 183-187.

Abu Tariq M., Faisal M., Muneer M., Bahnemann D., (2007), Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**, 231-236.

Acero J., Benitez J., Gonzalez M., Benitez R., (2002), Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4225-4232.

Ahmaruzzaman M., Laxmi Gayatri S., (2010), "Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char : E equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, **158**, 173–180.

Al-Ahmad A., Dashner F. D., Kummerer K., (1999), Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, **37**, 158-163.

Alderman D. J., Hastings T. S., (1998), Antibiotic use in aquaculture: development of antibiotic resistance-potential for consumer health risks. *International Journal of Food Science Technology*, **33**, 139-155.

Al-Ekabi H. A., Ollis D., (1993), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Eds. Elsevier, Amsterdam.

Al-mardini F., (2008), Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat. Université de poitiers.

Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., (2001), Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters—a review, *Environ. Technol.*, **22**,409-427.

Amid P., (2007) Photodegradation of pentachlorophenol in room temperature ionic liquids, Departement of Civil and Environmental engineering ,University of Cincinnati, OH 45221-0071, USA.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., and Marotta R., (1999), Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, **53**, 51-59.

Andreozzi R., Marotta R., Praéxus N. A., (2003), Pharmaceuticals in STP effluents

and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319-1330.

Ashelford, K., Fry, J. C., Day, M. J., Hill, K. E., Learner, M. A., Marchesi, J. R., Perkins, C. D., Weightman, A. J., (1997), Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitats. *FEMS Microbiology Ecology*, 23, 81-94.

Azbar, N. and Kestigliu Yonar K., (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.

B

Bahnemann. D, Bockelmann. D, Golish. R, (1991), Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Material*, 24, 564-583.

Bahnemann W., Muneer M. and Haque M.M., (2007), Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspension, *Cat.Today*, 124, 133-148.

Baker B.N. and Williams T.P., (1971), Photolysis of Metarhodopsin I: rate and extent of conversion to rhodopsin, *Vision Res.*, Pergamon Press, 11, 449-458.

Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoruiko A.N., Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection doi:10.1016/j.cattod.2010.01.011.

Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., (1996), Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II, kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, 99, 57-66.

Bedding N.D., Mc Intyre A.E., Perry R., and Lester J.N., (1983), Organic contaminants in the aquatic environment: II. Behavior and fate in the hydrological cycle, *Sc. Tot. Environ.*, 26, 255-312.

Benitez J.F., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I., (2001), The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 35, 1338-1343.

Berger L. et Gigon F., " l'eau sera-t-elle le poison du siècle", (2004), *Projet STS (science technique et société)*, Ecole polytechnique de Lausanne.

Benoit-Marquié F., Wilkenhoner U., Simon V., Braun A.M., Oliveos E., Maurette M., (2000), Photodegradation at the gas-solid interface of TiO₂ photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol.:A Chemistry*, 132, 225-232.

Berogne Bérézin et Dellamonica, (1995), *Antibiotique en pratique clinique*, 2^e édition., ISBN 2-225-85691-5.

Bhargavi S., Qiaolin Y., Qiuqing Y., Amid P. K. et Dionysios D. Dionysiou, 2007, Photodegradation of pentachlorophenol in room temperature ionic liquids, Department of Civil and Environmental engineering, University of Cincinnati, OH 45221-0071, USA.

Blake D.M., Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 4 to October 2001, Technical report, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401-3393, Contract No DE-AC36-99-GO10337.

Blanco J., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Alarcon D., Gernjak W., Maldonado M.I., (2009), Review of feasible solar energy applications to water processes Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**, 1437–1445.

Boxall A. B., Fogg L. A., Baird D. J., Lewis C., Telfer T. C., Kolpin D., Gravell A., (2005), Targeted monitoring study for veterinary medicines in the UK environment, Final Report to the UK Environmental Agency.

Bower K.C., Duirk S., Christopher M., (2000), Development of an enhanced ozone-hydrogen peroxide advanced oxidation process Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 8, edited by Tedder and Pohland Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.

Braun A.M., Maurette M.T., Oliveros E., (1986), Technologie photochimique, Presses Polytechniques Romandes, 143-174, Lausanne Août.

Brezová, V., Ceppan, M., Brandstetova, E., Breza, M. and Lapcik, L., (1991), Photocatalytic hydroxylation of benzoic acid in aqueous titanium dioxide suspension, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **59**, 385-391.

Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P. and Ross A.B., (1988), Critical review of rate constants of reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Reference Data, **17**, 513-886.

C

Cabello F. C., (2006), Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. Environmental Microbiology, **8**, 1137-1144.

Cabello, F. C., (2004), Antibiotics and aquaculture in Chile: implications for human and animal health. Revista Medica de Chile, **132**, 1001-1006.

Calza P., Massolino C., Monaco G., Medana C., Baiocchi C., (2008), Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, **48**, 315-320.

Carballa M., Omil F., Lema J. M., Llompart M., García-Jares C., Rodriguez I., Gómez M., Ternes T., (2004), Behavior of pharmaceuticals cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research, **38**, 2918-2926.

Chakir A., Bessière J., EL Kacemi K. and Marouf B., (2002), A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *J Hazard Mater*, **95**, 29-46.

Chakrabarti S., Dutta B.K., (2004), Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials B*, **112**, 269-278.

Chan K.H., Chu W., (2005), Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation Part II: an analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry, *Applied Catalysis B: Environmental*, **58**, 165-174.

Chang H. T., Wu N, Zhu, F., (2000), A Kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Wat. Res.*, **34**, 407-416.

Chang Chen-Yu, Hsieh Yung-Hsu, Hsieh Ling-Ling, Yao Kuo-Shan, Cheng Ta-Chih, (2009), Establishment of activity indicator of TiO₂, photocatalytic reaction-Hydroxyl radical trapping method, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 897-903.

Chen. H.Y., (1996), Etude comparée de l'adsorption et de la dégradation photocatalytique de polluants des eaux, doctorat l'INPL. Nancy-Université.

Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodrigez. A., and Garcia-Calvo E.,(2000), Pesticides Chemical Oxidation : state-of-the-art,. *Water Res.*, **34**,367-368.

Chong Meng Nan, Jin Bo, Christopher W.K. Chow Saint Chris, (2010), Recent developments in photocatalytic water treatment technology, *Water Res.*, 1-31, doi:10.1016/j.waters. 2010, 02.039.

Chong Meng Nan, Jin Bo, Christopher W.K. Chow Saint Chris, (2010), Recent developments in photocatalytic water treatment technology, *Water Res.*, 1-31, doi:10.1016/j.waters. 2010, 02.039.

Crini G. et Badot P., (2007), Traitements et épuration des eaux industrielles polluées- Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Université de franche_comité.

D

Daneshvar N., Aber S., Seyed Dorraji M.S., Khataee A.R., Rasoulifard M.H., (2007), Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Separation and Purification Technology*, **58**, 91-98.

Dantas Renato F., Rossiter Otidene, Teixeira Allan Karde Ribeiro, Anderson Simões S.M., da Silva Valdinete Lins, (2010), Direct UVphotolysis of propanol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **158**, 143-147.

Daughton, C. G., Ternes, T. A., (1999), Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.

De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., (2001), Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **45**, 85-90.

Dehghani M.H., Najafpoor A.A., Azam K., (2010), Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant, *Desalination*, **250**, 82–86.

D'hennezel O., Ollis D.F., (1996), Photocatalytic oxidation of air contaminants by chlorine (Cl) or hydroxyl (OH) radicals or holes (h^+): Mechanistic correlations, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 435-442.

Djouder .R., (2007) et al., Degradation photocatalytique de l'acide salicylique en solution aqueuse du TiO₂ en lit fixe sous irradiation artificielle, thèse de magistère.

Dorion. C, (1996), Etude de catalyseurs supports pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux, docteur de l'INPL.

Doorslaer. X. V., Demeestere. K., Heynderickx. P. M., Langenhoove. H. V., Dewulf. J., (2011), UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption, *Applied Catalysis B: Environmental* **101**, 540-547.

Doucet N., Zahraa O., Bouchy M., (2007), Kinetics of the photocatalytic degradation of benzene *Catalysis Today*, **122**, 168–177.

Duguet J.P., Anselme C., Mallevalle J., (1989), New advances in oxidation process: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropolluants for drinking water, *Water Nagoya, ASPAC IWSA*.

Dussert B.W., 1997, *Advanced oxidation*, UK: Industrial wastewater.

E

Elmolla E.S., Chaudhuri M., (2009), Degradation of amoxicilline, ampicilline and cloxacilline antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 105–112.

Emeline A.V., Ryabchuk V. and Serpone N., (2000), Factors affecting the efficiency of a photocatalysed process in aqueous metal-oxide dispersions, Prospect of distinguishing between two kinetic models, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **133**, 89-97.

Emeline A.V., Salinaro A., Ryabchuk V.K. and Serpone N., (2001), Photo-induced processes in heterogeneous nanosystems from photoexcitation to interfacial chemical transformations, *Int. J. Photoenergy*, **3**, 1–16.

Emeline A.V., Ryabchuk V.K. and Serpone N., (2007), Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic, *Catalysis Today*, **122**, 91–100.

EPA, 2007, *The US Environmental Protection Agency, Workshop on Innovative Approaches for Detecting Microorganisms in Water*. Cincinnati, Ohio.

Esplugas S., Yue P.L. and Perez M.I., (1994), Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation, *Water Res.*, **28**, 1323-1328.

Evgenidou E., Fytianos K., Poullos.I., (2007), Semiconductor-sensitized photodégradation of dichlorovosin water using TiO₂ and ZnO as catalyst", *Appl.Catal B: Environ*, Vol.**59**, 81-89.

F

Faisal M., Abu Tariq M., Muneer M., (2007), Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of Titania, *Dyes and Pigments*, **72**, 233- 239.

Faure M., Furman M., Corbel S., Carré M.C., Gérardin .F, Zahraa O., (2008), Caractérisation de réacteur photocatalytique utilisés pour le traitement de l'air, Séminaire 2008 de l'Ecole Doctorale RP2E "Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement", Nancy ,152-159.

Fenet H., Gomez E., Leclerc M., Casellas C., (2006), Devenir des médicaments dans l'environnement. *Environnement, Risques & Santé*, **5**, 243-247.

Fenton H.J.H., (1894), Oxidation of tartaric acid in the presence of ion, *J. Chem Soc*, **65**, 899.

Fogler H. S., (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, Prentice Hall, New Jersey.

Fox M.A, Dulay M.T., (1993), Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical. Reviews*, **93**, 341-357.

Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., (2000), *J. Photochem, Photobiol. C: Photochem. Rev.*, Titanium dioxide photocatalysis, **1**, 1-21.

G

Gaillard H., De Laat J., (2001), Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III), *Chemosphere*, **42**, 405-13.

Gartiser, St., Brinkler, L., Erbe, T., Kümmerer, K., Willmund, R., (1996), Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, **24**, 90-97.

Galze H., Beltran F., Tuhkanen T. and Kang J.W., (1992), Chemical models of advanced oxidation processes, *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 23-42.

Gaya U.I., Abdullah A.L., (2008), Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**, 1–12.

Glaze W. H., Peyton G.R., Lin S., Hhuang F.Y. and Burleson J.L., (1982), Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 454-461.

Grassian V. H., (2005), *Environmental Catalysis*, edition CRC Press, Taylor & Francis Group.

Grave K., Markestad A., Bangen M., (1996), Comparison in prescribing patterns of antibacterial drugs in salmonid farming in Norway during the periods 1980-1988 and 1989-1994. *Journal of Veterinary Pharmacology & Therapeutics*, **19**, 184-191.

Grave, K., Lingaas, E., Bangen, M., Ronning M., (1999), Surveillance of the overall consumption of antibacterial drugs in humans, domestic animals and farmed fish in Norway in 1992 and 1996. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **43**, 243-252.

Greenless K. J., (2003), Animal drug human food safety toxicology and antimicrobial resistance - the square peg. *International Journal of Toxicology*, **22**, 131-134.

Gregg S.I., Sing K.S.W., (1967), Adsorption surface area and porosity, Academic Press. Chap 7, London, pp 290.

Göbel A., Mc Ardell C. S., Joss B., Siegrist H., Giger W., (2007), Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, **372**, 361-371.

Goldburg R., Naylor R., (2005), Future seascapes, fishing and fish farming. *Frontiers in Ecology and the Environment*, **3**, 21-28.

Golet E.M., Alder A.C., Hartmann.A., Ternes T.A. and Walter G., (2001), Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection, *Analytical Chemistry*, **73**, 3632-3638.

Goncharuk V.V., Soboleva N.M., Nosonovich A.A., (2010), Phototoxidative destruction of organic compounds by hydrogen peroxide in water, *J. Water Chem. Technol.*, **32**, 17-32.

Gonzalez.A-M., Jeevarayan.A-S., Murphy.O-J.,(1999),*J.Adv.Oxid.Technol.*

Guillard C., Herrmann J. M., and Pichat P., (1993), Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catal. Today*, **17**, 7-20.

Guittonneau^b S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., (1988), Photooxidation of volatile chlorinated hydrocarbons in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Revue Sci. Eau*, **1**, 35-54.

Guittonneau. S., De Laat. J., Dore. M., Duguet. J.P., Bonnel. C., (1990), « Ozone Science, *Ozone Science Eng* », **12**,73-94.

Guivarch E.Z., (2004), Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 59-77.

Guol M.D., Vartistas R., (1987), Photolytic ozonation of phenol», Water Science and Technology, **19**, 117-1180.

Guoliang Yan, Jian Chen, Zhaozhe Hua, (2009), Role of H₂O₂ and OH radicals in bactericidal action of immobilized TiO₂ thin film reactor: An ESR study, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **207**, 153-159.

H

Hager D.G. et Loven C.G., (1987), One Site Destruction of Organic Contamination in Water, Washington D.C.

Hagfeldt, A. and Gratzel M., (1995), Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, Chem. Rev. **95**, 49-68.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzy, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C., Jorgensen, S. E., (1998), Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere, 36, 357-393.

Haque M.M., Muneer M., (2007), Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. J. Hazard. Mater., **145**, 51-57.

Harber F., Weiss J., (1934), The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proc. Roy. Soc. A., **134**, 332-351.

Harada H., (2001), Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, International Journal of Hydrogen Energy, **26**, 303-307.

Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L., (2009), Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones Journal of Hazardous Materials, **164**, 473-482.

Hansen P. K, Lunestad B. T, Suelsen O. B., (1992), Effects of oxytetracycline , oxolinic acid and flumequine on bacteria in an artificial fish farm sediment. Canadian Journal of Microbiology, 39, 1307-1312.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzy, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C., Jorgensen, S. E., (1998), Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere, 36, 357-393.

Heberer, T., (2002), Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. Toxicology Letters, 131, 5-17.

Helmja K., Vaher M., Püssa T. and Kaljurand M., (2009), Analysis of the stable free radical scavenging capability of artificial polyphenol mixtures and plant extracts by

capillary electrophoresis and liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry, **1216**, 2417-2423.

Herrmann J.M., (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.*, **53**, 115-129.

Herrmann J.M., Guillard C., Disdier J., Lehaut C., Malato S. and Blanco J., (2002), New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 281-29.

Hermosilla D., Ortigo M., Huang C.P., (2009), The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Chem. Eng. Journal*, **155**, 637-646.

Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., (2002), Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.*, **92**, 33-50.

Hignite C. et Azarnoff D. L., (1977), Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, **20**, 337-341.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., and Bahnemann D.W., (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96.

Hoigne J., Bader H., (1974), The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Res.*, **10**, 377-386.

Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., (1996), Modeling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes, *ASCE J. Environ. Eng.*, **1**, 58-62.

Hoon Hyung and Jae-Hong Kim, (2009), Dispersion of C₆₀ in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes, *Wat. Res.*, **43**, 2463-2470.

Horikoshi, S., Watanabe N., Mukae M., Hidaka H. and Serpone N., (2001), Mechanistic examination of titania-photocatalyzed oxidation of ethanolamines, *New J. Chem.*, **25**, 999-1005.

Houeto P., Réglementation et évaluation du risque environnemental des médicaments à usage humain. Résidus de médicaments dans l'eau, AFSSAPS, Colloque 1^{er} octobre 2008.

Hsien Y.H., Chang C.F., Chen Y.H., Cheng S., (2001), Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves, *Applied Catalysis B: Environmental*, **31**, 241-249.

Hua Z., Manping Z., Zongfeng X., Low G.K.C., (1995), Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Monocrotophos, *Water Res.*, **29**, 2681-2688.

Huang C.P., Dong C. and Tang Z., (1993), Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377.

I

Ibhadon .A.O, (2007), Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂ / SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation”, *Microchemical Journal*. **85**, 15-25.

IMS Health, (2006), IMS retail drug monitoring. Tracking 13 key global pharma markets, 12 months to June 2006, 7 Harewood Avenue, London, UK.

Ince N., Tezcanli G., (2001), Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and pigments*, **49**, 145-153.

J

Jacobs H., Bauer R., Waldner G., Klar M., Broekaert J.A.C., (1999), Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere*, **38**, 2013-2027.

Jo W.K. and Kim K.Y., (2002), Vertical variability of volatile organic compound (VOC) levels in ambient air of high-rise apartment buildings with and without occurrence of surface inversion, *Atmospheric Environment*, **36**, 5645-5652.

Jones O. A. H., Voulvoulis N., Lester J. N., (2002), Aquatic environmental assessment of the top 25 english prescription pharmaceuticals. *Water Research*, 36, 5013-5022.

Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N., (2005), Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23, 163-167.

Jordan A., Frank H., (1999), Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HCF/HCFCs. *Environment Sciences & Technology*, 33, 522-527.

Jørgensen, S. E., Halling- Sørensen, B., (2000), Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40, 691-699.

Junco T. T., Martin M. G., Toledo L. P., Gomez P. L., Barrasa J. L. M., (2001), Identification and antibiotic resistance of fecal enterococci isolated from waters samples. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 363-368.

K

Karunakaran C., Dhanalakshmi R., Anilkumar P., (2009), Photodegradation of phenol on Y₂O₃ surface Synergism by semiconductors. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 664-668.

Kavan, L.; Gratzel, M.; Gilbert, S.; Klemenz, C. and Scheel, H.J., (1996), Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716-6723.

Kavita Kabra, Chaudhary Rubina, Sawhney Rameshwar L., (2004), Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7683-7696.

Kayode Coker A., Ph.D, (2001) Modeling of chemical kinetics and reactor design, Edit Gulf Professional Publishinf, AKC thechnology.

Kedari C.S., Pandit S.S., Tripathi S.C., (2009), Extraction of Am (III) from aqueous nitrate solutions into micellar pseudo phase of anionic or non-anionic surfactant and separation by ultrafiltration Journal of Membrane Science, **341**, 122-130.

Kemper N., (2008), Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. Ecological Indicators, 8, 1-13.

Kesraoui Abdessalem A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M.A., (2008), Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron, Applied Catalysis B: Environmental, **78**, 334–341.

Khan S.R, Huang C.R.,Bozzeli J.W., (1985), Oxidation of 2-Chlorophenol Using Ozone and Ultra-violet Radiation, Environmental Progress, **4**, 229-238.

Kirchnerova J., Herrera-Cohen M.L., Guy C., Klvana D., (2005), Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). Applied Catalysis A: General, **282**, 321-332.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., (2000), Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), Environ. Sci. Technol., **34**, 2162-2168.

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado Manuel I., Agüera A., Fernández-Alba A.R., (2010), Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents, Water res., **44**, 545-554.

Klar M., Waldner G., Bauer R., Jacobs H., Broekaert J.A.C., (1999), Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, Chemosphere, **38**, 2013-2027.

Kochany J. and Maguire R.J., (1994), Sunlight photodegradation of metolachlor in water. J. Agric. Food Chem., **42**, 406-412.

Koenraad P. M., Hazeleger W. C., Van der Laan., Beumer R. R, Rombouts F. M., (1994) Survey of *Campylobacter spp.* in sewage plants in the Netherlands. Food Microbiology, 10, 514-517.

Kools S. A. E., Moltmann J. F., Knacker T., (2008), Estimating the use of veterinary medicines in the european union. Regulatory Toxicology & Pharmacology, 50, 59-65.

Kuan Yu-Chung, Lee I-Hsien, Chern Jia-Ming, (2010), “Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid” Journal of Hazardous Materials, 177, 881–886.

Kümmerer, K., Meyer, M., (1997), Steger-Hartmann, T., Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal

sewage. Water Research, 31, 2705-2710.

Kümmerer, K. (Ed). (2001), Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate and risks. Springer, Berlin, Germany.

L

L'Abée-Lund T. M., Sørum H., (2001), Class 1 integrons mediate antibiotic resistance in the fish pathogen *Aeromonas salmonicida* worldwide. Microbial Drug Resistance, 7, 263-72.

Lanao M., Ormad M.P., Goñi P., Miguel N., Mosteo R., Ovelleiro J.L., (2010), Inactivation of *Clostridium perfringens* spores and vegetative cells by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ solar Energy 84, 703-709.

Laoufi N., Alatrach A., Pons M.N., Zahraa O., (2009), Tylosine abatement in water by photocatalytic process, Departement de Chimie –physique des reaction ,International Conference on Xenobiotics in the urban water cycle.

Laoufi N. A., (2010), Etude de la photodégradation de polluants organiques dans un réacteur hélicoïdal, thèse de doctorat.

Leclerc H., Mizon F., (1978), Eaux d'alimentation et bactéries résistantes aux antibiotiques. Incidence sur les normes. Revue d'Epidémiologie et de Santé Publique, 26, 137-146.

Lefebvre E., Legube B.,(1993), Coagulation-Floculation par chlorure ferrique de quelques acides organiques et phénols en solution aqueuse, Wat.Res., 27, 433-447.

Legrini O, Oliveros E and Braun A.M., (1993), Photochemical process for water treatment, Chem. Rev., 93, 671-698.

Levenspiel O., (1972), Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, (Third Edition).

Levi Y., (2006), Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux. Environnement, Risques et Santé, 5, 261-265.

Levy S. B., FitzGerald, G. B., Maccone A. B., (1976), Changes in intestinal flora of farm personnel after introduction of tetracycline-supplemented feed on a farm. The New England Journal of Medicine, 295, 583-588.

Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., (2008), Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media Chemosphere, 70, 381-386.

Lichtenthaler R.G., (1990), Photochemical processes in water and their simulation for the degradation of organic micropolluants. In: Organic micropolluants in the aquatic environment; Editors: Angeletti, G and Bjorseth, A., publisher: Kluger Academic, Dordrecht/Boston/London, 228-233.

Lide D.R., (1999), Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed, Cleveland(OH): Chemical Rubber Co, 8-86.

Lillehaug A., Lunestad B. T., Grave K., (2003), Epidemiology of bacterial diseases in Norwegian aquaculture- a description based on antibiotic prescription data for the ten-year period 1991 to 2000. *Disease of Aquatic Organisms*, 13, 71-84.

Liu F., Ying G. G., Tao R., Zhao J. L., Yang J. F., Zhao L. F., (2009), Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environmental Pollution*, 157, 1636-1642.

Liu Lain, Lawton L.N., Bahnemann D.W., Liu Lei, Proft B., Robertson P.K.J., (2009), The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials, *Chemosphere*, 76, 549-553.

Lopez-Penalver J., Sanchez-polo M., Gomez -Pacheco C. V., Rivera-Utrilla J., (2010), Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes, *Journal of chemical technology and biotechnology*, ISSN 0268-2575, vol. 85, n°10, pp. 1325-1333 [9 page(s) (article)] (35 ref.), Granada, Espagne.

M

MacKeon D. M., Calabrese J. P., Bissonnette G. K., (1995), Antibiotic resistant Gram negative bacteria in rural groundwater supplies. *Water Research*, 29, 1902-1908.

Macounova K., Klima J., Bernard C. and Degrand C., (1998), Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *J Electroanal Chem*, 457, 141-147.

Malato S. J., Blanco, Cáceres J., Fernández-Alba A.R., Agüera A., Rodriguez A., (2002) Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, 76, 209-220.

Malato S., (2002), Solar detoxification, chapitre 6, Edition de l'UNESCO.

Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147, 1-51.

Mallakin A., Mcconkey B.J., Miao G., Mckibben B., Snieckus V., Dixon D.G., et Greenberg B.M., (1999), Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 43, 204-212.

Mansilla H.D., Bravao C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernández J., (2006), Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 181, 188-194.

Mansour M., Feicht E., and Meallier P., (1989), Improvement of the photostability of selected substance in aqueous medium, *Toxicol. Environ. Chem.*, 20/21, 139-147.

Markestad A., Grave K., (1997), Reduction of antibacterial drug use in Norwegian fish farming due to vaccination. *Fish Vaccinol*, 90, 365-369.

Massa S., Armuzzi R., Trovatelli F., (1995), Resistance to antibiotics in Gram negative non-fermentative bacteria isolated from natural mineral waters. *Annals of Microbiology & Enzymology*, **45**, 159-163.

Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., (1998), Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 309-326.

Matouq M.A., Al-Anber Z.A., Tagawa T., Aljbour S., Al-Shannag M., (2008), Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 869-874.

Matthews R.W., (1988), Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, **111**, 264-272.

Matthews, R.W., (1990), Purification of water with near-u.v. illuminated suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.*, **24**, 653-660.

Matthews R., (1993), Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers.

Mc Call P., Vrona S. et Kelly s., (1983), Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, *J Agric Food Chem*, **29**, 100-107.

Mc Dermott P. F., Zhao S., Wagner D. D., Simjee S., Walker R. D., White D. G., (2002), The food safety perspective of antibiotic resistance. *Animal Biotechnology*, **13**, 71-84.

Mendez. A .F, Esplugas .S, Giménez .J (2008), Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation, *Water Research*, **42**, Issue 3, 585-594.

Miller G.C. and Zepp R.G., (1983), Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment, *Residue Rev.*, **85**, 88-110.

Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D. et Bartha R. (1988), Photolysis primes biodegradation of benzo[a] pyrene, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1724-1730.

Mills A., Le Hunte S., (1997), An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1-35.

Mirat D.G. and Vastistas R., (1997), Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone-UV radiation: a comparative study, *water Res.*, **21**, 895-900.

Mokrini A., Ousse D. and Esplugas S., (1997), Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, **35**, 95-102.

Mrowetz M. and Selli E., (2006), Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspension, *J. Photochem.*

Photobiol. A: Chem., **180**,15-22.

Murabayashi M., Itoh K., Kuroda S., Huda R., Musada R., Denki Kagaku , (1992), 8-741.

N

Naddeo V., Belgiorno V., Ricco D., Kassinos D., (2009), Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application Ultrasonics Sonochemistry, **16**, Issue 6, 790-794.

Naddeo., Belgiorno V., Kassinos D., Mantzavinos D., Meric S., (2010), Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters Ultrasonics Sonochemistry, **17**, Issue 1, 179-185.

Namkoong E., Hnang E., Park J., Choi., (2002), Bioremediation of diesel contaminated soil with composting , Environmental pollution, 119, 23-31.

O

Ohtani B., (1994), Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, J. Photochem. Photobiol. A, **3**, 531-539.

Okamoto K.I., Yamamoto Y., Tanka H., Tanaka, M. and Itaya A., (1985), Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2015-2022.

Ollis, D.F., (1985), Contaminant degradation in water: heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants, Environmental Science and Technology, **19**, 480-484.

OMS, (1991), L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique p: 11, 19, 23-37.

P

Palominos R., Freer J., Mondaca M.A., Mansilla H.D., (2008), Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry **193**, 139-145.

Park K.H., Jo W.K., (2004), Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex, Atmospheric Environment, **38**, 1303-1312.

Pelizzetti E. et Minero C., (1993), Mechanism of the photooxidative degradation of organic pollutants on TiO₂ particles. Electrochim. Acta, 38, 47-55

Pelizzetti E. and Minero C., (1994), Metal oxides as photocatalysts for environmental detoxification, Comm. Inorg. Chem., **15**, 297-337.

Pereira J. O. S., Vilar. V. J. P., Borges. M. T., González. O., Esplugas. S., Boaventura. R. A. R., (2011), Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under naturel and simulated solar radiation, Solar energy, doi: 10.1016/j.solner.

Pétrier C., Torres-Palma R., Combet E., Sarantakos G., Baup S., Pulgarin C., (2010), Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 111–115.

Peyton G.R., Christman R. F. and Contor K. P., (1990), *Oxidative Treatment Method for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies*, Lewis public.: Chelsea, MI 313-362.

Pichat P., Hermann J.M., Courbon H., Disdier J., Mozzanega M.N., (1982), Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO₂ and other semiconductors oxides, Mechanistic considerations, *Can. J.Chem. Eng.*, **60**, 27-32.

Piddock L. J. V., (1996), Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **38**, 1-3.

Q

Qourzal S., Barka N., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., (2008), Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway, *Appl. Catal. A: Gen.*, **334**, 386–393.

R

Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J. L, Budzinski H., Elbaz-Poulichet F., (2006), Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchments. *Environmental Sciences & Technology*, **40**, 5282-5288.

Ragaini V. Selli E., Bianchi C. L., Pirola C., (2001), Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonic Sonochemistry*, **8**, 251-258.

Rahal K, (2009), "Surveillance de la résistance des bactéries aux antibiotiques", 10^{ème} rapport d'évaluation, projet de l'OMS, <http://www.sante.dz/aarn/index.htm>.

Rajeshwar K., (1995), Photoelectrochemistry and the environment; *J. Applied Electrochemistry*, **25**, 1067-1082.

Rao Y.F., Chu W., (2010), Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, **158**, 181-187.

Raphael B.M., Bergamini E.B.A. and Raddi de Araújo L.R., (2009), Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions Decolorization, *Chem.Eng.Journal*, **149**, 215-220.

Rhodes G., Huys G., Swings J., McGann P., Hiney M., Smith P., Pickup R. W., (2000)^a Distribution of oxytetracycline resistance plasmids between aeromonads in

hospital and aquaculture environments: implication of Tn 1721 in dissemination of the tetracycline resistance determinant test A. *Applied & Environmental Microbiology*, 66, 3883-3890.

Rhodes G., Saunders J. R., Pickup R. W., (2000)^b, Detection and distribution of insertion sequence 1 (IS1)-containing bacteria in the freshwater environment. *FEMS Microbiology Ecology*, 34, 81-90.

Richardson, M. L., Bowron, J. M., (1985), The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy & Pharmacology*, 37, 1-12.

Rijkers G. T., Teunissen A. G., Van Oosteron R., Van Muiswinckel W. B., (1980), The immune system of cyprinid fish: the immunosuppressive effect of the antibiotic oxytetracycline in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture*, 19, 177-189.

Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida. M., Russo F., Belgiorno V., (2008), Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res*, University of Salerno, via Ponte don Melillo, 1 - 84084 Fisciano (SA), Italy. l.rizzo@unisa.it.

Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V., (2009), Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals, *Water Research*, 43, Issue 16, 4070-4078.

Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., (2002), Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 129-135.

Rook J.J., (1974), Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Wat. Treat. Exam*, 23, 234-243.

S

Safarzadeh-Amiri A, Bolton J.R and Caster S.R., (1996), The use of iron in advanced oxidation processes, *J Adv. Oxid. Technol.*, 1, 18-26.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. and Cater S.R., (1997), Ferroxalate mediated photo degradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.*, 31, 787-798.

Salyers A. A., Gupta A., Wang Y., (2004), Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes. *Trends Microbiology*, 12, 412-316.

Samuelsen O. B., Lunestad B. T., Husevag B., Holleland T., Ervik A., (1992), Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms. *Disease of Aquatic Organisms*, 12, 111-119.

Samuelsen O. B., Lunestad B.T., Ervik A., Fjeldes S., (1994), Stability of antibacterial agents in an artificial marine aquaculture sediment studied under laboratory conditions. *Aquaculture*, 126, 283-290.

Santos F.V., Azevedo E.B., Sant'Anna Jr.G.L., Dezotti M., (2006), Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **23**, 451-460.

Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Sayler, G. S., Miller, R. V., (1990), Transduction of linked chromosomal genes between *pseudomonas aeruginosa* strains during incubation in situ a freshwater habitat. *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 140-145.

Seema J., Ramesh Y. and Jayaram R.V. (2009), Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon, *Chem.Eng.Journal*, **148**, 342-347.

Selvaratnam S., Kunberger J. D., (2004), Increased frequency of drug-resistant bacteria and fecal coliforms in an Indiana Creek adjacent to farmland amended with treated sludge. *Canadian Journal of Microbiology*, **50**, 653-656.

Serpone N., and Pelizzetti E., (1989), *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Eds. Wiley Interscience, New York.

Serpone, N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., (1995), Exploiting the interparticulate electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J.Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **85**, 247-255.

Serpone, N. (1996), in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology*, Wiley-Interscience, New York, **18**, 820.

Shimizu K.I., Kaneko T., Fujishima T., Kodama T., Yoshida H., Kitayama Y., (2002), Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A: General*, **225**, 185-191.

Shourong Z., Qingguo H., Jun Z., Bingkun W., (1997), A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**, 235-238.

Sørum H., (2000), Farming of atlantic salmon- an experience from Norway. *Acta Veterinaria Scandinavica*, **93**, 129-134.

Sørum H., (2006), Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In *Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin*, Aarestrup F. M (ed), Washington DC, USA. American Society for Microbiology Press, pp213-238.

Sprehe, M., Geiben, S. U., Vogelpohl, A., (1999), Treat of AOX-containing wastewater from hospital-Degradation of iodized X-ray contrast medium. *Korrespondenz Abwasser*, **46**, 548-558.

Spadaro J.T., Isabelle L., Renganathan V., (1994), Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Envir. Sci. Technol*, **26**, 1389-1383.

Stahelin, J., Hoigne J., (1982), Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**,676-681.

Stefan M.I., Hoy A.R., Bolton J.R., (1996), Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2382-2390.

Stepnowski P., Zaleska A., (2005), Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **170**, 45-50.

Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L., (2006), Photocatalytic degradation and kinetics of orange G using nano-sized Sn (IV) TiO₂ /AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **260**, 241-246.

T

Tahiri H., Serpone N., Le Van Mao R., (1996), Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new Titania photocatalyst designed for environmental remediation, *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, **93**, 199-203.

Tamura H, Katayama N, Furuichi R., (1996), Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science & Technology*, **30**, 1198-1204.

Tanaka K., Capule M., Hisanaga T., (1991), Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, **187**, 73-76.

Tang H., Berger H., Schmid P.E. and Lévy F., (1994), Optical properties of anatase (TiO₂), *Solid State Commun.*, **92**, 267-271.

Tchobanoglous G. and Schroeder E.D., (1987), *Water quality : Characteristics, modelling, modification*. In: *Water quality management* Publisher: Addison. Wesley company, Reading, Massachusetts, 1, 768.

Tennakone K., Tilakaratne C.T.K., Kottegoda I.R.M., (1995), Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythène films, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **87**, 177-179.

Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K. and Kottegoda, I.R.M., (1997), Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst, *Water Res.*, **31**, 1909-1912.

Togola A., Budzinski H., (2008), Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, **1177**, 150-158.

Tomašić Vesna, Jović Franjo, Gomzi Zoran, (2008), Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor, *Catalysis Today*, **137**, 350-356.

Torres R. A., Nieto J.I., Combet E., Pétrier C., Pulgarin.C., (2008), Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency

ultrasound for organic pollutant mineralization in water Applied, Catalysis B: Environmental, **80**, Issues 1-2, 168-175.

Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Toyoda M., (2006), The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, **65**, 86-92.

Tryk D.A., Fujishima A., Honda K., (2000), Recent topics in photoelectrochemistry: Achievements and future prospects, Electrochimica Acta, **45**, 2363-2376.

Tsai S.J., Cheng S., (1997), Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants, Catal. Today, **33**, 227-237.

Tunesi S. and Anderson M., (1991), Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO₂, Ceramic Membranes, J. Phys. Chem., **95**, 3399-3405.

Turchi C.S. and Ollis D.F., (1990), Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, J. Catal., **122**, 178-192.

U

V

Van den Bogaard A, E., Jensen L. B., Stobberingh E.E., (1997), Vancomycin-resistant enterococci in turkeys and farmers. New England Journal of Medicine, **337**, 1558-1559.

Verma B., Headley J. V., Robarts R. D., (2007), Behaviour and fate of tetracycline in river and wetland waters on the Canadian northern Great Plains. Journal of Environmental Sciences & Health, **42**, 109-117.

Villiermaux J., (1993), Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteur, 2, Doc Lavoisier, Paris.

Vincent G., Marquaire P.M., Zahraa O., (2009), Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modeling and pathways Journal of Hazardous Materials, **161**, 1173-1181.

Vivens Q., (2002), Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Voos G. et Groffman M., (1997), Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil. Biol Fertil, **24**, 106-110.

W

Walcarius A., Lamdouar M.A., EL Kacemi K., Marouf B. and Bessière J., (2001), Recovery of lead-loaded zeolite particales by flottation. Langmuir, **17**, 2258-2267.

Wan B.H, Wong K.M and Mok C.Y., (1994), Comparative study o the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. J Agric Food Chem, **42**, 2625-2630.

Wang Y., Hong C.S., (1999), Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Res.*, **33**, 2031-2036.

Wang, K.H., Hisieh, Y.H., Wu, C.H. and Chang, C.Y. (2000), The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere*, **40**, 389–394.

Wang W-Y., Ku Y., (2007), Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂, *Coll. Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, **302**, 261-268.

Watkinson A.J., Murby E.J., Costanzo S.D., (2007), Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18, 4164-4176.

Weber Z.D., Gamble D.S and Langford G.H., (1990), Interaction of atrazine with laurentian fulvic acid binding and hydrolysis, *Anal. Chem. Acta*, **232**, 181-188.

Weigel, S., Kuhlmann, J. Huhnerfuss, H., (2002), Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment*, 295, 131-141.

Weir, B.A. and Sundstrom, D.W., (1993), Destruction of trichloroethylene by UV light catalysed oxidation with hydrogen peroxide, *Chemosphere*, **27**, 1279-1291.

X
Y

Yala D., Merad A. S., Mohamedi D., Ouar Korich M.N., (2001), Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb*, n°91.

Yang .L., Yu L.E., Ray M.B.,(2008), Degradation of paracétamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis, *Water Research*, **42**, Issue 13, 3480-3488.

Yediler A., Lienrt D., Koch M., Kettrup A., (2000), Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters–textile industry, a case study (AZ:II/72 146), Final report. Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany.

Z

Zapata A., Velegraki T., Sanchez-Perez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., S. Malato, (2009), Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability; *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 448–454.

Zhao J., Yang X., (2003), Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment*, **38**, 645-654.

Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., (2000), Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355, 1789-1790.

ANNEXES

ANNEXE I

ETALONNAGE DE LA POMPE

Dans le but d'étalonner la pompe péristaltique, nous avons procédé à des prélèvements d'eau à la sortie du réservoir et noté le temps d'essai. Le calcul du débit volumétrique se fait en utilisant l'expression suivante :

$$Q = V / t$$

Q : Débit volumique (mL/min) ;

V : volume prélevé (mL) ;

t : temps de prélèvement (min).

Nous représentons sur la figure (A.1), les variations du débit volumique en fonction des graduations de la pompe.

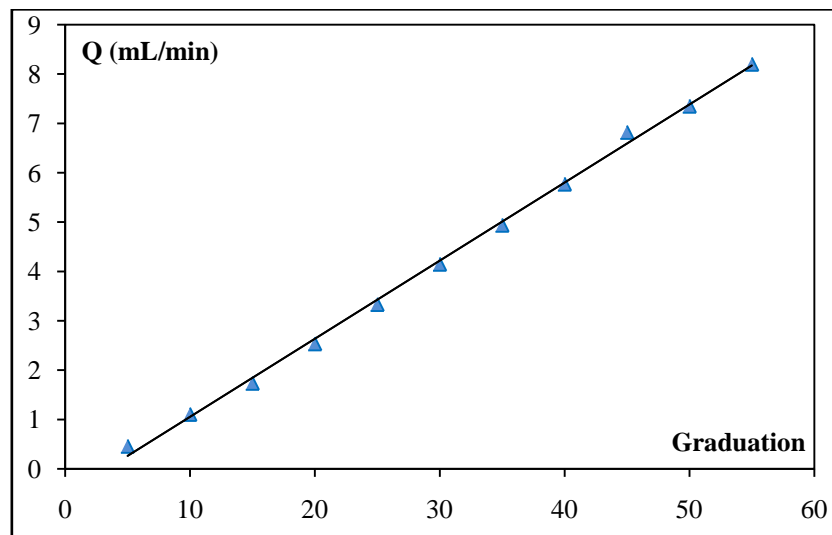


Figure A.1. Courbe d'étalonnage de la pompe

L'expression de la droite moyenne est donnée par :

$$Q = a \times \text{graduation} + b$$

$$\text{Avec : } a = 0,158; b = -0,526$$

$$R^2 = 0,999.$$

$$Q = 0,158 \times \text{graduation} - 0,526$$

ANNEXE II

ETALONNAGE DU SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE

Une courbe d'étalonnage est tracée en suivant le mode opératoire cité dans la partie expérimentale avec des concentrations en tylosine et spiramycine allant de 0,5 à 10 mg/L, obtenues par dilutions successives de la solution mère à 10 mg/L.

Les figures A.2.1 et A.2.2 représentent les courbes d'étalonnage tracées à partir des absorbances relevées à $\lambda_{\max}=290,02$ nm pour la tylosine et $\lambda_{\max}=231,69$ nm pour la spiramycine. L'équation de la droite est de la forme :

$$Abs = A.C$$

Avec :

Abs : absorbance

C : concentration en polluant (mg/ L)

A : pente de la droite

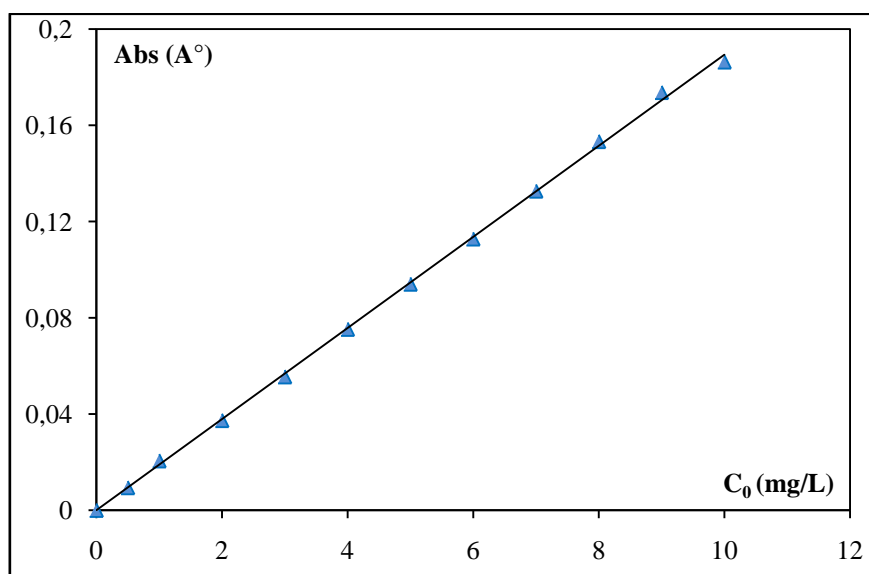


Figure A.2.1. Courbe d'étalonnage de la tylosine

Les courbes obtenues pour les deux antibiotiques sont des droites qui passent par l'origine, l'équation de la courbe d'étalonnage pour la tylosine est :

$$D = 0,019 \times C \text{ (mg/L)}$$

Les paramètres de la droite moyenne de la tylosine sont les suivants :

$$A=0,019$$

$$R^2=0,999$$

L'équation de la courbe d'étalonnage de la spiramycine est :

$$D' = 0,034 \times C' \text{ (mg/L)}.$$

Les paramètres de la droite moyenne de la spiramycine sont les suivants :

$$A' = 0,034$$

$$R^2 = 0,999$$

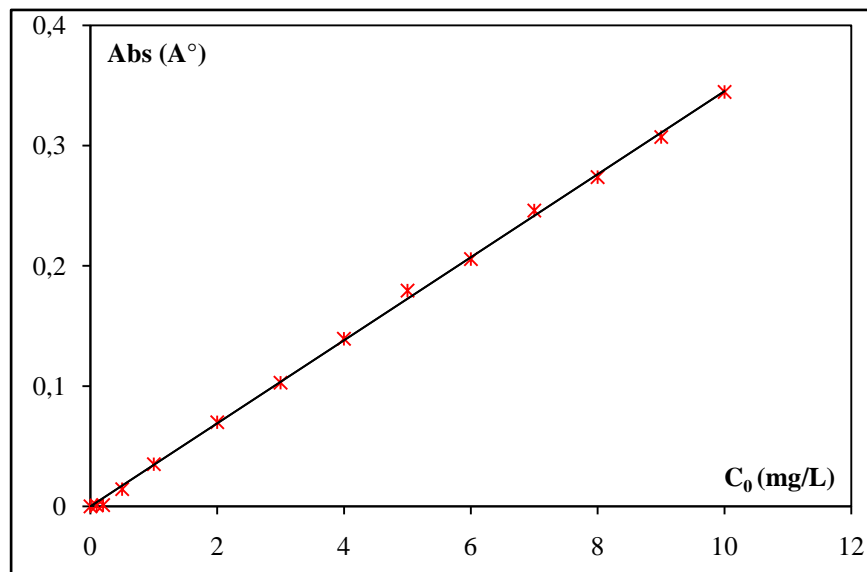


Figure A.2.2. Courbe d'étalonnage de la spiramycine

ANNEXE III

CINETIQUE DE LA PHOTODEGRADATION

D'après l'allure exponentielle des courbes illustrées dans le chapitre III; nous pouvons déduire que la cinétique est de pseudo-premier ordre et pour vérifier cette hypothèse nous avons représenté la variation de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

III.1. Influence de la distance entre le réacteur et la source d'irradiation

Les courbes représentées sur la figure A.3.1 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

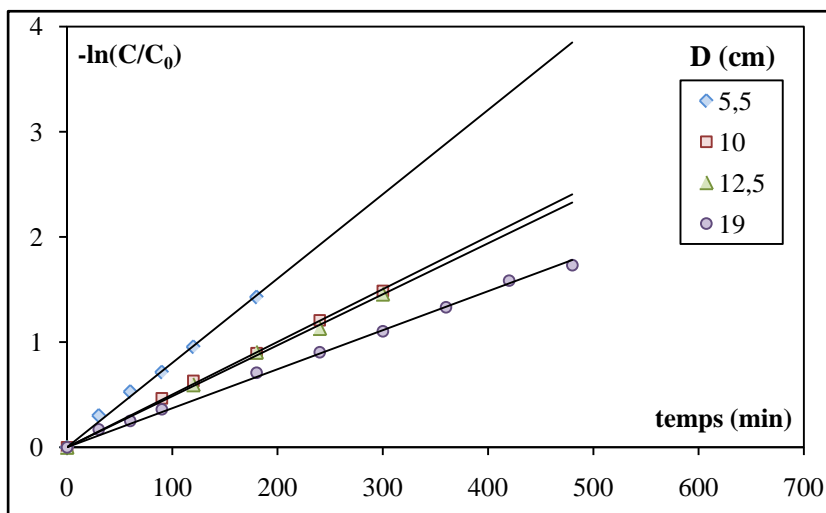


Figure.A.3.1. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes distances entre le réacteur et la source d'irradiation.

III.2. Influence de la concentration initiale en tylosine

Les courbes représentées sur la figure A.3.2 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

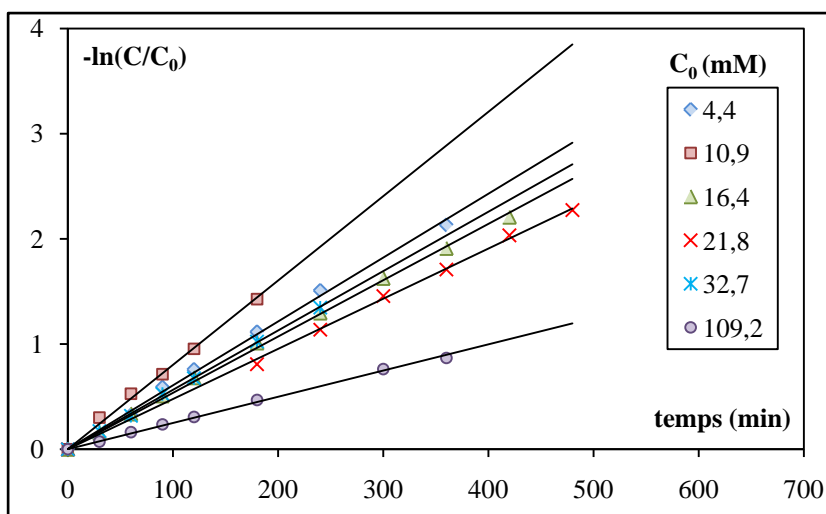


Figure.A.3.2. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations initiales du polluant.

III.3. Influence du volume du mélange réactionnel

Les courbes représentées sur la figure A.3.3 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

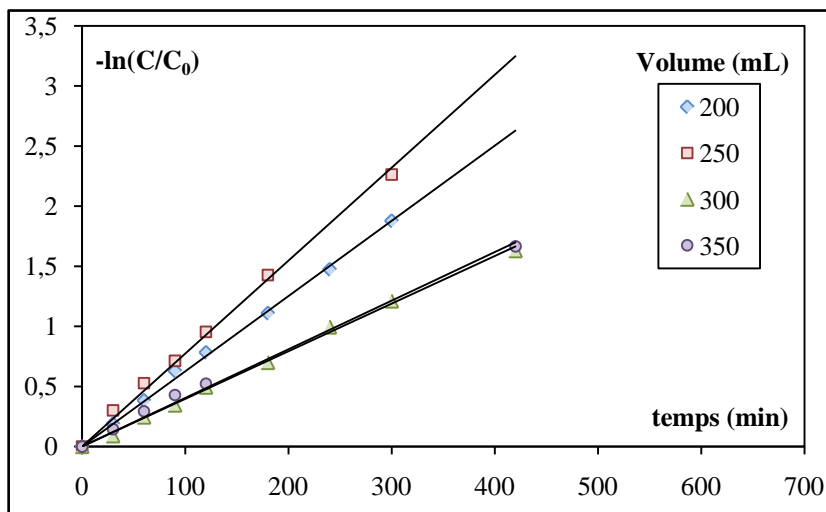


Figure.A.3.3. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents volumes du mélange réactionnel.

III.4. Influence des acides

Les courbes représentées sur la figure A.3.4 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

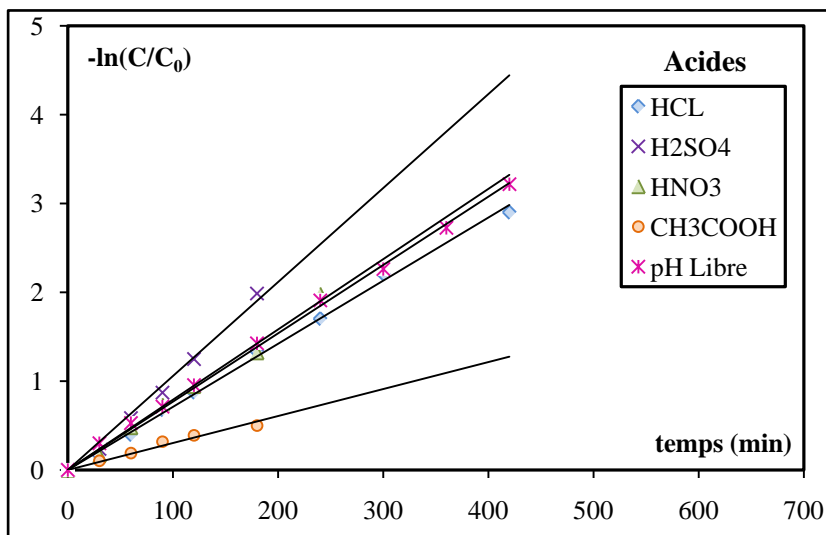


Figure.A.3.4. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents acides.

III.5. Influence du pH de la solution

Les courbes représentées sur la figure A.3.5 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

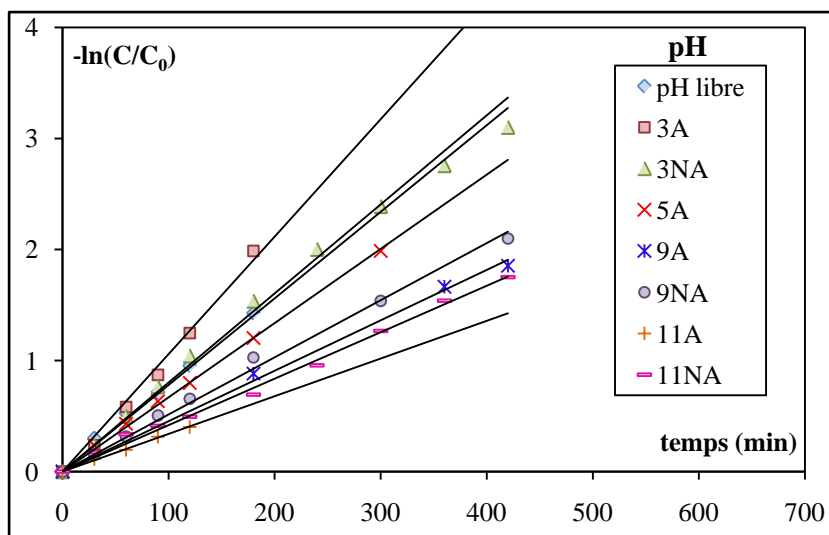


Figure.A.3.5. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différents pH du mélange réactionnel.

III.6. Influence des différents oxydants

Les courbes représentées sur les figures A.3.6.1 à A.3.6.3 correspondent à des droites passant par l'origine, ce qui confirme que la cinétique est de pseudo-premier ordre.

a. Cas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

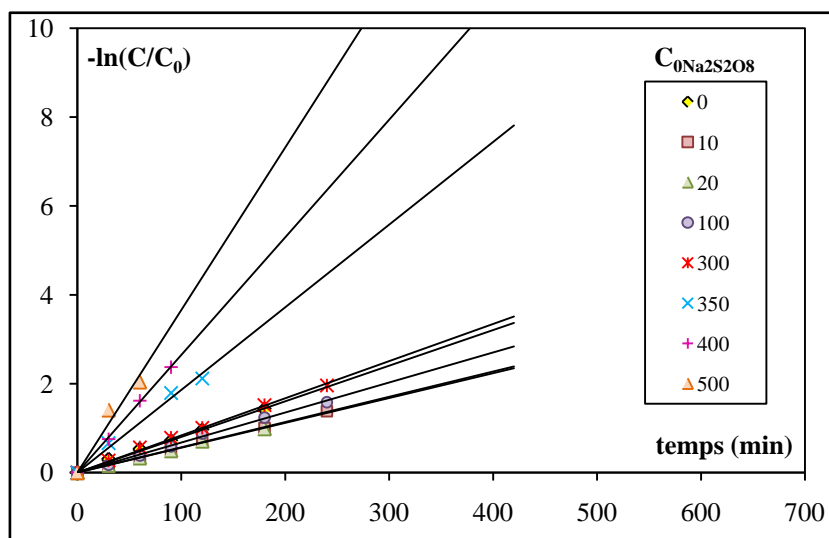


Figure A.3.6.1. Évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

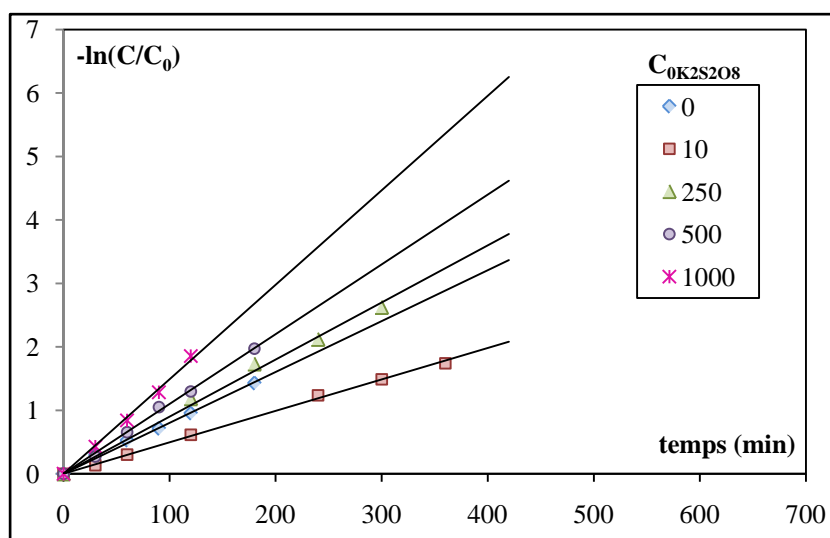
b. Cas de $K_2S_2O_8$ 

Figure A.3.6.2. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations de $K_2S_2O_8$.

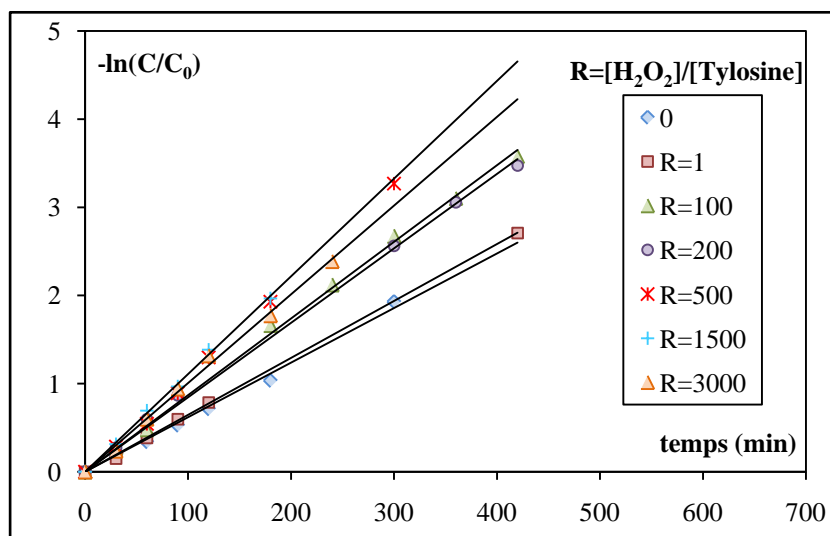
c. Cas de H_2O_2 

Figure A.3.6.3. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes Concentrations de H_2O_2 .

ANNEXE IV

DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Nous prélevons à l'aide d'une pipette 1 mL de la solution mère (tylosine + H₂O₂), cette dernière est versée dans un bécher, ensuite nous rajoutons 5 mL d'acide sulfurique ; la solution est homogénéisée à l'aide d'une agitation magnétique. Cette solution est titrée avec du permanganate de potassium jusqu'à l'obtention du point équivalent.

Le milieu nécessite des ions H⁺ donc un milieu acide pour que la réaction se produise correctement. Si le milieu n'est pas suffisamment acidifié, ce ne sont pas les ions Mn²⁺ qui se forment mais de l'oxyde de manganèse MnO₂ qui est un solide brun.

Oxydant : ions MnO_4^-
Réducteur : H ₂ O ₂
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} (\times 2)$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- (\times 5)$
$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

La réaction est instantanée.

Remarque : la réaction doit être totale, c'est-à-dire que l'avancement final doit être égal à l'avancement maximal. Au point d'équivalence, les ions permanganate et l'eau oxygénée ont totalement réagi. On note l'avancement maximal à l'équivalence : xE

Au point d'équivalence :

$$n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - 5xE = 0 \rightarrow xE = n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)/5$$

$$n(\text{MnO}_4^-) \text{ ajouté à l'équivalence} - 2xE = 0$$

$$n(\text{MnO}) \text{ ajouté à l'équivalence} = 2 n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)/5$$

En utilisant cette relation, nous tirons C₁ (concentration de la solution S1 en eau oxygénée), avec :

$$V_1 = \text{volume H}_2\text{O}_2$$

$$C_2 = \text{concentration de KMnO}_4$$

$$V_E = \text{volume de KMnO}_4 \text{ ajouté}$$

$$n(\text{MnO}) \text{ ajouté à l'équivalence} = \left(\frac{2}{5}\right) n^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ d'où } C_2 V_E = \left(\frac{2}{5}\right) C_1 V_1$$

Soit :

$$C_1 = 5 C_2 V_E / 2 V_1$$

الهدف من هذه الدراسة هو تطهير المياه الملوثة بالمواد الصيدلانية باستعمال عدة طرق من بينها: التحفيز الضوئي غير المتجانس، لمضاد حيوي (تيلوزين) في مفاعل ذو سرير ثابت يحتوي على ثاني أكسيد التيتان بالإضافة إلى الأشعة فوق بنفسجية كمصدر للطاقة. تكمن فعالية هذه التقنية في إنتاج الهيدروكسيل الذي يملك قدرة كبيرة في أكسدة المواد العضوية. من أجل بيان فعالية التنشيط الضوئي قمنا بدراسة عدة عوامل منها تدفق المحلول، وضعية المصباح، التركيز لإبتدائي للملوث، حجم المحلول المستعمل، الأس الهيدروجيني للمحلول pH. من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن استعمال التنشيط الضوئي مكننا من تطهير الماء من الملوث و عليه من الأحسن العمل بأعلى قيمة لتدفق المحلول، بأضعف قيمة التركيز الابتدائي للملوث و pH حامض. إضافة المؤكسدات إلى المحلول H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ أثرت بطريقة كبيرة على سرعة التفاعل و سمحت بتفكيك الملوث بنسبة كبيرة.

النتائج المحصل عليها من خلال دراستنا للمزيج مكنتنا من استنتاج بأنه يوجد تنافس كبير بين المضادين (تيلوزين سبيرامسين).

Résumé

L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux chargées en produits pharmaceutiques par le procédé de la photocatalyse hétérogène d'un antibiotique (tylosine), dans un réacteur à lit fixe contenant un catalyseur immobilisé (TiO_2 Degussa P25) et sous les irradiations ultraviolettes. L'étude hydrodynamique qui a été effectuée a permis de caractériser et d'identifier le réacteur par la détermination des temps de séjour par la méthode du traceur. Les résultats obtenus montrent que la photodégradation de la tylosine est favorisée pour une concentration faible en polluant et un fort débit de recirculation du mélange réactionnel. L'ajout de différents oxydants tels que $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ et H_2O_2 montre que la vitesse de réaction est accélérée d'une façon remarquable avec une élimination totale du polluant. L'étude cinétique montre que la tylosine obéit au modèle de Langmuir-Hinshelwood et la vitesse de disparition de la tylosine suit une cinétique du pseudo premier ordre. L'élimination des deux polluants par le procédé d'adsorption paraît faible. Les résultats obtenus lors de l'étude de la Co-dégradation montrent que lorsque les deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition entre les deux molécules.

Abstract

The objective of this work is the depollution of water charged in pharmaceutical products by the heterogeneous process of photocatalysis with an antibiotic (tylosine), in a fixed bed containing an immobilized catalyst (TiO_2 Degussa P25) and under the ultraviolet irradiations. Experiments were carried out as a function of initial concentration, reactional volume, pH, flow of recirculation, the position of the engine compared to the lamp and the effect of oxidants. The hydrodynamic study which was carried out made it possible to characterize and identify the engine by the determination of the residence times by the method of the tracer. The results obtained show that the photodegradation of the tylosine is favored for a weak concentration while polluting and a strong flow of recirculation of the reactional mixture. The addition of various oxidants such as $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ and H_2O_2 shows that the reaction speed is accelerated in a remarkable way with a complete demineralization of the pollutant. The kinetic study shows that the tylosine obeys the model of Langmuir-Hinshelwood and the speed of disappearance of the tylosine follows kinetics of the pseudo first order. The elimination of the two pollutants by the process of adsorption appears weak. The results obtained at the time of the study of Co-degradation show that when the two pollutants coexist in a rejection, it is established a competition between the two molecules.