



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

En Sciences de la mer

Option

Pollution marine et écotoxicologie

Par :

Nassima BELHOUCHE

Thème :

Etude du procédé hybride couplant
l'adsorption et la photocatalyse. Application
au traitement des effluents issus des fermes
piscicoles.

Soutenue publiquement

le 14 octobre 2019

devant le jury composé de :

M ^{me} BACHARI Fouzia	Professeur	Présidente	ENSSMAL
Mr HAMDY Boualem	Professeur	Directeur de thèse	ENSSMAL
Mr Khelifi Aissa	Professeur	Examineur	USTHB
Mr BACHARI Khaldoune	Professeur	Examineur	CRAPC
Mr BOURAS Omar	Professeur	Examineur	USDB
Mr DRICHE Mohamed	M.C.A	Examineur	ENSSMAL
Mr BESSEKHOUD Yassine	Professeur	Invité	USTHB

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au laboratoire « Conservation et Valorisation des Ressources Marines », LCVRM de l'ENSSMAL.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Mr Hamdi Boualam, professeur à l'ENSSMAL, qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse et de magister aussi. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Je le remercie aussi pour la confiance qui m'a accordé et m'a laissé définir et décider personnellement toutes les démarches à suivre dans cette thèse. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Qu'il soit assuré de mon entière gratitude pour son aide précieuse et son encouragement.

Je tiens à remercier avec plus grande gratitude M^{me} Houma Bachari Fouzia, présidente de jury de thèse. Je vous remercie d'avoir accepté de me consacrer votre temps en examinant le manuscrit. Je vous remercie également pour vos encouragements, votre sympathie et surtout votre extrême gentillesse. J'en suis honoré madame et je vous exprime toute ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi très sincèrement les membres de mon jury de thèse. Mr Khelifi Aissa professeur à l'USTHB et Mr Driche Mohamed enseignant chercheur à l'ENSSMAL, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon travail. Merci d'avoir pris le temps de juger mon manuscrit et d'avoir apporté vos corrections et suggestions. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier aussi Mr Bachari Khaldoune le directeur général du CRAPC, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse. Je profite de cette occasion pour remercier l'ensemble du staff technique et scientifique du CRAPC, tout particulièrement M^{me} Boudriche Lilia., M^{me} Meklati Yelzi Nora, Mr Laaraba Rachid et Mr Khadraoui.

Je voudrais également remercier Mr Bouras Omar, d'avoir accepté d'examiner mon travail, de m'avoir aidé dans mes premières années d'inscription à l'USD de Blida et même de m'avoir aidé dans le transfert de dossier vers l'ENSSMAL. Je le remercie également pour son écoute, le partage de son expérience et ses conseils avisés et surtout pour sa gentillesse et sa modestie.

Je suis très reconnaissante envers Mr Bessekhoud Yassine professeur à l'USTHB. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche. Je le remercie pour m'avoir aidé et orienté dans l'élaboration des matériaux, pour ses remarques tout à fait pertinentes et exactes, non seulement dans les manipulations et les expérimentations, mais aussi, sur la rédaction et la correction de ma publication scientifique. Je le remercie vivement.

Je n'oublierai pas M^{me} Brahimi Razika, Docteur à l'USTHB. Merci Razika pour ton aide, pour ta gentillesse et tes conseils qui m'ont accompagné tout au long de mes expérimentations à l'USTHB.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des commandants chercheurs de l'INCC (Institut National de criminologie et criminalistique) de Bouchaoui et plus particulièrement le département incendie et explosives, pour leurs soutiens techniques et aides précieuses notamment dans les analyses de mes échantillons au sein de leurs laboratoires.

Mes vifs et profonds remerciements s'adressent également à Mr Nouredine Abdelkader, Directeur de division au sein du CRNA pour m'avoir permis de réaliser quelques analyses par DRX et FRX au sein de son laboratoire de recherche.

Je ne peux oublier Dr Aujite Lamine et Dr tassalite (chercheurs à L'UDES) pour leurs aides dans l'analyse de mes échantillons.

Mes profonds remerciements vont aussi à Nabila, Fariza et Youcef, nos ingénieurs experts de l'ENSSMAL, pour leurs collaborations à l'analyse des échantillons, leurs encouragements et leurs sympathies.

J'exprime aussi mes remerciements à tous mes collègues et amies du CNRDPA pour leurs encouragements, leurs bonnes humeurs et leurs sympathies.

Réaliser ce travail qui a duré toutes ces années n'aurait pas été possible sans ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu. Je souhaite remercier ma mère et mon père, mes frères et sœurs pour leurs irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci pour l'intérêt qu'ils ont toujours porté à mes études et à tout ce que je réalise. Merci d'avoir toujours été là et de m'avoir tant aidé.

En fin, Je remercie tous mes amies pour leurs encouragements, leurs bonnes humeur et sympathies et celles et/ou ceux qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau I-1 Familles d'antibiotiques regroupant ceux homologués pour usage chez les poissons au Canada avec leur mode d'action (Haguenoer et al., 2008).	13
Tableau II-1 Réactifs et produits chimiques utilisés	48
Tableau III-1 Les points isoélectriques des catalyseurs élaborés	63
Tableau III-2 Composition chimique des matériaux élaborés obtenue par FRX	64
Tableau III-3 Résultats obtenus par analyse de la BET sur les différents catalyseurs élaborés	69
Tableau III-4 Résultats d'analyse par EDX	70
Tableau IV-1 Résultats de la caractérisation du rejet aquacole avant et après traitement	98
Tableau IV-2 Pourcentage de mortalité enregistrée dans les échantillons témoins	101
Tableau IV-3 Pourcentage de mortalité enregistrée dans les échantillons de TC traitée	101

Liste des figures

Figure I-1 polluant à éliminer en pisciculture	5
Figure I-2 : le cycle de l'azote dans l'environnement (eau, air et sol) (Protejoie et al., 2002)	8
Figure I-3 Diagramme de spéciation de l'ammoniaque particulaire et ammoniaque ionique en fonction du pH (Shokrollahi & Sharifnia, 2019)	9
Figure I- 4 : Principales sources de rejets des médicaments concernés dans l'environnement. (Díaz-Cruz, de Alda, & Barcelo, 2003)	12
Figure I-5 : structure chimique de la tétracycline	16
Figure I-6 Utilisation de la tétracycline en agriculture (www.wikipedia.org)	16
Figure I-7 Photo numérique d'un biofiltre à lit fluidisé (www.aquaculture.ifremer.com)	24
Figure I-8 Structure de l'attapulгите "modèle tri octaédrique" projection des atomes sur le plan (001) (Bradley, 1940)	32
Figure I- 9 L'aspect fibreux ou en latte de l'attapulгите (Bradley, 1940)	32
Figure I-10 (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (Behrens, Kuhn, Ubig, & Heuer, 1995)	34
Figure II-1 photo numérique d'une partie la roche extraite de la région de Ghoufi	37
Figure II-2 Montage expérimental pour la préparation des matériaux catalyseurs.	49
Figure II-3 photo numérique du MEB-EDX Quanta 250 utilisé pour l'analyse des catalyseurs élaborés	41
Figure II-4 photo numérique d'un Micromeritics ASAP 2020 pour analyser la BET des catalyseurs élaborés	45
Figure II-5 Les quatre types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés	45
Figure II-6 schémas du dispositif expérimental utilisé	49
Figure II-7 Spectre d'absorption UV-visible de la TC	52
Figure II-8 Le tracé de la courbe d'étalonnage de la TC	52
Figure II-9 photo numérique montrant DCO-mètre de marque DR 3900 ainsi que ses réactifs de mesure	53
Figure II-10 Photo numérique montrant de l'appareil d'analyse du COT	55
Figure II-11 Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation de la sous rayons solaires	56
Figure II-12 Photo numérique montrant les cystes de l'artémia utilisés dans cette étude	58
Figure II-13 Photo numérique montrant la culture des larves d'Artemia salina A+B fracture du cyste (breaking), C+D+E : evolution et F : Naissance (hatching) (www.destin-tanganyika.com/tanganyika-cichlids/artemias_la_culture.htm)	60

Figure II-14 Photos numériques montrant les boîtes de pétri et la loupe utilisée pour la vérification des mortalités des nauplii	61
Figure III-1 Spectres DRX des différents matériaux élaborés	66
Figure III-2 Spectres IRTF des différents catalyseurs élaborés	67
Figure III-3 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux	68
Figure III-4 photos MEB des différents matériaux catalyseurs élaborés	72,73,74,75
Figure III-5 Cartographie EDX des éléments chimiques composant le matériau CAL30	76
Figure III-6 Courbes DSC-ATG des différents matériaux élaborés	78
Figure IV-1 Cinétique de la photolyse directe de la TC	83
Figure IV-2 Cinétique d'élimination de la TC par les différents catalyseurs élaborés et par photolyse	84
Figure IV-3 Cinétiques de dégradation photocatalytique de la TC sur les catalyseurs élaborés	85
Figure IV-4 Constantes de vitesse calculées pour chaque matériau	86
Figure IV-5 Variation de la masse du catalyseur CAL30 sur la photodégradation de la TC87	
Figure IV-6 Taux d'adsorption et constantes de vitesse de disparition de la TC en fonction de la masse CAL30	88
Figure IV-7 Effet de la concentration initiale de la TC sur la dégradation de la TC	89
Figure IV-8 Cinétiques de dégradation de la tétracycline (TC) en fonction de la concentration initiale de la TC. [pH ~ 7, [CAL30] = 1,5 g.L-1, [TC] _i = 50 mg. L-1 et lampe UV: 24W]	90
Figure IV-9 Effet du pH sur l'efficacité de la dégradation du TC [[CAL30] = 1,5 g.L-1	91
Figure IV-10 Evolution de la constante de vitesse de dégradation du TC en fonction du pH (conditions [[CAL30] = 1,5 g. L-1 et [TC] i = 50 mg.L-1))	92
Figure IV-11 Courbes montrant l'évolution du rapport C/C ₀ au cours des réactions de photodégradation (M ₀ CAL30= 0.5mg, C ₀ = 50 mg. L-1, pH = 7)	94
Figure IV-12 (a) Abattement du COT par les deux sources UV (b)Variation temporelle de la minéralisation de la TC pendant la photodégradation en utilisant une lampe UV et rayonnements solaires.	95
Figure IV-13 Réutilisation et régénération du CAL30	97
Figure IV-14 Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité)	97
Figure IV-15 Cinétique de dégradation de la TC dans un rejet réel (Milieu complexe)	98
Figure IV-16 Photo numérique montrant le montage d'éclosion et préparation des nauplius	99
Figure IV-17 Photo numérique montrant l'observation des larves sous la loupe microscopique de marque OPTIKA (A, B) éclosion des cystes (C) A. Salina juvénile	100

Figure IV-18 Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 24h	103
Figure IV-19 Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 48h	104
Figure IV-20 Taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité après 1h, 3h et 5h	105
Figure IV-21 Taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité par irradiations solaires	105
Figure IV-22 Mécanisme de dégradation photocatalytique de la tétracycline par UV	106
Figure V-1 Elimination des ions NH_4^+ en milieu aqueux par (a) Photocatalyse sur TiO_2 élaboré. (b) adsorption sur CAL et (c) photolyse. $[\text{NH}_4^+]_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$, $M(\text{TiO}_2) = 0,5\text{g.L}^{-1}$	108
Figure V-2 Dégradation photocatalytique des ions ammonium (NH_4^+) par les différents matériaux élaborés	111
Figure V-3 (a) Quantité de NO_3^- libérés par chaque catalyseur testé (b) constante de vitesses d'oxydation de NH_4^+ en fonction du catalyseurs testé	111
Figure V-4 Influence de la masse du catalyseur sur l'élimination du NH_4^+ aqueux avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$ et $\text{pH}=7$	113
Figure V-5 Variation de la constante de vitesse d'oxydation photocatalytique du NH_4^+ en fonction de la masse de CAL20 mise en jeux	114
Figure V-6 Influence de la concentration initiale du NH_4^+ sur l'élimination des ions ammonium en milieu aqueux avec $\text{pH}=7$, $M(\text{CAL20}) = 0,5\text{g}$	115
Figure V-7 Variation de la constante de vitesse d'oxydation photocatalytique du NH_4^+ en fonction de concentration initiale en NH_4^+ en jeux	116
Figure V-8 influence du pH sur l'élimination du NH_4^+ avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$ et $M(\text{CAL20}) = 0,5\text{g}$	118
Figure V-9 variation de la constante de vitesse en fonction du pH de la solution avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$ et $M(\text{CAL20}) = 0,5\text{g}$	120
Figure V-10 Courbes de distribution du couple ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) en fonction du pH de la solution (Prajapati, 2014)	120

Liste Des Abréviations Et Acronymes

AAT	Azote ammoniacale totale
AMM	Autorisation de Mise sur le Marché
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
ATR	Réflectance Totale Atténuée
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BF	Biofiltre
COT	Carbone Organique Total
CNRDPA	Centre National de Recherche et de Développement de la Pêche et de l'Aquaculture
CRAPC	Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
DBO ₅	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Analyse calorimétrique différentielle)
EDX-MEB	Microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage
FRX	Fluorescence X
INCC	Institut National de Criminalistique et de Criminologie
MEB	Microscope électronique à balayage
MPO	Ministère de Pêches et Océan Canada.
PCN	point de charge nulle
PIE	point isoélectrique
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
PZC	point de zéro charge
RAS	systèmes d'aquaculture en recirculation
USTHB	Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
UV	Ultra-violet
UV _{solaire}	Ultraviolet naturel solaire.

UV-Vis Ultraviolet- Visible

Symboles

μg	micro-gramme
Å	angström
C	concentration
cm	centimètre
$d(hkl)$	la distance inter-réticulaire
ev	electro-volte
h	heure
h, k, l	plans réticulaires
I	intensité transmise
I_0	intensité incidente
K	constante de vitesse de réaction chimique
l	la longueur du trajet optique
L	litre
mg	milligramme
MHz	mega hertz
min	minute
ml	millilitre
n	l'ordre de la réfraction
ng	nano-grammes
nm	nanomètre
P_0	puissance de la lumière incidente
pKa	constante d'ionisation
Pt	platine
r	vitesse de réaction
R	radical organique
R^2	Le facteur de corrélation

s	seconde
V	volte
w	watt
θ	l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié
λ	La longueur d'onde du faisceau de rayons X
λ_{\max}	la longueur d'onde maximal
μL	microlitre
ε_{λ}	coefficient d'absorption molaire.

Résumé

Six matériaux composites ont été élaborés avec succès : CAL5, CAL10, CAL15, CAL20, CAL30 et TiO₂ pur, par la méthode Sol-Gel. Les caractérisations (chimique, texturale et morphologique) des composites élaborés ont été utilisées pour observer l'évolution de leurs propriétés. La caractérisation des catalyseurs élaborés a montré que le matériau de base CAL est composé majoritairement de carbonate sous forme de calcite ainsi que d'aluminosilicates sous forme de palygorskite. L'introduction du TiO₂ à différentes concentrations a amélioré leurs propriétés chimiques, thermiques et texturales. Pour tester leurs performances catalytiques nous avons appliqué ces catalyseurs dans l'élimination de deux polluants largement trouvés dans les rejets aquacoles. La tétracycline qui est un antibiotique de nature organique, et l'ammonium NH₄⁺ une molécule inorganique excrétée par les poissons élevés. Les tests de la photodégradation de la tétracycline ont prouvé une bonne activité photocatalytique pour tous les catalyseurs élaborés mais avec une préférence pour le CAL30 qui a dégradé 97% de la TC à une concentration initiale de 50 mg/L et en milieu neutre (pH= 7). Le composite CAL20 possède la performance photocatalytique optimale pour l'oxydation des ions ammonium en milieu aqueux avec production majoritaire des nitrates NO₃⁻.

Les tests de toxicité réalisés sur les larves d'*Artémia salina* de premier âge en présence des différents échantillons élaborés révèlent l'existence d'une cinétique de mortalité pour les échantillons traités, aussi bien, par les irradiations solaires que par les irradiations UV de la lampe.

Les matériaux élaborés CAL30 et CAL20 pourraient trouver leur application, catalyseurs prometteurs, dans le traitement des rejets piscicoles chargés en molécules organiques réfractaires comme la tétracycline et les ions ammonium.

Mots clés

Rejets aquacoles, tétracycline, ammonium, photocatalyse, écotoxicité.

Abstract

Six composite materials have been successfully developed: CAL5, CAL10, CAL15, CAL20, CAL30 and pure TiO₂ by the Sol-Gel method. The characterizations (chemical, textural and morphological) of the elaborate composites were used to observe the evolution of their properties. The characterization of the catalysts developed has shown that the raw material CAL is mainly composed of carbonate in the form of calcite and some aluminosilicate in the form of palygorskite. The introduction of TiO₂ at different concentrations improved their chemical, thermal and textural properties. To test their catalytic performance, we applied these catalysts in the elimination of two pollutants widely found in aquaculture releases. Tetracycline which is an antibiotic, an organic molecule, and ammonium NH₄⁺ an inorganic molecule, excreted by fish. The photodegradation tests of tetracycline proved a good photocatalytic activity for all the catalysts elaborated but with a preference for CAL30 which degraded 97% of the TC at an initial concentration of 50 mg. L⁻¹ and in a neutral medium (pH =7). The CAL20 composite has the optimal photocatalytic performance for the oxidation of ammonium ions in aqueous medium with majority production of NO₃⁻ nitrates.

The toxicity tests were carried out on larvae of *Artemia salina* carried out with populations of nauplii of first instar larvae. This test reveals the existence of kinetics of mortality for the samples treated by UV lamp, as well as by samples treated by solar irradiations. The elaborate CAL30 and CAL20 could be applied as promising catalysts in the treatment of waste fish farming loaded with refractory organic molecules such as tetracycline and ammonium ions.

Keywords

Aquaculture, waste fish farming, tetracycline, ammonia, photocatalysis, ecotoxicity.

الملخص

خلال هذا البحث تم تطوير ست مواد محفزة بنجاح تام وهي على التوالي: CAL5, CAL10, CAL15, CAL20, CAL30 وTiO₂ النقي. تمت العملية باستخدام تقنية Sol-Gel. بعدها تم تحليل الخصائص الكيميائية، التركيبية والمورفولوجية) لهذه المركبات المعقدة، لمراقبة تطور خواصها بالمقارنة مع المادة الأساسية الخام التي استخدمت في تحضير المحفزات الستة. المادة الخام المستخدمة كانت CAL مادة طبيعية محلية من الشرق الجزائري من منطقة غوفي ولاية باتنة. تربة طينية غنية بالكالسيت والباريكورسكيت المعدلة بمادة التيتانيوم بعدة تراكيز. أظهر تحليل المحفزات المطورة أن المادة الأساسية CAL تتكون بشكل أساسي من كربونات في شكل كالسيت وبعض ألومينوسيليكات في شكل باليجورسكيت. أدى إدخال TiO₂ بتركيزات مختلفة إلى تحسين خواصها الكيميائية، الحرارية والنسجية. لاختبار أدائها الحفاز قمنا بتطبيق هذه المحفزات في القضاء على اثنين من الملوثات الموجودة على نطاق واسع في إصدارات تربية الأحياء المائية. التتراسيكلين هو مضاد حيوي ذو طبيعة عضوية، والأمونيوم NH₄ وهو جزيء غير عضوي من الإفرازات الأساسية للأسماك. أثبتت اختبارات التحلل الضوئي للتتراسيكلين نشاط حفاز ضوئي جيد لجميع المحفزات التي تم تطويرها ولكن مع تفضيل CAL30 الذي استطاع إزالة 97 % من TC بتركيز أولي قدره 50 مغ / لتر وفي وسط محايد (pH = 7). فيما تميز المركب CAL20 بأداء التحفيز الضوئي الأمثل لأكسدة أيونات الأمونيوم في وسط مائي مع إنتاج غالبية النترات من NO₃. فيما كشفت اختبارات السمية التي أجريت على يرقات أرثيما سالينا في حديثة الفقس بحضور مختلف العينات التي تمت معالجتها. واثبتت وجود وفيات في العينات التي تمت معالجتها سواء بالإشعاعات فوق بنفسجية الشمسية أو فوق البنفسجية الخاصة بالمصباح. أخيرا خلاصة البحث هي إمكانية استخدام المواد CAL30 و CAL20 المطورة كمحفزات واعدة في معالجة الملوثات المذابة في مياه الناتجة عن أحواض تربية الأسماك من جزيئات عضوية مثل المضادات الحيوية أو مثل أيونات مثل الأمونيوم.

كلمات مفتاحية

مخلفات مياه أحواض تربية الأحياء المائية، التتراسيكلين، الأمونيوم، المحفز الضوئي، السمية الإيكولوجية

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I. Généralités sur l'activité aquacole et piscicole	4
I.1 Définition de l'aquaculture	4
I.2 Système d'élevage en aquaculture	4
I.2.1 Système d'aquaculture ouvert	4
I.2.2 Système d'aquaculture en recirculation	5
I.3 Qualité des rejets piscicoles :	6
I.4 Impacts des éléments nutritifs dissous	6
a) Les rejets dissous et particuliers	7
b) Matières en suspension	7
c) Produits chimiques employés pour contrôler les maladies	8
I.5 Généralités sur l'azote ammoniacal	8
I.6 Source de l'azote ammoniacale en milieu aquacole	8
I.7 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniaque en phase liquide :	9
I.8 Toxicité de l'ammoniaque pour le poisson	10
I.9 Utilisation des antibiotiques en aquaculture et leurs impacts sur l'environnement et la santé	12
I.10 Définition de médicament vétérinaire et d'antibiotique :	14
I.11 L'utilisation des antibiotiques en aquaculture	14
I.12 Mode d'utilisation des antibiotiques en élevage de poisson	14
I.12.1 Administration par injection	14
I.12.2 Administration par bain	15
I.12.3 Aliment médicamenteux	15
I.13 Les tétracyclines	15
I.14 Définition des tétracycline	16
I.14.1 Propriétés physicochimiques des tétracyclines	16
I.15 Tétracyclines en aquaculture	17
I.16 Toxicité des antibiotiques :	18
I.17 Antibiotiques en Algérie	19
I.18 Impact de l'activité aquacole sur l'écosystème aquatique	19
I.19 Réduction de la charge polluante en pisciculture	21
I.20 Action sur le système d'élevage	21
I.21 Procédés de traitement et dépollution des eaux contaminées	22
I.22 Traitements de rejets aquacoles	23
I.22.1 La biofiltration BF	23
I.22.2 Principe de fonctionnement	23
I.23 Avantages et inconvénients des biofiltres	25
I.23.1 Avantages des biofiltres	25
I.23.2 Inconvénients	26
I.24 Traitement des substances chimiques comme les antibiotiques	27
I.25 Définition d'un procédé hybride :	28
I.26 Choix du procédé hybride :	28

I.27	Application de la photocatalyse au traitement de l'eau	28
I.28	Principe des procédés POAs	29
I.29	Généralités sur la photocatalyse hétérogène	29
	I.29.1 Mécanisme réactionnel photocatalytique	30
I.30	Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique	30
	I.30.1 Masse du photocatalyseur	31
	I.30.2 Concentration du polluant	31
	I.30.3 pH de la suspension	31
I.31	Définitions, structures et classification des argiles	32
	I.31.1 Définitions	32
	I.31.2 Historique et définitions	32
	I.31.3 Classification de l'attapulgite	33
	I.31.4 Propriétés physico-chimiques de l'attapulgite	33
	I.31.5 Pouvoir agglomérant	35
	I.31.6 Pouvoir absorbant et adsorbant	35
I.32	La Calcite	35
I.33	Vers une production plus efficiente	36

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.	Préparation des matériaux catalyseurs	37
II.1	Préparation des supports	37
	II.1.1 Purification du matériau brute	38
	II.1.2 Elaboration des matériaux catalyseurs TiO ₂ pur et CAL-TiO ₂	38
II.2	Caractérisation des matériaux élaborés	39
	II.2.1 Le point de zéro charge (PZC) point isoélectrique (PIE)	40
	II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX	40
	II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FITR)	41
	II.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)	42
	II.2.5 Analyse de la BET	43
	II.2.5.1 Mesure de la texture poreuse	45
	II.2.6 Analyses thermogravimétriques (ATG)	46
II.3	Etude de l'activité photocatalytique des matériaux catalyseurs élaborés	47
	II.3.1 Etude de l'élimination de la tétracycline par adsorption et par photocatalyse	47
	II.3.1.1 Le choix du polluant	47
	II.3.1.2 Réactifs chimiques utilisés	48
	II.3.2 Méthodologie expérimentale	48
	II.3.2.1 Préparation des solutions	48
	II.3.3 Essai de dégradation de la TC par photolyse	48
II.4	Etudes de la dégradation de la tétracycline par photocatalyse	49
	II.4.1 Etude de l'activité photocatalytique des matériaux élaborés	49
	II.4.2 Protocole expérimentale	49
	II.4.3 Etude des paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la TC par le matériau CAL30	50
	II.4.3.1 Influence de la masse du catalyseur	50
	II.4.3.2 Influence de la concentration initiale de TC	51

II.4.3.3	Influence du pH de la solution	51
II.4.4	Techniques analytiques utilisés dans l'étude de la dégradation de la TC	51
II.4.4.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible	51
II.4.5	Demande Chimique en Oxygène DCO	53
II.4.6	Analyse du Carbone Organique Total COT	54
II.4.7	Test photocatalytique utilisant les rayonnements solaires	55
II.4.8	Application du traitement photocatalytique sur rejet réel issus d'un bassin d'élevage	56
II.5	Traitement photocatalytique de l'ion ammonium	56
II.5.1	Analyse des ions et des cations	57
II.6	Tests de toxicité sur Artémia 59	
II.6.1	Source de l'artémia utilisée	57
II.6.2	Préparation et élevage de l'Artémia pour le test	58
II.6.3	Paramètres de culture	59
II.6.4	Eclosion des nauplius	60
II.6.5	Réalisation du test	60
II.6.6	Lecture des résultats	61

Chapitre III : Résultats et discussion

III.	Caractérisation des matériaux élaborés	63
III.1	Détermination du pH _{Hpzc} des matériaux élaborés	63
III.2	Analyse chimique par FRX	63
III.3	Analyse par DRX	65
III.4	Analyse infrarouge ATR	66
III.5	Analyse BET	68
III.6	Morphologie et microstructure des matériaux élaborés mesurée par MEB-EDX	70
III.6.1	Analyse EDX	70
III.6.2	Analyse par Microscopie Electronique à Balayage	70
III.7	Cartographie des éléments chimiques par EDX	75
III.8	Analyse thermiques (différentielle ATD et gravimétrie ATG) des matériaux	77

IV. Etude de la dégradation photocatalytique de la TC

IV.1	Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs élaborés	82
IV.1.1	Adsorption de la TC (en obscurité)	82
IV.1.2	Photolyse directe (en absence du catalyseur)	82
IV.1.3	Photocatalyse (en présence du catalyseur et des rayons UV)	83
IV.2	Dégradation photocatalytique de la tétracycline TC sur CAL30	86
IV.3	Etude des paramètres influençant la photodégradation de la TC par le CAL30	86
IV.3.1	Effet de la masse du CAL30	86
IV.3.2	Effet de la concentration initiale de la TC	88
IV.3.3	Effet du pH de la suspension	91
IV.4	Elimination de la TC sous irradiation solaire	93
IV.5	Réutilisation du photocatalyseur étudié CAL30	96
IV.6	Application du traitement photocatalytique sur un rejet réel	97

IV.7 ETUDE DE LA TOXICITE DES SOUS PRODUITS DEDEGRADATION DE TC PAR EMPLOI DE L'ARTEMIA SALINA	99
IV.7.1 Détermination de la toxicité létale CL50 (48h en utilisant l'Artémia salina)	99
IV.7.1.1 Domaine d'application	99
IV.7.1.2 Principe et théorie	
IV.7.1.3 Lecture des résultats	99
IV.7.1.4 Calcul de taux de mortalité	101
IV.7.1.5 Taux de mortalité des nauplii causé par les échantillons de TC traités (Sous-produits de dégradation de la TC)	104
V. Etude de l'oxydation photocatalytique des ions ammonium NH_4^+ Adsorption et photolyse des ions ammonium NH_4^+ en phase aqueuse	108
V.1 Etude de l'activité photocatalytique des ions ammonium par le TiO_2	109
V.2 Activité photocatalytique des matériaux élaborés	110
V.3 Influence de la masse du CAL20 sur l'élimination de NH_4^+	112
V.3.1 Calcul des constantes de vitesses	114
V.4 Influence de la concentration initiale en NH_4^+	114
V.4.1 Constantes de vitesse	116
V.5 Influence du pH de la solution sur l'élimination du NH_4^+	117
Conclusion Générale	123
Références bibliographiques	126

Introduction Générale

Introduction générale

Pendant longtemps, le poisson provenait essentiellement de la pêche locale et pour une part beaucoup plus modeste, des piscicultures d'eau douce. Pour répondre à l'augmentation spectaculaire de la consommation de produits aquatiques (passée en 50 ans de 10 à 19,7 kg par an et par être humain) et à la stagnation des captures de la pêche du fait de la raréfaction des ressources halieutiques, de nombreux pays ont fait le choix de développer leur aquaculture (FAO, 2002). C'est pourquoi aujourd'hui à l'échelle de la planète, l'aquaculture produit autant que la pêche.

Par définition, l'aquaculture concerne l'élevage et la récolte de poissons, de mollusques et de plantes aquatiques. Cette activité représente une part de plus en plus importante du secteur de la production alimentaire. Le déclin des stocks sauvages et la demande croissante de poisson comme source de protéine ont favorisé l'essor du secteur aquacole partout dans le monde.

L'aquaculture est donc une solution novatrice aux changements fondamentaux qui bouleversent les pêches à l'échelle planétaire et c'est aussi le secteur de la production alimentaire qui, en ce moment, se développe le plus rapidement dans le monde (FAO, 2002).

Par ailleurs, l'aquaculture est aussi très consommatrice d'eau. Celle-ci doit être fréquemment renouvelée pour que les poissons d'élevage s'y développent de façon satisfaisante. D'autre part, l'eau rendue au milieu récepteur doit être propre afin de protéger l'écosystème aquatique. Contrairement à tous les autres systèmes industriels ou agricoles, les systèmes aquacoles sont donc de très gros consommateurs d'eau. A production égale, ils sont 100 à 10 000 fois plus demandeurs que leurs homologues les plus exigeants. C'est pourquoi l'eau en qualité et en quantité reste la clé d'une aquaculture durable. D'où la nécessité de renforcer ses performances et sa durabilité (Ifremer, 1987).

L'aquaculture doit se doter de système de traitement et de recyclage de l'eau. Ce qui nécessite des coûts élevés pour l'achat, l'installation et la maintenance de ces systèmes de traitement et de recyclage d'eau.

A titre d'exemple, selon les experts de l'ONU, l'aquaculture intensive produit 110 kg d'azote par tonne de poissons produits, 12 kg de phosphore et 450 kg de carbone. Ces déchets

proviennent essentiellement du métabolisme des poissons et du reste d'aliments non consommés.

Par ailleurs, l'aquaculture utilise aussi des traitements chimiques pour éviter l'accumulation de déchets sur les filets. Les produits chimiques sont sous forme de médicaments et des antibiotiques sont utilisés pour traiter les maladies et parasites des poissons. Les actions de dépollution ont le plus souvent un double effet aussi bien sur l'environnement que sur les pratiques d'exploitation (Petit, 1991).

Actuellement, la biofiltration est la seule technique utilisée pour le traitement et le recyclage de l'eau d'élevage. Cette technique qui se base sur l'utilisation des bactéries pour l'abattement de la pollution reste confrontée à quelques inconvénients majeurs incontournables. Ces inconvénients sont liés essentiellement à la production importante de boues, colmatage rapide des biofiltres, une certaine inertie (par comparaison aux procédés physico-chimiques) et surtout la fragilité significative vis-à-vis de certaines conditions physico-chimiques (température, pH), produits chimiques réfractaires (antibiotiques, certains polymères, composés organiques dont des halogénés riches en chlore, pesticides, ect..)

Cette technique est peu performante aussi vis-à-vis de certains produits à forte concentration, qui nécessitent une dilution importante pour descendre en-dessous du seuil de toxicité. Il est donc important de mettre en œuvre un nouveau procédé plus performant pouvant traiter n'importe quel type de polluants même à fortes concentrations sans nuire aux performances du procédé.

Afin d'assurer la durabilité du secteur aquacole, il est donc indispensable d'accompagner son développement sur le plan technologique et scientifique afin d'offrir aux professionnels de nouveaux outils et de nouvelles solutions techniques leur permettant d'assurer une production de qualité, indépendante des aléas environnementaux et respectueuse de l'environnement.

Parmi ces techniques innovantes, nous avons les procédés d'oxydation avancés AOP qui regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photo-catalytiques (Simon, Dauby et al. 2008).

Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des AOP (Advanced Oxidation Processes) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques comme la biofiltration.

Le présent travail se penche donc sur cette problématique dans le but de contribuer au développement et de la pratique de l'aquaculture, en mettant en évidence de nouveau procédé d'épuration plus performant que les biofiltres en appliquant des matériaux naturels, locaux et économiquement pas chers. Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de mettre en œuvre un procédé ou une technique plus performante que celle basée sur l'utilisation des bactéries vivantes pour le recyclage de l'eau. Nous proposons donc un matériau à base d'une argile (palygorskite) et d'une calcite (provenant de la région de Ghoufi a l'est de l'Algérie) dans le but de préparer des photocatalyseurs qui pourraient être utilisées dans le domaine de traitement et de recyclage des eaux aquacoles.

Les catalyseurs élaborés sont à base de la calcite/palygorskite purifiée qui est mélangée avec de l'oxyde de titane (TiO_2) à des teneurs variables.

Ce travail de thèse est structuré en quatre chapitres :

- (i) Un premier chapitre consacré à une étude bibliographique ;
- (ii) Un deuxième au matériel et aux méthodes ;
- (iii) Un troisième aux résultats expérimentaux de la caractérisation des matériaux élaborés,
- (iv) Un quatrième à de leurs applications dans l'élimination de la tétracycline et les ions ammonium

En fin une conclusion avec les perspectives de ce travail.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Généralités sur l'activité aquacole et piscicole

I.1 Définition de l'aquaculture

L'aquaculture consiste en l'élevage d'organismes aquatiques tels les poissons, crustacés, mollusques et plantes aquatiques. Contrairement à la pêche commerciale, qui vise les poissons sauvages, l'aquaculture concerne l'élevage d'espèces d'eau douce et d'eau salée dans des conditions contrôlées.

L'aquaculture a devant elle de nombreux défis pour la décennie à venir, notamment dans la lutte contre les maladies et les épizooties, la domestication et l'amélioration des cheptels, le développement d'aliments et de procédés d'alimentation adaptés, les techniques d'écloserie comme d'élevage, ainsi que la gestion de la qualité de l'eau (FAO, 2004).

I.2 Système d'élevage en aquaculture

Un système de production aquacole est un concept identifié par ce qui est en élevage, généralement en pisciculture, en donnant tous les détails sur la façon dont celui-ci se fait et si possible sur le milieu aquacole dans lequel l'aquaculture se pratique; par exemple la truiticulture à terre, la mytiliculture en suspension sur cordages, l'anguilliculture intensive, l'élevage en étangs de tilapias du Nil et la culture intensive du poisson-chat en "raceway" (www.aquaportail.com).

I.2.1 Système d'aquaculture ouvert

Dans un système d'aquaculture ouvert, l'eau passe dans tout le système seulement une fois avant d'être rejeté dans l'environnement.

Le débit d'eau neuve entrant apporte de l'oxygène aux poissons et permet d'éliminer les matières en suspension et les différents déchets présents dans le système. La qualité de l'eau est maintenue en jetant une partie de l'eau constamment de sorte que les paramètres physico-chimiques tels que l'oxygène dissous, les concentrations en ammoniacales et nitrites demeurent sous les seuils limites pour la culture des poissons.

L'emplacement de ces systèmes d'aquaculture dépend de la disponibilité en eau puisque l'élevage de poisson dans ce type de système requiert énormément d'eau.

Ce sont les systèmes les plus utilisés mondialement puisqu'ils sont faciles à administrer et le coût d'installation est inférieur à d'autres systèmes d'aquaculture. Le fort débit d'eau neuve est

aussi la cause d'introduction de différents pathogènes à l'intérieur du système car le traitement de l'eau neuve est coûteux et parfois inefficace (Pilote, 2013).

Les élevages en circuit ouvert génèrent toujours des bruits de moteurs et de chutes d'eau, et parfois des odeurs. Certains élevages en cage ont été jugés responsables de pollutions visuelles (les cages elles-mêmes et l'écume générée au moment de l'alimentation des poissons) et olfactives (J.-P. Blancheton, et al., 2004).

I.2.2 Système d'aquaculture en recirculation

En raison des contraintes environnementales de plus en plus fortes, des élevages en système en eau recirculée se développent. Dans ce type de système, où les poissons sont élevés à haute densité, les besoins en eau neuve sont divisés par un facteur 10 à 100 par rapport à un système d'élevage en circuit ouvert classique ; on parle du « niveau de fermeture » (exprime en mètres cubes d'eau consommée par kg de poisson produit) du système. Le volume des rejets est diminué par le même facteur, et leur concentration est plus élevée, ce qui facilite leur traitement (J.-P. Blancheton, et al., 2009).

Le degré de fermeture d'un système recirculé dépend de l'espèce élevée et du degré de sophistication du système de traitement de l'eau. Celui-ci combine des procédés physicochimiques (filtration mécanique, échange liquide/gaz, contrôle de la température et du pH) et biologiques (biofiltration aérobie et anaérobie). La plupart du temps, les rejets sont traités dans un circuit annexe (J.-P. Blancheton et al., 2004).

Un équilibre doit être atteint dans la conception du système entre les objectifs de qualité de l'eau et les coûts des systèmes de traitements. (Pilote, 2013)

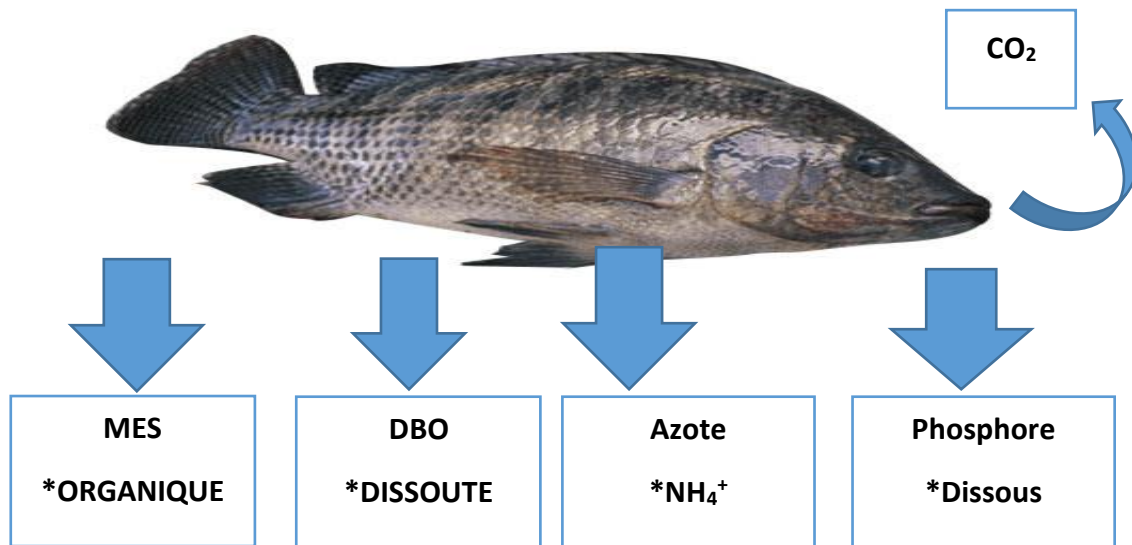


Figure I.1 : Paramètres de pollution à contrôler en pisciculture

I.3 Qualité des rejets piscicoles :

L'aquaculture, comme beaucoup d'autres activités humaines, produit des déchets qui, en cas de mauvaise gestion, peuvent nuire à l'environnement.

En aquaculture intensive, une quantité considérable de déchets organiques est produite sous forme de substances particulières et/ou solubles (principalement les aliments non consommés, les fèces et les excréta) qui augmentent la demande biochimique en oxygène ainsi que les quantités des nitrates et des phosphates dans les eaux réceptrices. Ceci peut ne pas constituer nécessairement un problème si le processus naturel de décomposition ou de dilution dans les eaux réceptrices peut l'assimiler. Il n'est donc réalisable que lorsque les eaux naturelles ne soient pas trop surchargées.

Aussi, la plus grande fertilité des eaux oligotrophes peut même avoir des effets positifs sur l'écosystème local en augmentant la disponibilité des aliments pour les espèces sauvages.

I.4 Impacts des éléments nutritifs dissous

Tous les animaux tirent leur énergie de la consommation de molécules complexes. Ces molécules sont métabolisées par l'animal qui assure ainsi ses fonctions physiologiques (croissance, reproduction...).

Le rendement de ces réactions biologiques étant inférieur à 100%, des sous-produits du métabolisme sont rejetés par l'animal sous forme dissoute et particulaire.

Les éléments de ces sous-produits (azote, phosphore, carbone, oligo-éléments et métaux traces, principalement) peuvent, selon leur flux et le milieu d'accueil, entraîner un accroissement de la production primaire ou des pollutions (J.-P. Blancheton et al., 2004)

En général, les concentrations totales déchargées de N et de P sont liées à l'intensité de l'aquaculture et aux facteurs de conversion des aliments aquacoles.

Les principaux métabolites dissous sont le CO₂ pour le carbone, l'ammoniaque et l'urée (NH₄⁺ et CO(NH₂)₂) pour l'azote et les orthophosphates (PO₄³⁻) pour le phosphore. Le CO₂ rejeté représente environ 50% du carbone ingéré.

L'ammoniaque est la principale forme d'excrétion de l'azote (80 à 90%) puisque chez la majorité des poissons, l'azote excrété représente 50 à 70% de l'azote ingéré.

L'excrétion de phosphore ne représente en moyenne qu'environ 20% du phosphore ingéré. L'azote, excrété passivement à travers les branchies et le phosphore, excrété par le rein, sont rejetés à des taux qui varient essentiellement en fonction de la qualité de l'aliment, du stade d'élevage et de l'espèce de poisson (J.-P. Blancheton et al., 2004).

Le cas du CO₂ est particulier, car il a une grande facilité à passer de la phase liquide à la phase gazeuse. Dans les systèmes recyclés, un dégazage est systématiquement effectué pour limiter sa concentration dans l'eau d'élevage en dessous des niveaux limitant (20 à 30 mg/L de CO₂, selon les espèces).

a) Les rejets dissous et particuliers

Si on les compare à des rejets urbains, les rejets aquacoles se caractérisent, à la fois, par une extrême dilution des polluants dissous et particuliers mais aussi par une concentration en oxygène dissous généralement proche de la saturation (Pagand, 1999).

Beaucoup moins concentrés en matières en suspension (MES), leur demande en oxygène (demande chimique en oxygène DCO calculée à partir de la concentration en carbone organique total COT) est de quelques dizaines de mg/L, donc 10 à 20 fois moins importante qu'un effluent urbain standard dont la DCO se situe entre 500 et 1 000 mg/L (El Hamouri et al., 1995).

b) Matières en suspension

Les principaux déchets solides d'une pisciculture (nourriture non assimilée, excréta, poissons morts, etc.) peuvent être séparés et concentrés selon plusieurs techniques (Comeau, et al., 2006). La taille des particules produites est le critère le plus important vis-à-vis de leur effet polluant dans le milieu d'élevage lui-même et dans l'environnement ensuite. Les grosses particules, de

taille supérieure à 80-100 μm , peuvent être facilement retirées du milieu d'élevage et de l'effluent par filtration mécanique peu coûteuse ou par décantation (d'Orbcastel et al., 2008).

Les petites particules qui restent dans le milieu d'élevage ou l'effluent sont source de rejets difficilement contrôlables. Par ailleurs, plus le temps de séjour des particules dans l'eau est long et plus la matière particulaire est remise en solution par lessivage direct et par dégradation bactérienne (élevages intensifs recyclés, par exemple) (J.-P. Blancheton et al., 2004).

c) Produits chimiques employés pour contrôler les maladies

Par ailleurs, les rejets piscicoles peuvent aussi comporter des éléments d'origine vétérinaire (produits sanitaires et antibiotiques). Un vaste éventail de produits chimiques et de médicaments peut être ajouté aux bassins d'élevages pour contrôler les agents pathogènes viraux, bactériens et fongiques. Ces agents à risque ont des conséquences graves sur la vie aquatique environnante. Aussi, ils peuvent constituer une menace pour la santé humaine s'ils sont mal utilisés. L'emploi d'antibiotiques constitue également une menace pour la santé publique. En effet, la sur utilisation de ces médicaments peut entraîner le développement d'une antibiorésistance chez les bactéries qui causent des maladies chez les humains (Romero, et al., 2012).

I.5 Généralités sur l'azote ammoniacal

Les principaux composés azotés présents dans le milieu d'élevage, azote ammoniacal et urée, sont essentiellement issus du catabolisme des protéines alimentaires. L'ammoniac NH_3 est une molécule très petite, soluble dans l'eau, et qui diffuse dans tous les compartiments liquidiens. Les animaux éliminant l'azote sous cette forme sont dits : ammoniotéliques.

Ce sont surtout des animaux aquatiques comme les poissons, certains dipneustes, têtards et crocodiles qui ont une grande surface de contact avec l'eau.

I.6 Source de l'azote ammoniacale en milieu aquacole

L'ammoniotélisme ou ammoniotélie est le caractère des animaux aquatiques qui excrètent principalement leurs déchets azotés sous forme d'ammoniac (NH_3). L'ammoniotélisme n'est possible que chez les animaux aquatiques, en raison de demande élevée en eau : il faut, en effet, 500 mL d'eau pour évacuer 1 g d'ammoniac.

Selon les espèces et les conditions d'élevage, l'excrétion ammoniacale représente 40 à 80 % de l'azote total excrété, la part de l'excrétion uréique étant de 5-25 % (Dosdat, et al., 1996). Des

molécules plus complexes (acides aminés, créatinine, acide urique et oxyde de triméthylamine) sont aussi excrétées mais à des niveaux beaucoup plus faibles (Randall & Wright, 1987).

L'azote ammoniacal présent dans l'eau peut provenir aussi des excès d'aliments ou d'une contamination par des rejets industriels divers ou agricoles (fertilisants). De l'ensemble des déchets azotés, l'azote ammoniacal et les nitrites sont de loin les plus toxiques (Tomasso, 2008).

Le cycle de l'azote se caractérise par trois réservoirs : azote organique (acides aminés, protéines...), azote minéral (NO_3^- ...) et composés gazeux (N_2 , NH_3 , N_2O ...). Il est régi par des processus chimiques et biologiques permettant le passage d'une forme azotée à l'autre (figure I.2).

Dans les milieux naturels et comme le montre la figure I.2, on n'observe pas d'accumulation d'azote dans les trois compartiments de l'environnement car un équilibre s'instaure entre ces trois réservoirs. L'azote est un constituant essentiel pour toutes les formes de vie, aussi bien dans les écosystèmes aquatiques que terrestres (Portejoie, et al., 2002).

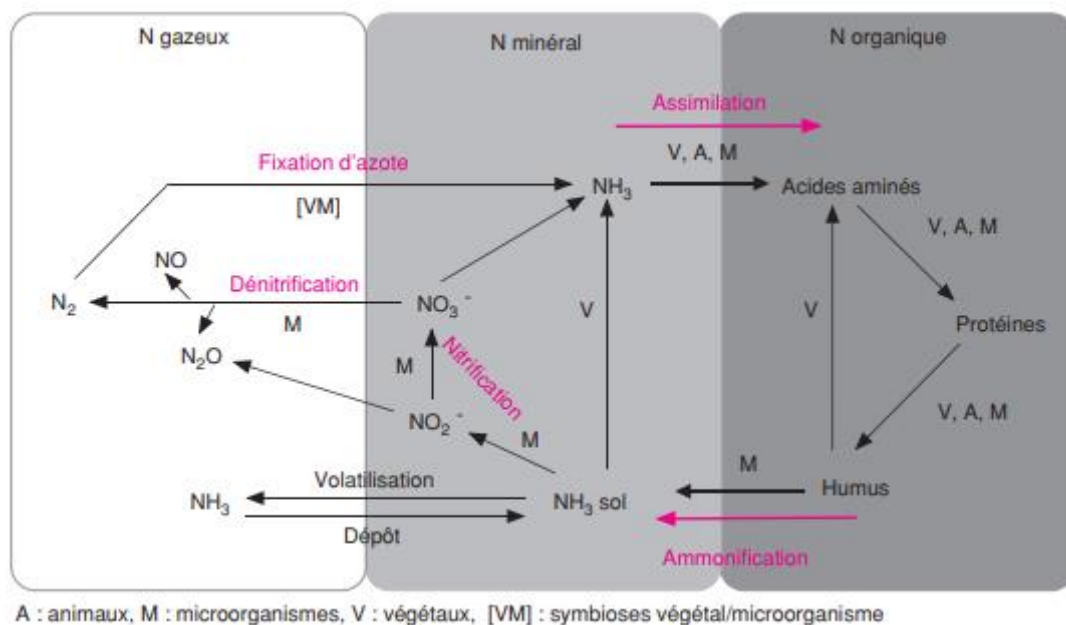


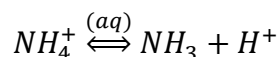
Figure I.2 : Cycle de l'azote (Portejoie et al., 2002)

I.7 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniacque en phase liquide :

En solution aqueuse, l'azote ammoniacal se trouve sous deux formes : ammoniac libre ou moléculaire (NH_3) et ammoniac ionisé ou ion ammonium (NH_4^+) voir (figure I.3).

L'azote ammoniacal (ammoniacque) est la somme de la forme ionisée et moléculaire, d'où l'utilisation du terme azote ammoniacal total (AAT). L'équilibre entre ces deux formes est

gouverné par une réaction sensible aux variations de pH (Environnement Agency, 2007 ; ATSDR, 2004).



En solution, ces deux formes sont en équilibre dynamique et la forme ionisée est souvent prépondérante du fait du pH des eaux naturelles (pour un pH de 7,25 et de 8,25, la proportion d'ammoniac ionisé (NH_4^+) est respectivement de 99 % et 90 %).

Le pKa du couple ammoniac non-ionisé et ammoniac ionisé est de 9,25 (ATSDR, 2004).

A terme, l'azote ammoniacal est oxydé en nitrites, puis en nitrates par activité bactérienne et l'urée hydrolysée en azote ammoniacal et CO_2 .

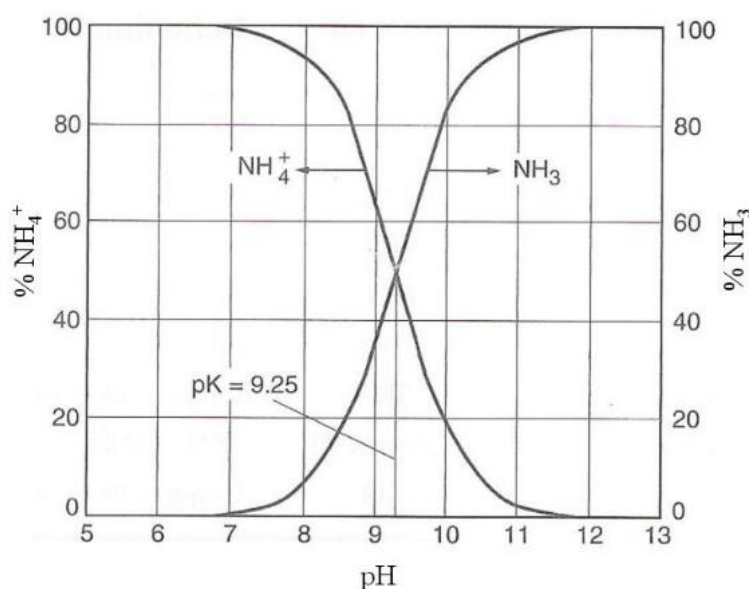


Figure I.3 : Diagramme de spéciation de l'ammoniaque particulaire et ammoniacque ionique en fonction du pH (Shokrollahi & Sharifnia, 2019).

I.8 Toxicité de l'ammoniaque pour le poisson

Pour les élevages de poissons, 72% de l'azote et 70% du phosphore contenu dans l'aliment utilisé sont rejetés dans l'environnement (Ackefors & Enell, 1990). Pour exemple, une production de 100 tonnes de saumon atlantique entraîne un rejet dans l'environnement de 3,5 tonnes d'azote et 700 kg de phosphore (Chopin et al., 2001).

Les niveaux d'azote ammoniacal rencontrés dans les élevages de poissons marins sont extrêmement variables selon les espèces et les conditions d'élevage. Ils se situent le plus souvent dans une fourchette de 0,007 à 1,8 mg/L (Handy & Poxton, 1993) mais des valeurs de 4-5 mg/L d'AAT sont devenues courantes avec le développement d'élevages à haute densité.

L'accumulation d'ammoniac dans l'organisme peut être due, soit à une incapacité d'excréter ou de transformer les déchets azotés, soit à un afflux net de NH_3 en provenance du milieu. Dans le milieu extérieur, c'est davantage la concentration de NH_3 , que de NH_4^+ , qui est source de préoccupation, car les membranes biologiques sont perméables au NH_3 , mais elles le sont beaucoup moins au NH_4^+ .

Par conséquent, le NH_3 , mais non le NH_4^+ , diffuse rapidement dans l'organisme et, si les taux de NH_3 sont élevés dans l'environnement, les taux d'ammoniac chez les animaux qui y sont exposés augmenteront également. L'eau dont le pH est supérieur à 9,5 peut donc être toxique, même si elle renferme peu d'ammoniac ou n'en renferme pas du tout, car les taux d'ammoniac augmentent et atteignent des niveaux toxiques chez le poisson dont les fonctions d'excrétion sont perturbées (Kohn, et al., 1994).

C'est un neurotoxique du système nerveux central qui entre passivement dans le poisson essentiellement sous forme de NH_3 et s'accumule dans les différents tissus à des niveaux variables selon la capacité d'excrétion et de détoxification des poissons qui admet des limites (effets dose et durée) (Person, 2003).

Chez toutes les espèces marines éprouvées, le seuil de toxicité chronique est plus bas, 0,8-1 mg/L de NH_3 pour une durée d'exposition n'excédant pas un mois. Chez le turbot, la croissance est ralentie à 0,33 mg/L de NH_3 en moyenne et sensiblement aux mêmes valeurs chez le bar et la daurade.

Chez ces mêmes espèces selon la durée d'exposition, il y a risque de perturbation de la croissance au-dessus de 0,11 mg/L NH_3 , ce qui correspond aux pics de concentrations dans les élevages à haute densité utilisant des circuits fermés.

Ces seuils de sécurité en termes de croissance sont sensiblement plus bas chez les salmonidés (0,02-0,15 mg/l NH_3), surtout pendant la phase d'eau douce (Person-Le Ruyet & Bœuf, 1998).

Par ailleurs, la sensibilité du turbot à l'AAT est du même ordre de grandeur que celle de la daurade et du bar, la 96-h CL50 (concentration létale pour 50 % de la population) varie dans une fourchette de 1 à 3 mg/L NH_3 . Des valeurs aussi élevées ne peuvent être

qu'accidentellement rencontrées, même dans les élevages à haute densité (Person-Le Ruyet & Bœuf, 1998).

Afin de diminuer le risque d'une toxicité dû à l'ammoniac non ionisé, d'une consommation d'oxygène due à la nitrification et d'une eutrophisation, les concentrations d'ammonium total ne devraient pas dépasser les valeurs suivantes :

- Pour le NH_3 (ammonium particulaire) la concentration ne doit pas dépasser 0,005 mg/L ;
- Et 0,04 mg/L pour l'ammoniaque ionique (NH_4^+) (Directive européenne 2006/44/CE).

I.9 Utilisation des antibiotiques en aquaculture et leurs impacts sur l'environnement et la santé

L'intensification de la production animale au cours des dernières décennies a été favorisée par l'emploi des médicaments vétérinaires, en particulier les antibiotiques en élevage (Giguère, 2013). Ces derniers constituent la principale classe de médicaments utilisés en médecine vétérinaire.

En élevage, les antibiotiques sont généralement utilisés pour la prophylaxie (traitements préventifs), la thérapie (traitements curatifs des animaux malades) et la métaphylaxie (traitements de contrôle) (Mensah et al., 2014).

Les antibiotiques sont aussi utilisés comme additifs alimentaires ou promoteur de croissance chez les animaux (Nickell & White, 2010).

I.10 Définition de médicament vétérinaire et d'antibiotique :

Un médicament vétérinaire est toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger voire modifier ses fonctions organiques (Dognon et al., 2018).

Il peut être composé d'un ou de plusieurs principes actifs associés à un ou plusieurs excipients.

Le principe actif est la molécule dont les propriétés pharmacologiques sont responsables de l'effet thérapeutique du médicament alors que les excipients désignent les substances qui accueillent le principe actif.

Les médicaments vétérinaires se présentent sous formes solides (les poudres, les bolus, les comprimés, les granulés), liquides (les collyres, les solutions injectables), pâteuses (les pommades, les pâtes dermiques) et gazeuses (les sprays) (Messomo, 2006).

La figure I.4 montre les principales sources des médicaments dans l'environnement.

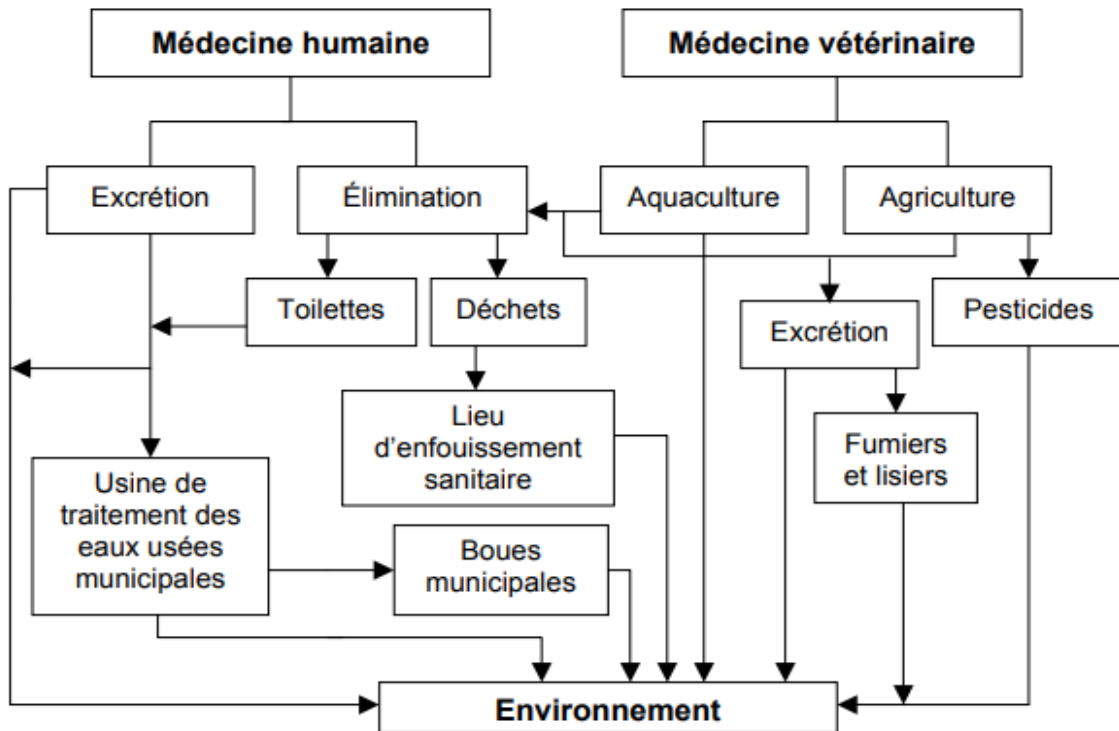


Figure I.4 : Principales sources de rejets des médicaments concernés dans l'environnement. (Díaz-Cruz, et al., 2003)

Les antibiotiques sont regroupés en familles en fonction de leur structure moléculaire et de leur mode d'action (Dixon, 2001). Ils peuvent aussi être classifiés comme étant bactéricides ou bactériostatiques : les premiers tuent les bactéries tandis que les seconds inhibent leur croissance.

Les trois familles mentionnées au (tableau I.1) regroupent des antibiotiques qui ont tous une action bactériostatique.

Tableau I.1. Familles d'antibiotiques regroupant ceux homologués pour usage chez les poissons au Canada avec leur mode d'action (Haguenoer et al., 2008).

Famille d'antibiotiques	Ingrédient actif	Mode d'action
Tétracyclines	Oxytétracycline	Affecte la synthèse des
Chloramphénicol	Florfenicol	Protéines
Sulfonamides	Sulfadiméthoxine/ormétoprime Sulfadiazine/ trimétoprime	Affecte la synthèse des

I.11 L'utilisation des antibiotiques en aquaculture

C'est évident que le choix des médicaments antibiotiques qui s'offre aux pisciculteurs et à leurs vétérinaires n'est pas très vaste. Si on compare avec l'industrie de la viande par exemple, où il existe environ 19 types d'antibiotiques approuvés selon les différents stades de production, le nombre d'antibiotiques disponible en aquaculture est restreint à quatre produits.

Cela s'explique parce que le marché y est petit comparativement à celui qui est disponible dans les autres productions animales et en médecine humaine, et les coûts associés à l'homologation de ces produits sont très élevés (Park, et al., 2012).

I.12 Mode d'utilisation des antibiotiques en élevage de poisson

Les antibiotiques peuvent être administrés de trois façons, soit par bain, par injection, ou par voie orale. La voie d'administration la plus pratique et la plus efficace c'est la voie orale, l'antibiotique étant incorporé à l'aliment. La balnéation est parfois employée ; mais son intérêt est limité à certains cas (faibles volumes d'eau à traiter, infections des tissus cutanés et des branchies) (Michel, 1981).

I.12.1 Administration par injection

L'administration des antibiotiques par injection peut être effectuée dans la cavité abdominale, le sinus dorsal, ou bien directement dans le muscle.

Les doses sont ainsi calculées pour chaque individu en mg par kg de poisson. Les traitements par injection sont réservés normalement aux poissons de grande taille et qui ont une valeur élevée comme les géniteurs (Michel., 1986)

I.12.2 Administration par bain

Une solution-mère d'antibiotique (pré-dilution) est versée directement dans le bassin d'élevage, l'alimentation en eau est coupée pendant une durée de 20 à 60 minutes, en prenant de grandes précautions avant et pendant le traitement. Les bains d'antibiotiques sont réservés normalement aux petits poissons et s'administrent dans des bassins qui sont de volumes restreints.

En l'occurrence, on utilise cette méthode lors de l'alevinage, dans les auges ou les bassins suédois. Les doses sont calculées en mg de principe actif par litre d'eau.

Par ailleurs, l'incapacité de contrôler les rejets d'antibiotique dans l'émissaire est une préoccupation en rapport avec ce type d'administration. (Michel., 1986)

Le traitement de gros poissons dans de grands bassins est trop dispendieux.

I.12.3 Aliments médicamenteux

L'administration des antibiotiques par la voie orale en les incorporant à la moulée est de loin la pratique la plus commune. La biomasse totale de poisson est calculée en connaissant leur nombre et leur poids moyen en grammes. Les antibiotiques sont mélangés aux aliments à la ferme quand il y a une petite quantité de moulée à préparer.

Des moulées médicamenteuses peuvent aussi s'obtenir directement du fabricant afin d'éviter les contraintes liées à la manipulation des produits antibiotiques à la ferme, mais la quantité minimale d'aliment doit être relativement importante pour passer une commande.

I.13 Les tétracyclines

Du fait de leur grande utilisation, les tétracyclines se retrouvent dans l'environnement. Comme exemple des niveaux de concentration pouvant être rencontrés, environ 28 ng/L de tétracycline ont été mesurés dans les eaux du détroit Victoria Harbour à Hong Kong (Minh et al., 2009), 0,33ng/L d'oxytétracycline dans la rivière Arc en France (Feitosa-Felizzola & Chiron, 2009) et 3ng/L dans des eaux de surface en Australie (Watkinson, et al., 2009).

Même si de nombreux antibiotiques ont une faible toxicité pour les poissons et les mammifères marins, les crustacés ont tendance à être plus sensibles (L. E. Burridge et al., 2004; McLeesc, Metcalfe, & Zitko, 1980). Par conséquent, l'utilisation de produits chimiques suscite des inquiétudes chez les écologistes et les acteurs de la pêche commerciale.

Puisque les traitements dans certains cas manquent de spécificité, l'effluent rejeté dans l'environnement marin a le potentiel de causer des effets négatifs non seulement sur les populations de saumons sauvages, mais également sur des espèces commercialement

importantes comme le homard d'Amérique (*Homarus americanus*) (L. Burridge, Weis, Cabello, Pizarro, & Bostick, 2010).

I.14 Définition des tétracyclines

Comme leur nom l'indique, les tétracyclines (TC) possèdent une structure chimique commune composée de quatre cycles hexacarbonés fusionnés en ligne, elles ont été découvertes pour la première fois en 1945 (Chopra *et al* ; 2001), et depuis elles sont utilisées dans le control des infections bactériennes chez les animaux et chez les humains.

Les tétracyclines sont des antibiotiques isolés de souches de *Streptomyces*, et aujourd'hui obtenus par hémisynthèse. Les tétracyclines inhibent la synthèse protéique en empêchant la liaison de l'aminoacyl-ARNt à la sous unité 30 S du ribosome bactérien. Ce sont des composés bactériostatiques à très large spectre. Néanmoins, leur usage est aujourd'hui limité par l'émergence de résistances.

Les tétracyclines doivent leur nom à leur structure tétracyclique commune (noyau naphtacène-carboxamide), sur laquelle viennent se greffer des substituants au niveau des positions indiquées par un astérisque dans la figure ci-dessous. (www.123bio.net)

Les tétracyclines présentent un caractère amphipathique :

- Le tétracycle est hydrophobe,
- Certaines substituants sont hydrophiles.

I.14.1 Propriétés physicochimiques des tétracyclines

Les tétracyclines se présentent sous forme cristalline jaune. Sous leurs formes de base (non ionisé), elles sont peu solubles dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. La présence de plusieurs liaisons conjuguées, explique leurs absorptions dans l'UV.

Les TC possèdent plusieurs fonctions (voir figure)

- L'enchainement dicétophénolique ($pka=7,7$), à l'origine d'un caractère acide
- La fonction amine tertiaire ($pka=3,3$) à l'origine d'un caractère basique
- Il en résulte un caractère amphotère à prédominance basique

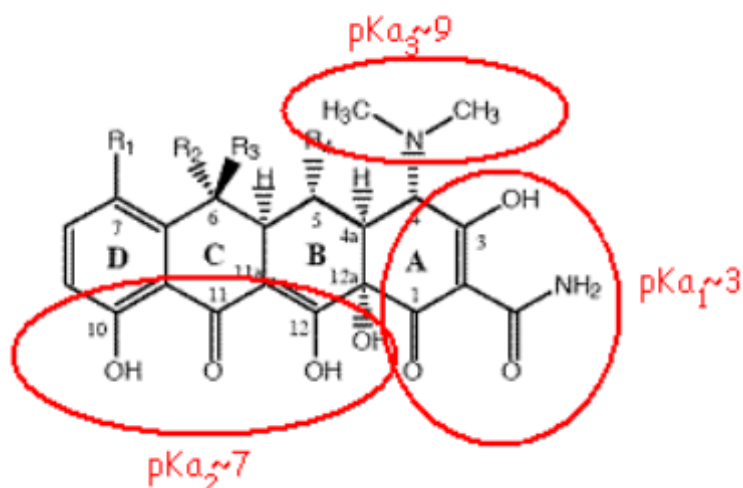


Figure I.5 : structure chimique de la tétracycline (www.ectarc.com)

I.15 Tétracycline en aquaculture

Les tétracyclines sont utilisées en aquaculture pour contrôler les infections chez saumon, poisson-chat et homard (DePaola, Flynn, McPhearson, & Levy, 1988; Medicine, 1989). Ils sont aussi pulvérisés sur les arbres fruitiers et autres plantes pour traiter l'infection par *Erwinia amylovora*, injecté dans des palmiers pour traiter les infections à mycoplasmes (le jaunissement mortel du palmier) et aussi utilisé pour contrôler l'infection de graines de *Xanthomonas campestris* (nervation noire).

Les tétracyclines ont également des applications dans le traitement des maladies des insectes à haute valeur commerciale (Levy, 2013).

L'oxytétracycline, par exemple, est utilisée pour traiter la loque Américaine, maladie qui touche les abeilles (très répandu en Algérie), et qui est causée soit par la bactérie *Paenibacillus larvae*, *Bacillus larvae* ou *Streptococcus pluton* (Adjlane, et al., 2016).



Figure I. 6 : Utilisation de la tétracycline en agriculture (www.wikipedia.org)

I.16 Toxicité des antibiotiques :

Les antibiotiques sont des contaminants dangereux pour l'environnement aquatique en raison de leurs effets néfastes sur la vie aquatique et les humains.

Le problème qui peut être créé par la présence d'antibiotique à des faibles concentrations dans le milieu est le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques, ainsi l'utilisation croissante des antibiotiques tant en médecine humaine que vétérinaire a conduit à la sélection des souches de bactéries résistantes aux antibiotiques de plus en plus nombreuses.

Les eaux superficielles seraient un milieu favorisant à la diffusion des bactéries et l'échange de leurs gènes de résistance aux antibiotiques entre différentes espèces (homme, animal) (Elmolla & Chaudhuri, 2009). Ainsi leur présence dans l'environnement pourraient changer l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des pathogènes résistants aux antibiotiques, provoquer des effets toxiques sur les espèces aquatiques, des effets négatifs sur la santé humaine (Avisar, Lester, & Ronen, 2009; Ginebreda et al., 2010).

Par ailleurs, les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries).

Les antibiotiques de la classe des macrolides présentent quant à eux une toxicité importante envers les algues vertes.

Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et, par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues (Besse, 2007)

Pour l'impact des résidus pharmaceutiques sur la santé humaine, peu d'études se sont penchées sur la question (Besse, 2007, 2010). Cependant, l'une d'elles a récemment révélé que la présence d'antidépresseurs et de psychotropes dans l'eau potable pouvait activer l'expression de gènes associées à l'autisme. Leur consommation ayant augmenté de façon spectaculaire ces 25 dernières années, des scientifiques américains ont cherché à savoir si les faibles concentrations retrouvées dans l'eau potable pouvaient affecter le développement du fœtus. Ils ont ainsi exposé des poissons d'eau douce à un mélange d'antiépileptiques et d'antidépresseurs à de très faibles doses pendant 18 jours.

À l'issue de cette expérience, ils ont constaté que pas moins de 324 gènes, associés à l'autisme humain, avaient été altérés par ces petites doses de médicaments.

Les poissons exposés avaient aussi tendance à paniquer et se comportaient différemment de ceux non exposés (Budzinski & Togola, 2006).

I.17 Antibiotiques en Algérie

Selon une étude réalisée (Klein, Van Boeckel et al., 2018) dans la revue scientifique américaine « PNAS », intitulée « Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015 », l'Algérie arrive en 5^{ème} position dans le monde après la Turquie, la Tunisie, l'Espagne et la Grèce en termes de consommation d'antibiotiques.

En Algérie, la hausse de la consommation des antibiotiques par les Algériens est influencée par plusieurs facteurs :

- La généralisation de la couverture sociale via la carte Chifa ;
- L'augmentation des structures de santé publique
- La prolifération du phénomène de l'automédication (www.reporters.dz).

L'étude a donc, mis en évidence « la nécessité d'une surveillance à l'échelle mondiale de la consommation d'antibiotiques » afin de soutenir les politiques de réduction de consommation et de résistance antibiotique tout en permettant un accès à ces médicaments indispensables à la vie.

I.18 Impact de l'activité aquacole sur l'écosystème aquatique

L'impact de l'aquaculture sur l'environnement ne peut pas être généralisé, mais il est important d'identifier les problèmes là où ils se produisent en vue d'y remédier.

Les effets sur la faune sauvage à cause des méthodes utilisées pour contrôler la prédation des poissons en élevage et aussi l'utilisation inappropriée des produits chimiques soulevant des inquiétudes hygiéniques et environnementales.

Les activités piscicoles peuvent avoir des impacts de plusieurs types sur les milieux environnants.

Les cas identifiés des interactions entre les ressources naturelles et environnementales et qui ont été négativement associées à l'aquaculture sont :

- La concurrence pour l'utilisation de l'eau douce ;
- L'aménagement d'une prise d'eau de surface en rivière peut obstruer la libre circulation de l'eau et de la faune aquatique ou encore déstabiliser les rives naturelles.
- Si cette prise d'eau amène une diminution trop importante du débit de la rivière, on peut observer un réchauffement des eaux, une modification de la faune aquatique ou de sa qualité esthétique.

- La mauvaise qualité de l'air (odeurs piquantes, atmosphère chargée en gaz, poussières, bactéries et endotoxines) des bâtiments d'élevage rend non seulement les conditions de travail difficiles, mais peut aussi avoir un impact important sur la santé du personnel
- Les impacts sur les ressources de pêcheries sauvages par la collecte d'alevins sauvages et de juvéniles ;
- Il peut aussi y avoir des poissons qui s'échappent des élevages, amenant de la compétition avec les espèces indigènes, l'introduction de maladies ou de nouvelles espèces dans le milieu naturel.
- L'introduction et la transmission des maladies des animaux aquatiques par des translocations mal régies ;
- La décharge d'effluent de l'aquaculture provoquant une dégradation de la qualité de l'eau (eutrophisation, problème des marées rouges, oxygène dissous bas, etc.) Et une accumulation de sédiment riche en matière organique dans les zones d'élevage
- Une charge trop importante en nutriments dans les effluents par rapport à la capacité du milieu récepteur peut amener l'eutrophisation de ce dernier. (Person-Le Ruyet , et al 1994)

Les impacts peuvent alors être de divers ordre tels que blooms phytoplanctoniques (peuvent entraîner la mort d'une grande variété d'animaux marins et causer l'intoxication par les mollusques chez les humains), diminution de la concentration en oxygène dissous, problèmes d'esthétique et d'odeurs, perte ou modification d'habitats, mortalité de poissons, déplacement des espèces (tolérantes vs non tolérantes), perte d'usages touristiques et dévaluation des propriétés riveraines.

En outre, l'ammoniac émis vers l'atmosphère retombe en partie à proximité du lieu d'émission. L'autre partie peut parcourir de longues distances, selon les conditions climatiques, avant de retourner à la biosphère sous forme de précipitations.

L'azote ammoniacal retombe, soit sous forme NH_3 (dépôt sec), soit sous forme d'aérosols de NH_4^+ ou de gouttelettes de NH_4^+ (dépôt sec et/ou humide) (Moal, 1995).

De nombreux pays de l'hémisphère Nord ont souffert de l'acidification des eaux de surface sous l'influence des retombées atmosphériques acides, en particulier dans les zones où le substratum géologique drainé est pauvre (granites, grès) et neutralise mal ces apports acides. L'acidification des eaux est caractérisée par une transparence accrue et la présence de l'ammonium comme la forme dominante de l'azote. Ce phénomène est plus marqué dans les lacs et les rivières situés en zone forestière (Portejoie et al., 2002).

Par ailleurs, des études épidémiologiques ont ainsi mis en évidence des corrélations entre le taux de contamination de l'air et la fréquence des pneumopathies chez les travailleurs.

Les bronchites chroniques, l'asthme, la fibrose pulmonaire, les affections des voies aériennes supérieures constituent la majorité des maladies respiratoires professionnelles des éleveurs. Parmi les facteurs responsables, des gaz tels que l'ammoniac ont été incriminés (Portejoie et al., 2002).

I.19 Réduction de la charge polluante en pisciculture

La gestion des émissions polluantes par les piscicultures nécessite l'utilisation d'outils opérationnels de simulation.

L'application de méthodes de bilans de masse et d'énergie chez les poissons (Cho et Kaushik, 1990) a permis d'adapter des outils au contexte des piscicultures de truite en France (d'Orbcastel et al., 2008; Papatryphon, Petit, Van Der Werf, Sadasivam, & Claver, 2005).

Tous ces outils pourront être utilisés dans les études d'impact de piscicultures.

Enfin, les rejets de matière organique peuvent aussi être réduits à la source grâce à une amélioration de l'efficacité de la production.

La filière classique d'élevage en bassins à terre nécessite des renouvellements d'eau très importants et donc des installations de pompage présentant à la fois les inconvénients d'un investissement élevé, d'un encombrement du littoral très visible, de la nécessité de se situer immédiatement en bord de mer et d'organiser le rejet des eaux d'élevage en mer.

Le circuit fermé, en régénérant les eaux d'élevage à plus de 95 %, permet de diviser par 20, voire 30, la capacité de pompage et le débit du rejet, et ainsi, en concentrant les effluents d'en réaliser l'épuration à coût acceptable (Lavenant & Paquette, 1995).

Les techniques de traitement de ces rejets sont en cours de mise au point et demanderont encore des efforts de recherche notamment dans la valorisation ou le traitement des résidus de l'épuration.

I.20 Action sur le système d'élevage

La réduction de la charge polluante peut intervenir en limitant le gaspillage d'aliments par l'amélioration des techniques de distribution. Aussi, (Coves, Gasset, Lemarié, & Dutto, 1998) démontrent que les pertes d'aliments peuvent être réduites en utilisant des distributeurs

automatiques dont la tige tactile est protégée par un cache cylindrique. En effet, ce cache permet de réduire les contacts accidentels. La réduction des rejets issus de fermes aquacoles peut passer par une optimisation des procédures d'élevage.

Le développement récent des systèmes d'élevage en eau recyclée semble correspondre à ces attentes (J. Blancheton, La Pomélie, & Vincent, 1996). L'installation d'une boucle de traitement dans laquelle circule l'eau d'élevage, permet de maintenir les poissons dans des conditions favorables à leur développement (Barnabé, 1976).

I.21 Procédés de traitement et dépollution des eaux contaminées

Les rejets aquacoles devraient être quantifiés et leur impact évalué, pour non seulement préserver l'environnement mais aussi garantir un produit sain et salubre.

La réduction à la source des rejets, dans ce cas, passe obligatoirement par l'application d'une technique efficace pour traiter les rejets liquides qui contiennent de nombreuses substances chimiques voir l'azote le phosphore et aussi des molécules chimiques comme les antibiotiques.

En outre, la présence d'antibiotique peut provoquer des perturbations dans le processus de traitement de l'eau, qui sont basés sur les activités bactériennes, d'où la nécessité d'un procédé qui non seulement efficace pour l'épuration des eaux mais aussi n'influence pas la performance épuratoire du système épuratoire (Velichkova, 2014).

En général, avant d'opter pour un procédé d'épuration des eaux ; et dans le but de protéger la santé publique et l'environnement, il est nécessaire de connaître :

- Les constituants qui composent le rejet à traiter,
- Les impacts de ces constituants quand les eaux usées sont dispersées dans l'environnement,
- La transformation et le cheminement (la destination) à long terme de ces constituants dans les processus de traitement,
- Les méthodes de traitement qui peuvent être utilisées pour enlever ou modifier les constituants trouvés dans les eaux usées (Velichkova, 2014).

I.22 Traitements de rejets aquacoles

I.22.1 La biofiltration BF

Parmi les nombreux procédés de traitement de l'ammoniaque aqueux existants, la voie biologique est l'une des plus répandues à ce jour.

Son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et la possibilité de l'appliquer au traitement de nombreux types d'effluents aqueux la rendent particulièrement attractive.

Toutefois, de nombreuses limitations sont également à prendre en compte, comme par exemple la durée de traitement (temps de séjour en bassin > 12h), la grande surface des installations requises et l'inévitable production de boues au cours du traitement.

De plus, les bactéries utilisées ne peuvent tolérer que de faibles concentrations et sont sensibles aux variations brutales de température et de pH (Lousteau, 2013).

I.22.2 Principe de fonctionnement

Les systèmes biologiques immergés à cultures fixées sont apparus en France il y a environ 20 ans. Les biofiltres permettent selon leur configuration d'éliminer la pollution carbonée et/ou azotée par Nitrification-Dénitrification.

Le massif filtrant se colmate progressivement par développement du biofilm et rétention des matières en suspension. Il faut alors retirer l'excès de biomasse pour maintenir les capacités hydrauliques et épuratoires du biofiltre. Le lavage s'effectue par injection en flux ascendant d'eau épurée et d'air puis d'eau seule pour le rinçage. Les cycles de lavages nécessitent l'interruption du traitement des effluents. Les eaux de lavages et les boues excédentaires sont, en général, renvoyées en tête de station. Ceci provoque une augmentation de la charge volumique qui a peu d'incidence sur la qualité d'eau sortant des biofiltres.

Un lavage journalier de chaque filtre est à prévoir. Le redémarrage d'un filtre après lavage est rapide, la biomasse active étant toujours présente dans les pores du milieu granulaire (Jaillet, Lézaud, & Marzin, 2003).

La conversion de l'ammonium en azote moléculaire au cours de ce traitement s'opère en deux étapes successives que sont la nitrification et la dénitrification.

La nitrification se décompose elle-même en deux sous étapes que sont la nitritation (3) et la nitratisation (4), c'est-à-dire l'oxydation de l'ammonium en nitrites puis en nitrates.



Les bactéries utilisées pour ces deux réactions sont toutes les deux dites nitrifiantes. La nitrification est réalisée en général à l'aide de bactéries du type *Nitrosomas*, alors que la nitratisation fait appel aux bactéries de type *Nitrobacter* (Rocher, et al., 2008). Elles sont également autotrophes, c'est-à-dire qu'elles n'ont besoin que de carbone minéral comme source de carbone. La source de carbone minéral la plus couramment utilisée est le bicarbonate.

Le terme de filtres biologiques ou biofiltres utilisé en traitement d'eaux résiduaires recouvre l'ensemble des procédés qui associent une épuration biologique par cultures fixées et une rétention des matières en suspension. Cette technique met en œuvre des films biologiques minces et régulièrement renouvelés par les lavages (cycles de 12 à 48 h). Il en résulte une biomasse de concentration et surtout d'activité plus élevées qu'en boue activée (Azimi, et al., 2010).

Ses principaux avantages par rapport à une boue activée sont les suivants :

- Gain de place, dû en particulier à la suppression de l'étage de clarification. Cette compacité facilite la couverture des ouvrages, la maîtrise des nuisances olfactives et sonores et la réalisation de stations esthétiques ;
- Pas de risque de lessivage, puisque la biomasse est fixée sur un support permettant de faire face à des variations de débit ;
- Adaptation au traitement d'eaux résiduaires diluées ; les vitesses d'eau pouvant être très élevées (voir ci- après) sans nuire au traitement ;
- Construction modulaire et facilité d'automatisation (comparable aux batteries de filtration des stations d'eau potable).

L'oxygénation peut être réalisée par dissolution préalable d'oxygène de l'air (procédé Flopac), ou par injection directe d'air dans le réacteur (procédé Biofor).

Sachant que :

- Le Flopac est le procédé par prédissolution d'oxygène dans l'eau à traiter (www.suezwaterhandbook.fr)

- Le Biofor est un réacteur biologique à bactéries fixées sur un matériau spécifique monocouche fixe et immergé. Ce matériau appelé **biolite**, à base d'argile expansée, de densité supérieure à 1,2, qui offre une forte rugosité et une grande surface spécifique (www.suezwaterhandbook.fr).



Figure I.7: Photo numérique d'un biofiltre à lit fluidisé (www.aquaculture.ifremer.com)

I.23 Avantages et inconvénients des biofiltres

I.23.1 Avantages des biofiltres

Voici quelques points positifs que caractérisent les biofiltres :

- Faible emprise au sol : Les volumes réactionnels sont faibles comparés aux procédés à boues activées. La charge volumique pour un biofiltre est environ 5 fois plus élevée que celle des procédés à boues activées en moyenne charge.
- Potentiel épuratoire élevé : La rétention des matières en suspension est réalisée directement dans le réacteur ce qui évite la construction d'un décanteur secondaire et les problèmes qui lui sont associés. La forte concentration en matière active permet d'obtenir une bonne qualité de l'eau traitée.
- Aspect modulaire : Ceci facilite l'adaptation aux variations de charge et de possibles extensions.
- Mise en régime très rapide : Elle peut aller de trois semaines à un mois avec un redémarrage quasi immédiat après lavage.

- Aucun risque de lessivage : Puisque la biomasse épuratoire est fixée sur le matériau filtrant contrairement aux procédés à boues activées.
- Production moindre de boues : Par rapport à un procédé à boues activées. Exemple de production de boues fraîches : la production de boues fraîches provenant des traitements primaires et des boues activées est comprise entre 1.7 et 2 l/hab/j alors que celle provenant des traitements primaires et des biofiltres est comprise entre 1,25 et 1,75 l/hab/j (Jaillet et al., 2003).

I.23.2 Inconvénients

On cite ici quelques points négatifs et inconvénients majeurs des systèmes de biofiltration :

- Fonctionnement par cycle : Le filtre se colmate à cause du développement de la biomasse et de la rétention des matières en suspension, il doit donc être arrêté puis lavé, tous les jours.
- Coût de l'exploitation : Les biofiltres nécessitent une instrumentation et un équipement sophistiqués dont le coût est relativement élevé.
- Temps de contact court : Ceci entraîne une perte d'efficacité de traitement aux pointes de pollution et lors des variations brusques de charge.
- Régulation d'oxygène : Elle est difficile à établir au cours de la journée car elle dépend de la charge polluante entrant dans le biofiltres.
- Production de boues fraîches : Les boues extraites sont fortement concentrées en DCO et DBO donc difficilement valorisables.
- Entretien technique : Les systèmes de régulation des débits (vannes pneumatiques, appareillage de secours) nécessitent un entretien régulier et coûteux.

D'autres inconvénients sont enregistrés dans certaines marques de biofiltre comme :

- Une partie du matériau filtrant peut être entraînée par les eaux de lavage engendrant une diminution de la zone non aérée.
- Le taux d'oxygène dans l'air de process peut perturber la réaction de dénitrification (En effet, une teneur en oxygène supérieure à (0,2 – 2) mg/L limite l'activité des organismes dénitrifiant) (Jaillet et al., 2003).

I.24 Traitement des substances chimiques comme les antibiotiques

Les méthodes de traitement des rejets sont un axe de travail important non seulement pour diminuer l'impact des piscicultures sur l'environnement, mais aussi pour la réutilisation de l'eau et donc préserver cette ressource qui est massivement utilisée en aquaculture.

Le traitement est complexe car le seul procédé utilisé actuellement en pisciculture c'est la biofiltration qui reste inefficace devant des substances chimiques comme les antibiotiques.

En conclusion, en plus de tous les avantages et inconvénients des biofiltres, le plus grand inconvénient des biofiltres est son inefficacité par rapport à l'élimination des agents chimiques comme les antibiotiques. C'est pour cela, qu'il est nécessaire de mettre en œuvre une technique efficace qui traite tous types de polluants, à la fois pour pouvoir protéger le milieu aquatique environnant et aussi pour réutiliser une même eau plusieurs fois.

Ce sont généralement les procédés physicochimiques comme l'adsorption et la photocatalyse qui ont prouvé leurs grandes efficacités dans l'élimination et la dégradation des molécules chimiques plus complexes que l'ammoniaque ionique en phase aqueuse.

Les réglementations de plus en plus sévères pour l'utilisation de l'eau et les exigences environnementales concernant le traitement des eaux usées nous laissent croire à un changement dans la production aquacole.

De nouvelles avenues technologiques doivent être explorées pour s'ajuster à ces nouvelles contraintes. Les coûts de production en circuit ouvert augmenteront suite à ces nouvelles normes, ce qui rapprochera les coûts de production en circuit ouvert de ceux en systèmes de recirculation.

Les productions à grande échelle en systèmes de recirculation n'occupent pas une grande place pour l'instant, mais cette technologie progresse et elle constitue une voie de l'avenir en aquaculture (Morin, 2003).

Le polluant organique cible peut-être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique.

C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent.

La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants.

Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.).

I.25 Définition d'un procédé hybride

Un procédé hybride consiste à mettre en place deux opérations unitaires (ou plus) au sein du même système.

Dans le domaine de la bio-épuración, ce terme peut décrire également des systèmes mettant en œuvre simultanément des biomasses en suspension et des biofilms.

Dans ces systèmes il y a alors interactions entre différents processus d'élimination, et on recherche la synergie globale du procédé (Lesage, 2009).

I.26 Choix du procédé hybride

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses.

Aussi, l'hybridation de procédés existants peut permettre de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

I.27 Application de la photocatalyse au traitement de l'eau

Diverses techniques de traitement peuvent être appliquées pour purifier l'eau usée contenant des composés pharmaceutiques.

Les procédés d'oxydations avancées (POA) apparaissent plus pratiques en comparaison avec d'autres techniques comme l'adsorption sur charbon actif, le stripping à l'air et l'osmose inverse, parce que ces techniques transfèrent les polluants d'une phase à une autre sans les détruire (Elmolla & Chaudhuri, 2009).

I.28 Principe des procédés POAs

Les POAs sont recommandés lorsque les constituants d'eaux usées, tels que les pesticides ou les produits pharmaceutiques, ont une haute stabilité chimique et/ou à faible dégradabilité (Pereira et al., 2011; Simon, Dauby, & Nonet, 2008).

Cependant, lors de l'oxydation avancée, des produits pharmaceutiques métabolites sont formés qui peuvent également être des composés nocifs.

Par conséquent, les intermédiaires générés doivent également être éliminés de l'eau. Par conséquent, la minéralisation devrait être l'objectif principal de ces processus (Beltran, et al., 2008).

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO• (Iboukhoulef, 2014).

D'autres radicaux libres peuvent mis en jeu, ce sont des intermédiaires radicalaires très réactifs

- L'ion radical superoxyde O_2^\bullet : assez réactif.
- L'ion ozonide O_3^\bullet : peu réactif.
- Le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet : inerte
- Le radical HO_3^\bullet : inerte.

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par son non sélectivité (Zhou & Smith, 2002).

I.29 Généralités sur la photocatalyse hétérogène

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées (Robert & Malato, 2002).

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 .

Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées (Carp, Huisman, & Reller, 2004).

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur.

Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS (Pusch, 1982). Les supports CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ils sont instables durant l'action photocatalytique.

L'oxyde TiO_2 , au contraire, est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du TiO_2 (Pusch, 1982).

I.29.1 Mécanisme réactionnel photocatalytique

Le processus de photocatalyse hétérogène est très complexe. La voie d'oxydation n'est pas encore très claire.

Jean-Marie Herrmann a proposé cinq étapes de processus classique de la photocatalyse hétérogène (Jean-Marie Herrmann, 1999)

- Transfert de réactifs à la surface.
- Adsorption de l'un des réactifs.
- Réaction dans la phase adsorbée.
- Désorption du produit (s).
- La diffusion du produit (s) à partir de la surface.

I.30 Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique

L'efficacité du traitement photocatalytique d'un rejet dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du photocatalyseur.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

I.30.1 Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène.

Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur.

Elle correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées.

Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible (Djellabi, 2015)

La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à : (J-M Herrmann, 2005)

- Éviter l'excès de catalyseur
- Assurer une absorption totale des photons

I.30.2 Concentration du polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.

Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface. Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique (Djellabi, 2015; Jean-Marie Herrmann, 1999).

I.30.3 pH de la suspension

Le pH de la suspension aqueuse affecte énormément la charge du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats (Tamura, Katayama, & Furuichi, 1996).

Le pH, pour lequel la charge de surface est nulle s'appelle le point de zéro charge (pH_{PZC}) ou point de charge nulle (PCN) ou point isoélectrique (PIE).

Pour l'oxyde TiO₂, ce point varie sur un large intervalle de pH entre 6 et 7,5 (Fernandez-Nieves, et al., 1998).

Quant à la poudre commerciale de TiO₂ (Degussa P25), la plus utilisée particulièrement en photocatalyse, elle présente un pHPZC d'environ 6,5.

I.31 Définitions, structures et classification des argiles

I.31.1 Définitions

Le terme ARGILE trouve son origine dans le mot grec ARGILOS dont la racine ARGOS signifie blanc, puis dans le mot latin ARGILA, c'est donc la couleur blanche des minéraux utilisés en céramique qui en est l'origine.

Généralement la définition des argiles est basée sur deux critères, l'un granulométrique : Ce sont des particules de taille inférieure à 2 µ; l'autre minéralogique : ce sont des silicates phylliteux ou semiphylliteux (Bachir, 2008).

La présence de minéraux fibreux constitue un caractère généralement spécifique des sols des zones arides, bien que ces minéraux aient été également trouvés dans les milieux sédimentaires très variés (continental, lacustre, marin).

Parmi les minéraux fibreux la palygorskite (ou attapulgite) semble la plus abondante ; néanmoins la présence de sépiolite a été quelquefois signalée (Halitim & Robert, 1987).

I.31.2 Historique et définitions

En 1935, Jacques de Lapparent a proposé pour la première fois le nom d'attapulgite pour le faciès typiquement terreux découvert et exploité à Attapulgis (U.S.A) d'où le nom d'attapulgite attribué à ce type de Palygorskite. Dans la littérature on emploie le mot Palygorskite comme étant un synonyme de l'attapulgite.

Ce sont des silicates alumino-magnésiens, dans lesquels l'aluminium et le magnésium sont en proportions à peu près égales. Ils présentent un aspect fibreux parfois visible à l'œil nu, dans les attapulgites à faciès cartonné ou asbestiforme (ressemble à de l'asbeste (du bois opalisé)). On note aussi que l'industrie des argiles a assemblé quant à elle, les termes de sépiolite et attapulgite, sous le nom des Hormites (Bachir, 2008).

I.31.3 Classification de l'attapulgite

L'attapulgite appartient à la famille des phyllosilicates 2:1, au groupe des minéraux à couches discontinues et à faciès fibreux.

Cette argile (Figure I-2) est constituée par des couches d'oxygène continues, séparées alternativement par deux couches d'oxygène à assemblage compact dont l'empilement forme des octaèdres mais qui s'étendent en un long ruban, la croissance étant limitée à une dimension.

La largeur de ce ruban caractérise chacune des familles des attapulgites et des sépiolites. Ces rubans sont disposés alternativement au-dessus ou au-dessous de la couche continue d'oxygène, de sorte que la structure présente, en coupe, l'aspect d'une brique creuse.

I.31.4 Propriétés physico-chimiques de l'attapulgite

D'après MEUNIER 2003, la structure cristalline des minéraux de la famille de la Palygorskite (cas de l'attapulgite) diffère de celle, des phyllosilicates de type 1:1, 1:2, 2:1:1.

En effet leur couche octaédrique est discontinue, car les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qui sont formés en partie par les couches des oxygènes continus sont périodiquement orientés pointe en haut, puis pointe en bas par groupe de quatre (04).

De ce fait, les tétraèdres forment des rubans similaires à ceux des amphiboles (Figure I.7) liés à la couche octaédrique discontinue ayant une structure de base formée par 05 octaèdres.

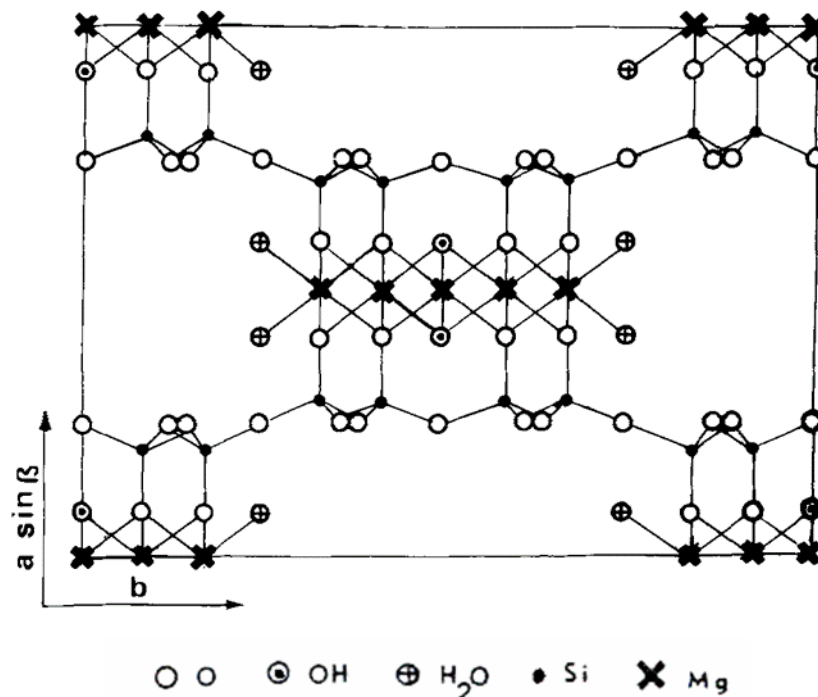


Figure I.8 : Structure de l'attapulgite "modèle tri octaédrique" projection des atomes sur le plan (001). (Bradley, 1940)

L'allongement des rubans dans la direction parallèle à la dimension de la maille allongée confère aux cristaux de ce groupe une apparence fibreuse ou en lattes. (Figure.I.8)

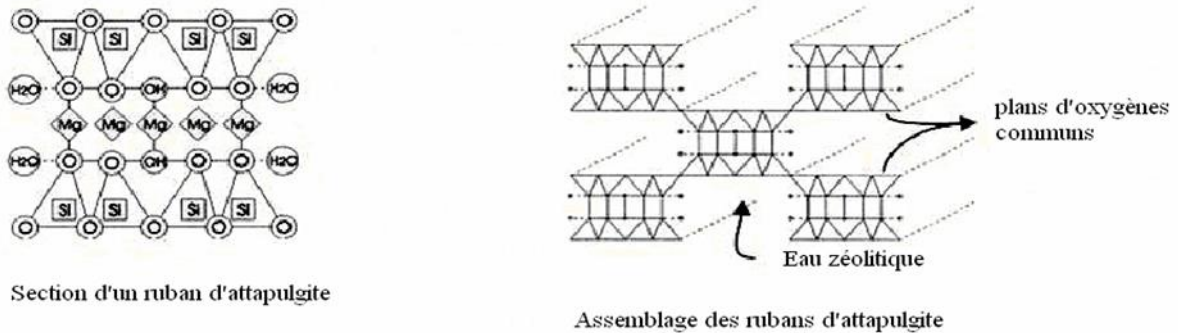
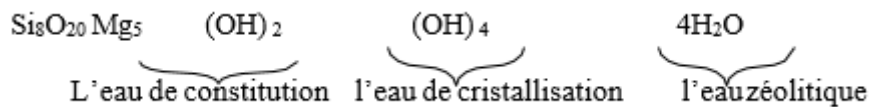


Figure I.9 : L'aspect fibreuse ou en latte de l'attapulgite (Bradley, 1940)

(Bradley, 1940) propose pour l'attapulgite la formule chimique suivante (Modèle tri octaédrique) :



La capacité d'échange des cations de l'attapulgite est de l'ordre de 20meq/100g d'argile

I.31.5 Pouvoir agglomérant

L'attapulgite a la propriété d'encastrement dans l'enchevêtrement des fibres les particules d'autres substances pulvérulentes conduisant ainsi à des structures relativement stables surtout en présence d'eau.

C'est pour cette raison que cette argile est largement utilisée comme agglomérant de granulés notamment dans le domaine des engrais.

I.31.6 Pouvoir absorbant et adsorbant

Les argiles à structure fibreuse (Attapulgite) développent de remarquables propriétés d'absorption et d'adsorption vis à vis de l'eau, ainsi que vis-à-vis d'un certain nombre d'autres substances liquides ou gazeuses.

L'attapulgite dont l'importance de sa surface spécifique qui peut atteindre 100 à 400 m²/g se traduit par une grande capacité d'absorption. Elle peut adsorber jusqu'à 110 de son poids en eau, ce qui justifie son utilisation en tant que litières pour animaux domestiques, supports

dans les produits phytosanitaires et d'agents actifs des pansements gastriques en pharmacie.

I.32 La Calcite

Sur le plan thermodynamique, la calcite est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium; on la trouve sous de nombreuses formes dans la nature (Dědek, 1966)

La figure (I.9) représente sa structure cristallographique, constituée de plans d'ions calcium perpendiculaires à l'axe c qui alternent avec les groupes carbonates.

Les plans sont distants les uns des autres de $3,028 \text{ \AA}$ et les ions Ca^{2+} y sont disposés en triangles équilatéraux, à $4,96 \text{ \AA}$ de distance les uns des autres.

Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonate. Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygène chacun (Dědek, 1966). Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes donc très rigides 4 fois plus fortes que la liaison Ca-O). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O.

La maille élémentaire, représentée en gras sur la figure I.9.a, contient deux motifs CaCO_3 . Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboèdres à base quasi carrée (Dědek, 1966).

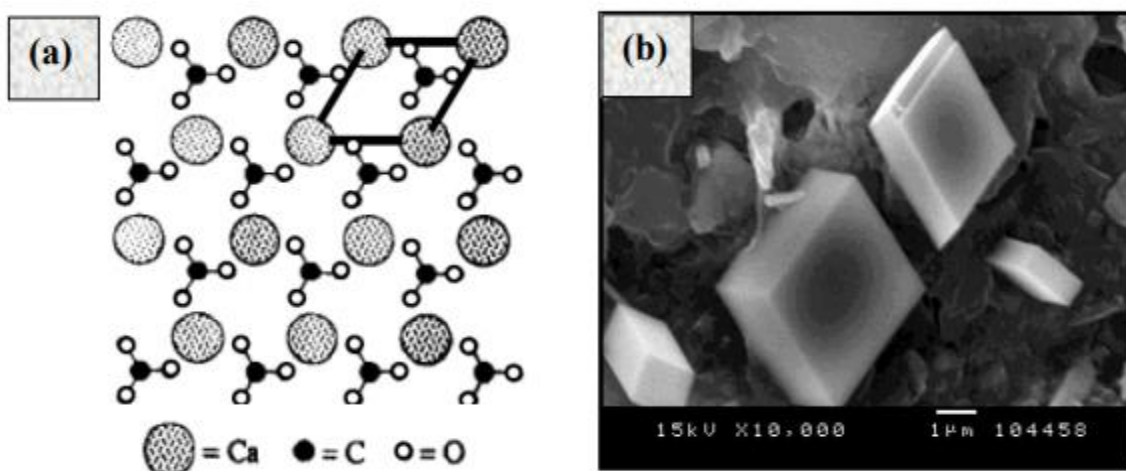


Figure I.10: (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (Behrens, Kuhn, Ubic, & Heuer, 1995),

(b) : Photo MEB de la calcite (Teghidet, 2012)

I.33 Vers une production plus efficiente

Au final, le défi qui se pose à la pisciculture est de pouvoir produire davantage de produits consommables en :

- a) Utilisant moins de ressources (eau, énergie, matières premières halieutiques et agricoles
- b) Rejetant moins d'éléments polluants (nutriments et xénobiotiques) dans le milieu naturel.

Cependant, comme pour les autres productions, la conception de systèmes innovants est un exercice difficile en raison de possibilité de transferts entre types d'impacts (l'amélioration d'un volet technique peut induire la dégradation d'autres impacts).

Le présent travail propose donc une solution innovante : la mise en œuvre d'un procédé innovant pour l'aquaculture en circuit fermé qui permet de traiter une eau de composition complexe sans nuire à la performance du processus épuratoire.

Chapitre II

Matériel

Et

Méthodes

Ce chapitre décrit les méthodes et la démarche expérimentale permettant de réaliser cette étude. Nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque étape, le procédé d'élaboration des composites, leur caractérisation chimique et physicochimique texturale et structurale et enfin l'élimination des polluants ciblés par procédé hybride adsorption et photocatalyse.

Nous abordons en premier la présentation du protocole utilisé pour la préparation des différents matériaux catalyseurs. Puis, on exposera les différentes techniques de caractérisation de ces matériaux composites. Et enfin, les protocoles expérimentaux utilisés dans l'élimination des polluants par les composites élaborés.

II. Préparation des matériaux catalyseurs

L'objectif de cette partie est de modifier la structure d'un produit naturel argile/calcite en intercalant le poly-cation hydroxy-titanique au sein de ce dernier. La modification de la structure du catalyseur vise à créer et à développer des micropores et des sites actifs dans le but de l'utiliser comme support catalytique. Les catalyseurs préparés seront testés par la réaction photocatalytique dans le but d'éliminer la tétracycline et l'ammonium en milieu aqueux.



Figure II-1 Photo numérique d'une partie la roche extraite de la région de Ghoufi

II.1 Préparation des supports

L'échantillon est prélevé de la région de Ghoufi (Est l'Algérie). L'échantillon argileux que nous avons utilisé est extrait du gisement sous forme de blocs (20 cm) (voir figure II-1), il se présente sous forme de plusieurs stratifications argileuses de couleur jaune verdâtre. Après broyage, l'échantillon obtenu est sous forme de poudre fine jaune verdâtre.

II.1.1 Purification du matériau brut

Le prétraitement du produit naturel a nécessité les étapes suivantes :

- a) Broyage dans un mortier en porcelaine de la roche.
- b) Tamisage de la poudre obtenue (tamis de 56 μ m).
- c) Sédimentation successive d'une suspension du produit dans une eau ultrapure.

10 g de la poudre qui a été préalablement séchée à 110°C dans une étuve pendant 24 heures est dispersée dans un litre d'eau distillée et laissée sous agitation pendant 2h. Ensuite, la suspension est laissée au repos pendant 24 h dans une éprouvette de 1 litre, le prélèvement de la fraction supérieur se fait sur une hauteur de 15 cm par siphonage avec un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu.

La phase obtenue est séchée à 80 °C. La fraction inférieure à 20 μ m est traitée avec une solution de HCl de concentration 1N afin d'éliminer les carbonates et la matière organique. Le matériau récupéré est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'au test négatif des chlorures au nitrate d'argent puis séchée à 60 °C pendant 24h (Boudriche *et al.*, 2011). Le matériau obtenu est utilisé pour l'élaboration de nouveaux matériaux catalyseurs modifiés avec les poly-cations de TiO₂.

II.1.2 Elaboration des matériaux catalyseurs TiO₂ pur et CAL-TiO₂ :

Dans cette partie, nous avons pu préparer six matériaux composites de nature calcite/TiO₂, en faisant varier la teneur en TiO₂ dans le matériau brut par la méthode Sol-Gel.

La préparation des composites de TiO₂ pur et de calcite / TiO₂ (CAL-TiO₂) a été réalisée en utilisant la méthode Sol-Gel en suspension aqueuse. Du TiO₂ pur a été préparé par dissolution du Ti (OC₃H₇)₄ dans une solution de méthanol/éthanol avec un rapport molaire de 1: 1: 10. Le mélange réactionnel est maintenu en agitation pendant 3h à 75 °C, un volume approprié d'eau a été ajouté goutte à goutte dans la solution chaude (75 °C). La pâte a été séché dans une étuve à 110 °C pendant une nuit et ensuite calciné dans un four à moufle pendant 2 h à 480°C avec une vitesse de chauffage de 3°C min⁻¹. (Bessekhouad *et al.*, 2006). Le dispositif expérimental est montré sur la figure II-2. Le matériau obtenu est dénommé CAL-X(%Ti) (selon la concentration du Ti incorporé).

Rappelant que ces catalyseurs CAL-TiO₂ (15g) ont été préparés en faisant varier la concentration du TiO₂ incorporé dans le matériau brut. L'appellation des composites est faite en fonction de leurs teneurs massiques en TiO₂ (ratio massique CAL / TiO₂) : 95/5 pour CAL5, 90/10 pour CAL10, 85/15 pour CAL15, 80/20 pour CAL20 et 70/30 pour CAL30. La calcite

naturelle purifiée (appelée CAL) a également été utilisée pour étudier les phénomènes d'adsorption.

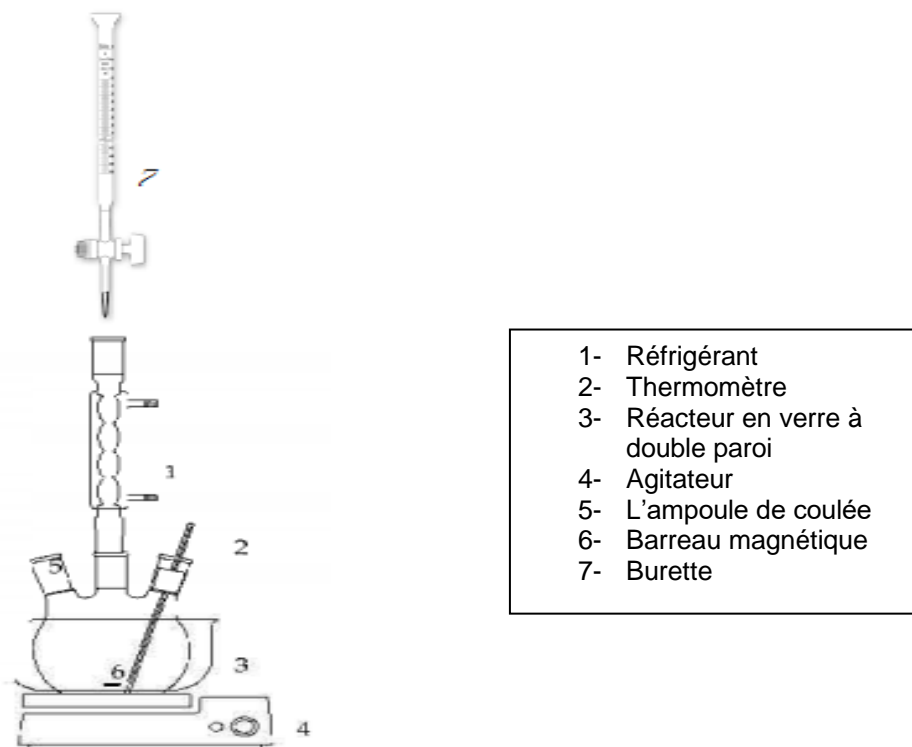


Figure II-2 Montage expérimental pour la préparation des matériaux catalyseurs.

II.2 Caractérisation des matériaux élaborés

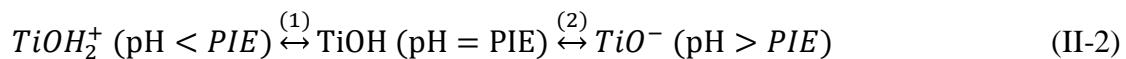
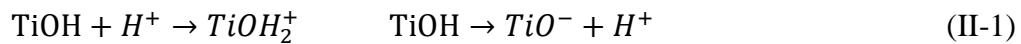
Pour mieux comprendre les processus chimiques et physico-chimiques mis en jeu dans une réaction catalytique donnée, la connaissance des propriétés du catalyseur supporté est indispensable afin de suivre d'une part l'évolution des matériaux lors de leur synthèse et d'autre part de prédire et d'expliquer leur comportement quand ils se trouvent dans un milieu réactionnel.

Les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux sont :

Le pH du point zéro de charge (pH_{PZC}), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie IR (ATR-IFTR), la fluorescence X (FRX), la microscopie électronique à balayage ainsi que la composition chimique élémentaire (MEB-EDX), la surface spécifique et la porosité des matériaux (BET) et enfin l'analyse thermogravimétrique (ATG/DSC).

II.2.1 Le point de zéro charge (PZC) ou PIE

Le point zéro charge (PZC) est un paramètre important lorsque l'on travaille avec des particules en solution, et lorsque l'on veut déposer des nanomatériaux sur un substrat de façon homogène. Le point isoélectrique correspond au pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe avec **des charges de surface nulles**. Ce phénomène résulte des propriétés amphotères de surface de certains oxydes, qui traduisent le caractère acide ou basique d'une surface, en fonction du pH.



D'après les équilibres ci-dessus, l'addition d'une solution de pH inférieur au PIE déplace l'équilibre (1) vers la gauche et augmente ainsi le nombre de charges positives à la surface : le solide se comporte ainsi comme un échangeur d'anions. Inversement, l'addition d'une solution de pH supérieur au PIE déplace l'équilibre (2) vers la droite : le nombre de charges négatives et donc le caractère échangeur cationique du solide augmente ([Grandcolas, 2009](#)).

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

- 50 mg de l'argile est ajoutée à 50 ml d'eau à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace les courbes $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ ([Derafa, 2018](#)).

Nous avons réalisé les mesures des PZC au niveau du laboratoire physico-chimique du CNRDPA à l'aide d'un pH-mètre de marque WTW série inonab.

II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX :

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser généralement la texture et la morphologie des matériaux et notamment la forme et les dimensions des phases solides, à l'échelle microscopique ou submicroscopique. Elle permet également de contrôler l'homogénéité des préparations ([Grandcolas, 2009](#)).

Les échantillons sont disposés sur un porte échantillon en laiton grâce à un adhésif double face, puis carbonés sous vide par vaporisation d'un fil de carbone. La couche de carbone conductrice, de quelques angströms d'épaisseur, est indispensable pour éviter les effets de charge en travaillant avec des solides faiblement ou pas conducteurs.



Figure II-3 photo numérique du MEB-EDX Quanta 250 utilisé pour l'analyse des catalyseurs élaborés

Cette analyse a été réalisée au niveau du laboratoire d'analyse du CRAPC par un microscope électronique de type MEB-EDX Quanta 250 (FEI company (USA)).

Par ailleurs, nous avons pu aussi réaliser un mapping de la distribution des éléments chimiques qui composent le matériau CAL30 en utilisant un MEB de marque GEOL6360. Par manque de moyens, nous n'avons pu qu'analyser un seul échantillon par cette technique. Il s'agit de l'échantillon CAL30.

L'analyse a été faite au niveau du laboratoire des matériaux de la faculté génie des procédés et génie mécanique de l'université de Bab Ezzouare (USTHB).

II.2.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FITR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur la transmission d'un rayonnement infrarouge au travers du matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser les fonctions chimiques présentes à la surface du matériau.

Lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} correspond, en général, au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules adsorbées (Grandcolas, 2009).

Ces analyses ont été réalisées au niveau des laboratoires du CRAPC, à l'aide d'un appareil de marque BRUKER pilotée par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçue pour faciliter de façon significative les analyses réalisées.

II.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction. Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre $\lambda K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer : $D = k \lambda / \cos\theta$ où d est la taille moyenne des cristallines (\AA), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident (Mansri, 2011).

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller et la distance interplanaire, et lorsqu'un faisceau des rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ hkl , il y a diffraction du faisceau. Les rayons X interfèrent entre eux et l'intensité devient observable (Ouahes, 1990).

Les analyses ont été effectuées au niveau du CRNA.

II.2.5 Analyse de la BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules gazeux. Il s'agit donc de considérer toute la surface réelle de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différentes méthodes utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondées sur les travaux de **Brunauer, Emmett et Teller**, plus généralement connus sous les initiales BET, et datant de 1938 (Brunauer, 1938). Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume occupé par cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation, pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante :

A réécrire par l'éditeur d'équation

$$P / [v (P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0 \quad \text{II-3}$$

P : pression à l'équilibre

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

V : volume de gaz adsorbée par gramme de solide à la pression P

V_m volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat

C constante caractéristique du système gaz – solide étudié

Les différents types d'isothermes les plus rencontrées sont regroupées dans six catégories selon la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = (V_m / 22414) N_A \sigma \quad \text{II-4}$$

S_{BET} = surface totale de l'échantillon

N_{a} = nombre d'Avogadro

σ = surface occupée par une molécule de gaz, $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77K

V_{m} est déterminé en traçant la courbe $P / [v(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 qui est une droite :

$$V_{\text{m}} = 1 / (a + b) \quad (\text{II-5})$$

a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine

La surface spécifique des échantillons a été déterminée à partir de la mesure des isothermes d'adsorption sur un appareil volumétrique. Après un dégazage à 130°C sous vide pendant 12h afin de désorber les molécules d'eau, de dioxyde de carbone et d'éventuels résidus organiques, les échantillons sont refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption.

L'analyse se déroule de la manière suivante : l'échantillon est placé dans une cellule de mesure qui est plongée dans de l'azote liquide à 77K. On détermine, à l'aide d'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume de la cellule de mesure non-occupé par l'échantillon lui-même. La méthode classique utilise comme adsorbant l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique, *i.e.* 77K ; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption de gaz par l'échantillon résulte en une diminution de la pression du gaz jusqu'à l'établissement de l'équilibre adsorbant/gaz restant.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante, qui donne accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. Soulignons que l'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire : le volume poreux total de l'échantillon.

Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon (Grandcolas, 2009).



Figure II-4 photo numérique d'un Micromeritics ASAP 2020 pour analyser la BET des catalyseurs élaborés

Les analyses de la BET ont été réalisées au niveau du CRAPC à l'aide d'un appareil de marque Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer (pour plus de détail voir en annexe).

II.2.5.1 Mesure de la texture poreuse :

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes selon la classification de Brunauer (1938), mais quatre sont le plus souvent observés pour la caractérisation de catalyseurs (Figure II-5).

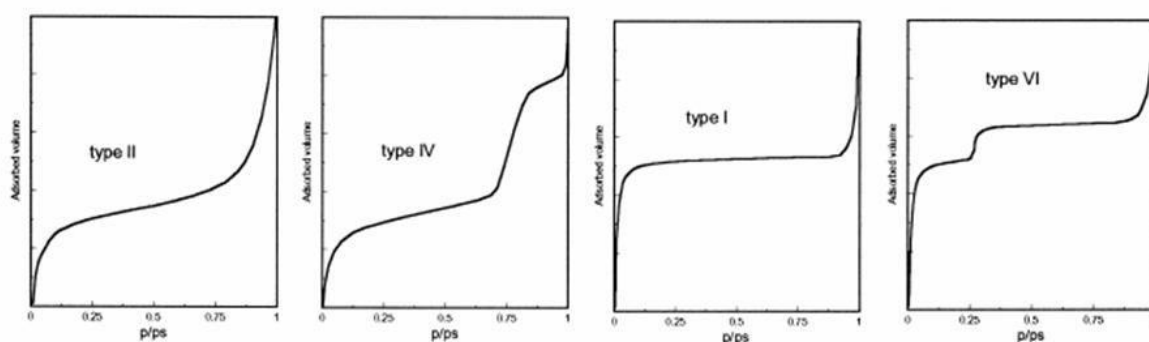


Figure II-5 Les quatre types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés

(Gura, Tzanani, Hershkovitz, Barak, & Dagan, 2006)

L'isotherme de type I : caractérise les solides **microporeux**. L'adsorption se fait à des pressions relatives basses, due à la forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.

L'isotherme de type II : caractérise les solides **macroporeux** ; c'est à basse pression relative que la monocouche de molécules d'adsorbats se forme alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats.

L'isotherme de type IV : caractérise les solides **mésoporeux**. L'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme précédemment), puis à haute pression relative ; l'adsorption dans les mésopores conduit à la formation d'une multicouche puis le phénomène de condensation apparaît, provoquant une forte augmentation du volume d'adsorption(Grandcolas, 2009).

Les analyses ont été réalisées au niveau du CRAPC à l'aide d'un appareil de marque Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer (plus de détail en annexe).

II.2.6 Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (Djilani et al., 2012). Cette technique permet de mesurer, d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, mais également, d'autre part, de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulée ou adsorbée à la surface après test catalytique (Daviaud & Filliatre, 1987).

Le principe de l'analyse consiste à placer l'échantillon dans un creuset situé sur un bras de la balance, puis purger le système sous azote. Le catalyseur est pesé dans un creuset contenant 10-15 mg et inséré dans l'appareil afin de fixer la température et la vitesse de chauffage. La température du four est alors progressivement augmentée à raison de 10°C/min jusqu'à 900°C sous atmosphère O₂/N₂, la balance enregistrant la masse de l'échantillon à intervalles réguliers, pour une précision d'environ 0,1µg. Un creuset de référence vide et une masse d'échantillon autour de 15 mg.

Les analyses ont été réalisées au niveau du CRAPC par un appareil de marque SDT Q600 V20.9 de la compagnie TA.Instruments qui effectue simultanément l'ATD (Differential Thermal Analysis) et la DSC (Differential Thermal Analysis) (plus de détail en annexe).

II.3 Etude de l'activité photocatalytique des matériaux catalyseurs élaborés

II.3.1 Etude de l'élimination de la tétracycline par adsorption et par photocatalyse

II.3.1.1 Le choix du polluant

Les médicaments vétérinaires sont dispersés soit directement dans les écosystèmes aquatiques et terrestres suite à leur utilisation en aquaculture ou via les animaux traités en champ, soit indirectement du fait de l'épandage des lisiers sur les sols agricoles (Garric & Ferrari, 2005).

Une fois dans le milieu ces molécules sont susceptibles d'être dégradées et/ou transportées dans différents compartiments (Boxall et al., 2004). Ces médicaments sont essentiellement des antibiotiques ou des antiparasitaires, utilisés de manière préventive ("growth promoter") ou curative pour le bétail en élevage intensif ou extensif, pour les volailles ainsi qu'en aquaculture, sous forme d'additifs à la nourriture. (Boxall et al., 2004) rapportent que la majorité des antibiotiques administrés en aquaculture atteint le milieu via la nourriture non consommée et les fèces, qui se sédimentent et s'accumulent rapidement sous les systèmes de stockage des animaux.

Pour cela, nous avons choisi un antibiotique (la tétracycline) souvent utilisé en élevage aquacole comme polluant à éliminer par photocatalyse, en utilisant les différents catalyseurs élaborés dans le cadre de cette étude.

Dans les traitements conventionnels des stations d'épuration et des biofiltres, les tétracyclines ne sont pas complètement éliminées et ces produits se retrouvent alors dans les effluents des stations d'épuration et aussi dans les compartiments environnementaux.

L'étude réalisée par (Prado, Ochoa, & Amrane, 2009) sur cet antibiotique a montré que tout comme la plupart des antibiotiques, les tétracyclines sont peu biodégradables.

Le deuxième polluant étudié dans cette étude concerne l'ion ammonium NH_4^+ qui est un polluant inorganique le plus retrouvé dans les rejets aquacoles.

II.3.1.2 Réactifs chimiques utilisés :

Le tableau suivant montre la liste des produits chimiques utilisés dans le cadre de notre étude.

Tableau II-1 Réactifs et produits chimiques utilisés

	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Marque
Isopropoxide de titane	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284.23	97	Alfa-azar
Méthanol	CH_3OH	32.04	99.8	Riedel-de Haen
Ethanol	C_2H_5OH	46.07	99.8	Riedel-de Haen
Tétracycline	$C_{22}H_{24}O_8N_2$	444.43	98	Sigma
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53.49	99	Fluka
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	39.99	98	Biochim
Acide chlorhydrique	HCl	36.49	37	Panreac

II.3.2 Méthodologie expérimentale

II.3.2.1 Préparation des solutions

La solution mère de tétracycline (200 mg/L) a été préparée par dissolution de 200 mg dans 1L d'eau ultrapure. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage de la substance a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles après traitement photocatalytique.

La même procédure a été adoptée pour l'étude de l'élimination de l'ammonium en utilisant comme source d'ammonium le chlorure d'ammonium NH_4Cl . La solution mère est préparée à une concentration de 1g/L.

II.3.3 Essai de dégradation de la TC par photolyse :

Afin de vérifier l'effet des radiations UV en absence du catalyseur sur la solution TC (50 mg/L), nous avons commencé par effectuer un test par photolyse. Le principe consiste à irradier (rayonnement UV) la solution TC pendant un temps t en absence totale du catalyseur. Le mode opératoire adopté comporte les étapes suivantes :

- Introduction de chaque solution TC dans le réacteur (200mL)
- Irradiation continue par une lampe UV (24W) pendant 4heures.
- Prélèvement chaque 30 min, à l'aide d'une pipette, sans avoir recours à quelque filtration (milieu homogène).

Ces prélèvements sont analysés par spectrophotométrie UV/visible de JISCO série V. 630 à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 358 \text{ nm}$).

II.4 Etude de la dégradation de la tétracycline par photocatalyse

II.4.1 Etude de l'activité photocatalytique des matériaux élaborés

L'activité photocatalytique des matériaux a été évaluée par suivi de la concentration du polluant en solution aqueuse (la tétracycline TC et les ions ammonium NH_4^+) ainsi que les produits générés pendant le traitement photocatalytique. Pour le faire, nous avons utilisé le matériel suivant :

1. Une lampe UV (Philips HPN) de 24 W.
2. Le réacteur, un bécher en verre à double parois de volume 250 mL et un barreau magnétique qui maintient la solution en agitation.
3. Un système de réfrigération lié au réacteur, qui permet d'éviter la surchauffe du milieu réactionnel est assuré par un thermostat et un bain marie qui est relié au dispositif utilisé.
4. Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur ainsi que la dispersion du catalyseur en solution.

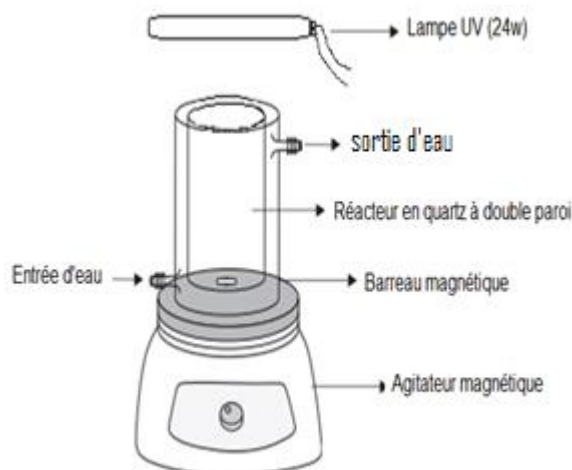


Figure II-6 schéma du dispositif expérimental utilisé

II.4.2 Protocole expérimental

Une masse de 100 mg de chaque matériau a été ajoutée à 200 mL d'une solution de tétracycline (TC) avec une concentration de 50 mg/L à une température ambiante. L'eau ultrapure est utilisée pour préparer toutes les solutions.

Pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption à la surface des catalyseurs et la TC, la solution est agitée à l'obscurité pendant 60 minutes cette agitation permet une répartition homogène ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à la réaction. La solution continuellement maintenue sous agitation et ensuite irradiée. Des prélèvements sont effectués à des temps

réguliers, chaque 30 min, à l'aide de filtres seringues de porosité 0,45 µm afin d'éliminer le catalyseur et analyser la solution à la spectroscopie UV-visible.

La détermination des différentes concentrations résiduelles en TC est obtenue grâce à l'analyse par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$) des filtrats obtenus. Les différents résultats des deux protocoles expérimentaux sont tracés sous forme $C_t/C_0 = f(t)$, avec C_0 et C_t sont respectivement les concentrations à temps d'irradiation 0 et t de la TC.

Le rendement de dégradation en pourcentage R (%) est calculé par l'équation suivante :

$$R(100\%) = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100 \quad (\text{II-6})$$

La vitesse de dégradation de la TC est donnée par l'équation suivante :

$$V_0 = -\frac{dc}{dt} = K_i \times C_t \quad (\text{II-7})$$

Avec : V_0 : la vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), k_i : Constante de dégradation (min^{-1}), C_t : Concentration en solution du polluant (mg/L) au temps t, et t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de l'équation (II-7) entre un temps initial ($t = 0 \text{ min}$) et un temps t de la réaction photocatalytique nous donne :

$$\text{Ln}(C_0/C_t) = K_i \times t \quad (\text{II-8})$$

Les tracés de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps nous permet d'avoir les valeurs de la constante de vitesse k_i (voir en annexe II).

II.4.3 Etude des paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la TC par le matériau CAL30

II.4.3.1 Influence de la masse du catalyseur :

Dans cette partie, l'étude cinétique de dégradation de la TC est effectuée en faisant varier la masse du catalyseur CAL30 (allant de 0,125 à 2 g dans 1L de solution) tout en gardant constant les mêmes conditions opératoires suscitées. Le suivi de la variation de la masse du catalyseur dans la solution à irradier permet d'optimiser la masse ou la concentration de la suspension (solide/liquide) favorisant la meilleure dégradation des molécules TC.

Les conditions utilisées dans ces différents tests sont les suivantes :

- Masses étudiées sont respectivement : (0,125 ; 0,250 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2) g.
- Volumes de solution TC = 200 mL.
- Concentrations initiales $[C_0] = 50 \text{ mg/L}$.
- $\text{pH} = 5,59 \pm 0,25$.

- Température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

II.4.3.2 Influence de la concentration initiale de TC :

La même procédure expérimentale est appliquée pour la réalisation de cette étude en utilisant les mêmes conditions opératoires suscitées et en gardant constant la masse du catalyseur optimisée. Dans cette étude cinétique de dégradation de TC, nous avons fait varier uniquement la concentration initiale du soluté TC en utilisant les concentrations suivantes 10 ; 20 ; 50 ; 80 et 100 mg/L.

II.4.3.3 Influence du pH de la solution :

Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Les pH étudiés sont respectivement 3, 4, 7 et 9.
- Concentration de $[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg/L}$
- Concentration de la suspension : 1,5g catalyseur/200 mL de solution
- Les expériences ont été réalisées à températures ambiantes

II.4.4 Techniques analytiques utilisés dans l'étude de la dégradation de la TC :

II.4.4.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible :

La quantification des concentrations en TC a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque JISCO série V. 630 disponible au niveau du laboratoire physicochimique du CNRDPA. C'est une technique de dosage directe qui nécessite au préalable la courbe d'étalonnage. Les concentrations de la TC ont été déterminées, comme expliqué en annexe I, en reportant l'absorbance correspondante mesurée à 358 nm dans la courbe d'étalonnage préétablie et en appliquant la loi de Beer – Lambert.

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{II-7}$$

Avec :

- A : absorbance (sans unité)
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- L : Epaisseur de la cellule optique (cm)
- C : La concentration du soluté (mol/L)

La courbe d'étalonnage (figure II-8) du polluant étudié la TC a été réalisée, avec des concentrations variant de 0 à 100 mg/L. La longueur d'onde maximale mesurée de la tétracycline est de 358 nm.

En ce qui concerne les ions ammonium les concentrations varient de 0 à 50 mg. L⁻¹ (voir en annexe II).

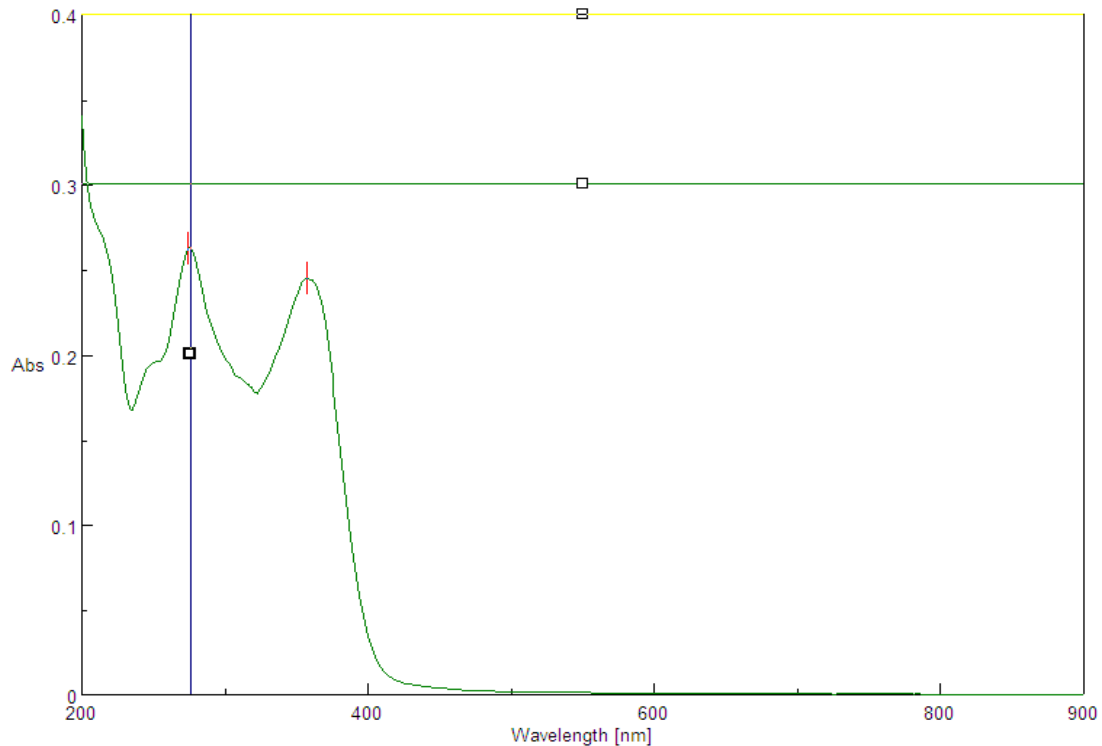


Figure II-7 Spectre d'absorption UV-visible de la TC

Pour déterminer les concentrations résiduelles, nous avons tracé la variation des absorbances en fonction de la concentration de TC ($ABS = f(C_i)$) comme le montre la Figure III.3 ci-après.

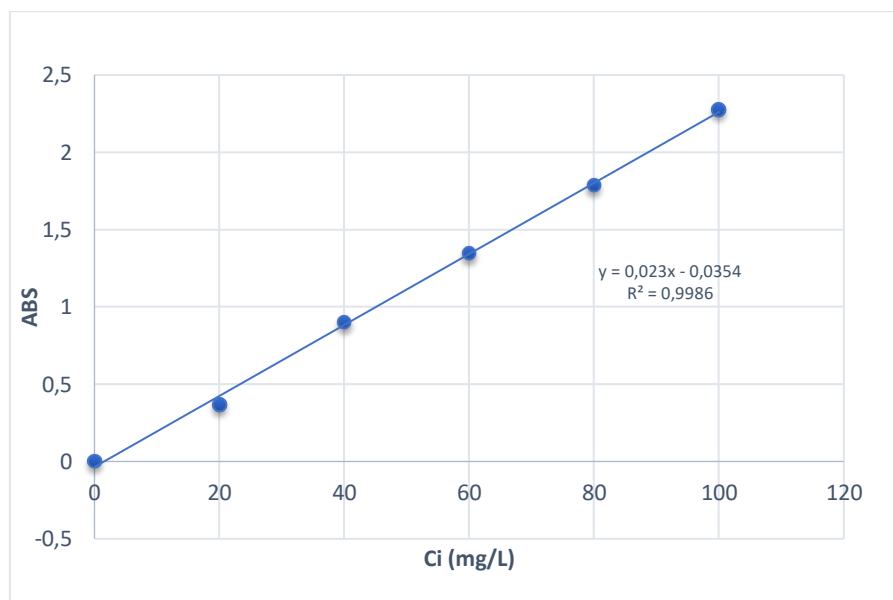


Figure II-8 Le tracé de la courbe d'étalonnage de la TC

La courbe obtenue est une droite d'équation :

$$Y = aX + b \quad \text{avec } A = 0,023, \quad b = 0.0354 \text{ et un } R^2 = 0,9988.$$

II.4.5 Demande Chimique en Oxygène DCO

La DCO correspond à la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables (biodégradables ou non) dosée par le bichromate de potassium à chaud et en milieu acide. Ce paramètre global est représentatif de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. La DCO, donne une idée de la charge globale dépollution.

Comme l'indique la Figure II-9, les réactifs utilisés sont de la gamme 0-150 mg/L d'oxygène.



Figure II-9 Photo numérique montrant le DCO-mètre de marque DR 3900 ainsi que les réactifs de mesure

La gamme est choisie selon la DCO initiale après l'avoir testé sur l'échantillon brut avant son traitement photocatalytique.

Le volume d'échantillon nécessaire à l'analyse est de 2mL. Cette quantité est digérée en

milieu acide pendant une durée de 2 heures et à la température de 148°C en présence du bichromate (CrO_7^{2-}) et Ag^+ comme catalyseur.

Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques en formant les ions chromiques (de couleur verte) selon l'équation (II-8). La valeur de la DCO exprimée en mg. L^{-1} d'oxygène est déduite de la quantité de dichromate consommée par les composés organiques



Ces analyses ont été réalisées au niveau du laboratoire chimique de l'établissement EPIC-GECETAL à l'aide d'un appareil de marque HACH LANGE DR 3900.

II.4.6 Analyse du Carbone Organique Total COT

Le dosage de Carbone Organique Total (COT) est important en analyse de l'eau et au contrôle de sa qualité. En effet, il donne une indication sur la quantité globale des polluants organiques. L'analyse de l'échantillon se déroule en trois étapes principales.

- À la première étape, l'échantillon est acidifié par ajout d'une solution d'acide concentrée. Cette acidification transforme le carbone inorganique contenue dans l'échantillon en dioxyde de carbone.
- À l'étape précédente, un flux de gaz vecteur (air ou O_2) est alors injecté dans le tube d'échantillon de manière à chasser le dioxyde de carbone. Lors de cette phase, les composés organiques volatils présents dans l'échantillon peuvent être entraînés hors du réacteur.
- À l'étape finale, l'échantillon, débarrassé de son carbone inorganique et des composés organiques volatiles qu'il contenait, est alors injecté dans le four chauffé à 680 °C ; le CO_2 produit étant alors convoyé vers un détecteur NDIR (détection infrarouge non dispersive) qui l'analyse.

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la minéralisation de l'antibiotique étudié, des échantillons ont été prélevés régulièrement au cours du traitement puis filtrés par des filtres seringue

Le carbone organique total a été mesuré à l'aide d'un analyseur COT de marque Sievers M9 avec un échantillonneur de marque GE Autosampler (Figure II-10). L'analyse a été réalisée au niveau du laboratoire physicochimique de l'UDES de Bou-Ismaïl (Unité de

Développement des Equipements Solaires).

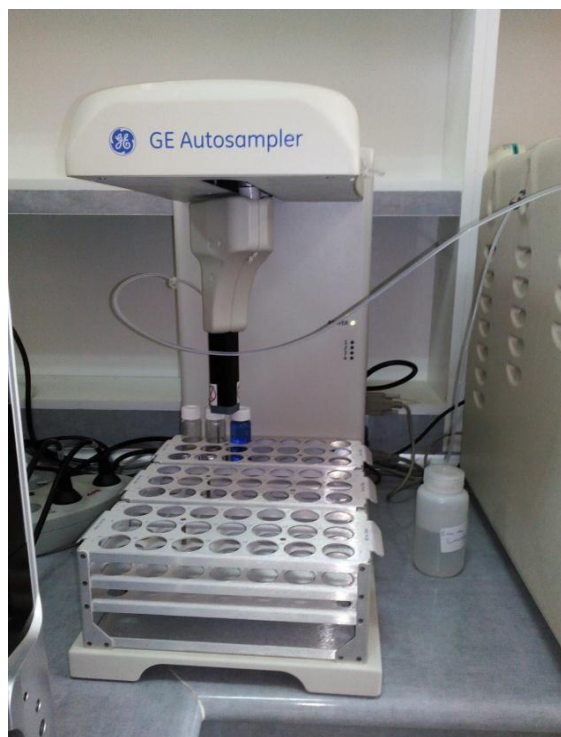


Figure II-10 Photo numérique montrant de l'appareil d'analyse du COT

II.4.7 Test photocatalytique utilisant les rayonnements solaires :

L'expérience en plein air (UV-Solaire) a été réalisée au sein du CNRDPA (en utilisant les conditions opératoires déterminées après études des paramètres influençant la dégradation des polluants étudiés avec une lampe UV). Les résultats obtenus dépendent des intensités des irradiations solaires selon les saisons et de l'heure de la journée ainsi que du temps qu'il fait au moment de l'expérimentation.

L'expérience ont été réalisé en été (mois de juillet 2016).

Cette expérience nous permet de voir est ce que les UV solaires ont le même rendement photocatalytique que lampe UV.

La donnée concernant l'intensité des irradiations solaires nous a été fourni par l'UDES.



Figure II-11 : Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation sous rayonnements solaires

II.4.8 Application du traitement photocatalytique sur rejet réel issu d'un bassin d'élevage :

Le centre de recherche CNRDPA dispose d'un nombre de bassins dédiés à l'élevage des poissons. Dans le cadre de cette étude et pour pouvoir comparer le rendement du procédé en milieu complexe qui est le rejet réel, nous avons appliqué le matériau catalyseur étudié CAL30 avec le procédé photocatalytique sur des échantillons pris d'un bassin d'élevage du CNRDPA et que nous avons contaminé avec la même concentration en TC utilisée dans l'étude.

Les conditions opératoires appliquées sont les conditions optimales trouvées dans l'étude.

II.5 Traitement photocatalytique de l'ion ammonium

Pour l'étude de l'élimination de l'ammonium en milieu aqueux par le procédé photocatalytique nous avons utilisé et appliqué la même démarche expérimentale utilisé pour la tétracycline.

Le matériau choisi pour l'élimination de NH_4^+ est le CAL20.

Les paramètres influençant l'élimination de l'ammonium par le CAL20 sont les mêmes que ceux utilisés pour l'élimination de la tétracycline.

II.5.1 Analyse des ions

L'analyse des ions présents en solution (NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^-) est réalisée par chromatographie ionique (ICS 3000 Dionex) en utilisant une colonne AS19 pour le dosage des anions et une colonne CS12A pour le dosage des cations. Pour plus de détail voir en annexe-II. Les analyses ont été réalisées au niveau du laboratoire d'analyse 'explosives et incendie' de l'INCC de Bouchaoui (Institut National de Criminalistique et de Criminologie).

Une autre technique a été utilisée pour le dosage des ions ammonium NH_4^+ et ses dérivés (NO_3^- et NO_2^-). Il s'agit de deux auto-analyseurs de marque respectivement QUAATRO et SKALAR au niveau du CNRDPA et de l'ENSSMAL.

II.6 Tests de toxicité sur Artémia

Lors du procédé de traitement par photocatalyse hétérogène, les mécanismes de dégradation des polluants induisent la formation d'intermédiaires réactionnels. Il s'avère que l'impact environnemental de ces intermédiaires réactionnels, c'est-à-dire la biodégradabilité ou l'effet sur les êtres vivants, peut être différent de celui causé par les composés de départ.

Pour cette raison, il semble important d'associer l'évaluation des impacts potentiels des intermédiaires réactionnels aux études menées pour comparer les efficacités de dégradation des catalyseurs (Maroga Mboula, 2012).

Dans cette partie, nous avons essayé d'étudier la toxicité des intermédiaires de la TC en utilisant l'Artémia en prenant compte, aussi bien, les pourcentages de conversion, de minéralisation du polluant que l'effet des intermédiaires générés sur cette espèce.

II.6.1 Source de l'artémia utilisée

L'artémia utilisée est disponible au niveau de la division de recherche Aquaculture du CNRDPA. Il s'agit de cystes déshydratés (lyophilisés) conditionnés en boîte par « INVE Aquaculture Nutrition, USA » (Figure II-12)



Figure II-12 Photo numérique montrant les Cystes de l'artémia utilisés dans cette étude

Les Artémia sont très répandus dans les eaux dont le taux de salinité est supérieur à la normale et sont rejetés sur les côtes par le vent et les vagues. Ils se présentent sous forme de petits grains apparemment inactifs qui ont la capacité d'entrer en période de latence. Notons qu'il est possible d'élever des Artémia dans un milieu artificiel.

Au niveau commercial, la présentation d'Artémia existe sous la forme de cystes déshydratés sous vide en boîte de conserve pour faciliter leur stockage (Bourdy & Caporalino-Djian, 1994).

a. Systématique de l'Artémia Salina

- **Embranchement** : Crustacés
- **Classe** : Arthropodes
- **Sous classe** : Branchiopodes
- **Famille** : Artemidae
- **Ordre** : Anostracés
- **Genre** : Artémia
- **Espèce** : Artémia salina
-

II.6.2 Préparation et élevage de l'Artémia pour le test :

L'artémia est un crustacé marin qui vit dans des conditions de salinité, oxygène, températures et pH bien précises et qui sont très sensibles à tout changement éventuel. Pour la réalisation de notre test, nous avons utilisé des cystes disponibles au niveau du CNRDPA qui sont surtout utilisés pour nourrir le poisson. Pour cela, une masse de 2g de cystes est mise à éclore dans une cuve contenant un litre d'eau de mer sous forte oxygénation (90 % de saturation) dans les conditions suivantes (Shaala, Zulkifli, Ismail, Azmai, & Mohamat-Yusuff, 2015).

- pH du milieu :8.
- Température du milieu : 26 °C (en utilisant un thermostat de marque HXILONG glass heater).

- Lumière artificielle de 12000 Lux.

Nous jugeons utile de préciser que la préparation du test de toxicité doit s'effectuer la veille puisque plus de 80% de l'éclosion s'effectue entre 24 et 30 heures. Il est à signaler aussi que nous avons utilisé l'eau de mer propre, filtrée et stérilisée qui est disponible au niveau de la ferme marine du CNRDPA.

a) Incubation des cystes :

L'obtention de *nauplii* se fait par hydratation des œufs de résistance (cystes dormants) disponibles au laboratoire des écosystèmes aquatiques du CNRDPA.

Cette opération a été abordée après avoir effectué les étapes suivantes :

- Préparation et nettoyage de bouteille par le formol dilué.
- Filtration de l'eau de mer en utilisant une pompe et un filtre de 0,22 µm de diamètre pour éliminer les déchets, les bactéries et les microalgues.
- Analyse de l'eau de mer : un appareil multi-paramètres nous a servi à mesurer la salinité et le pH.
- Une quantité de cystes d'artémia a été introduite dans une bouteille contenant 3 litres d'eau de mer afin d'obtenir une concentration 2 g de cystes/L.

II.6.3 Paramètres de culture :

Les paramètres optimaux nécessaires à l'obtention des nauplii de l'Artémia sont déjà cités dans la partie (préparation de l'élevage de l'Artémia).

- La température : Maintenu entre 25 et 30 °C. (Si ce paramètre n'est pas respecté, le métabolisme du cyste est stoppé de façon irréversible).
- La salinité : Favorable entre 20 et 25g/L.
- L'aération : Permet d'homogénéiser le milieu et de favoriser l'éclosion.
- L'éclairage : Une lumière artificielle continue favorise un meilleur rendement
- La salinité et le pH sont caractéristiques d'eau de mer.

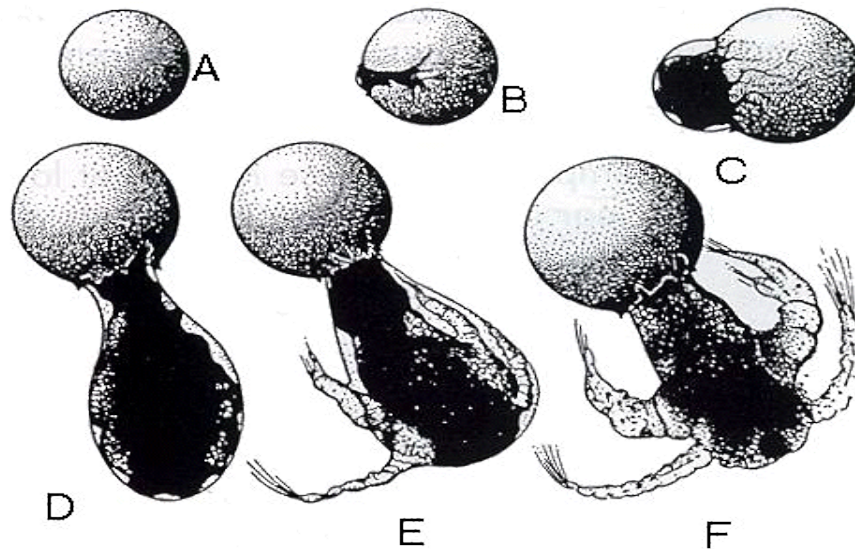


Figure II-13 Photo numérique montrant la culture des larves d'*Artemia salina* A+B fracture du cyste (breaking), C+D+E : evolution et F : Naissance (hatching) (www.destin-tanganyika.com/tanganyika-cichlids/artemias_la_culture.htm)

Le cycle métabolique aboutit à l'éclosion à environ 15 à 20 heures selon 3 stades :

- 1^{er} stade le stade pré-nauplius, il y a fracture de cyste hydraté
- 2^{ème} stade le pré-nauplius sort de sa coquille
- 3^{ème} stade le stade larvaire de nauplius(www.destin-tanganyika.com/tanganyika-cichlids/artemias_la_culture.htm)

Pour les tests, nous nous sommes limitées au stade 2 où les nauplii sont disponibles.

II.6.4 Eclosion des nauplius :

Au bout de 30 heures, le bullage est stoppé et les cystes sont laissés se décanter pendant une durée de moins de 15 min afin de récolter les nauplii. Comme la source lumineuse est dirigée vers le bas de l'ampoule à décanter et par phototropisme, les larves se séparent des cystes non éclos et des débris d'œufs (Figure II-13). Il suffit alors de les recueillir pour procéder à la réalisation des tests.

II.6.5 Réalisation du test :

Les tests d'éco-toxicologie sont réalisés sur des nauplii du deuxième stade. Les différentes étapes de l'essai sont résumées comme suit :

Préparation d'une série d'échantillons de concentrations différentes afin de tirer la valeur pour laquelle nous avons une résistance et aussi pour avoir la dose létale CL50.

En utilisant les échantillons obtenus dans les manipulations déjà réalisées (Détermination de

la concentration restante dans les prélèvements à $t = 1\text{h}$, 2h et 3h sous irradiations UV et détermination des concentrations à $t = 1\text{h}$, 2h et 5h à l'air libre ainsi que les concentrations. 50,100, 200, 400, 800, 1000, 1500,2000, 5000 mg/L de TC brute sans traitement).

- Répartition de 5 mL de chaque solution dans les boîtes de pétri d'un diamètre de 60 mm et ajout de 5 mL de l'eau de mer dans laquelle 10 individus d'artémia sont prises (à l'aide d'une pipette pasteur).
- Pour chaque concentration donnée, trois (03) répliques (ainsi que pour le témoin : des individus dans une eau propre) doivent être réalisées.
- Incubation des boîtes de pétri à l'obscurité pendant 48h.

Les tests ont été réalisés au niveau du CNRDPA à l'aide d'une loupe de marque OPTIKA.



Figure II-14 Photos numériques montrant (a) observations des mortalités des nauplii, (b) la loupe utilisée dans l'étude (c) les boîtes de pétri des échantillons testés.

II.6.6 Lecture des résultats

Le test effectué est un test de toxicité aiguë à court terme qui vise à déterminer la concentration qui provoque l'inhibition de la mobilité des jeunes Artemia des nauplii (< 24 heures d'âge) dans un milieu contenant l'eau de mer et la concentration du toxique désirée.

Trois répliqua sont réalisés pour chaque concentration en plus du contrôle. Les organismes ne sont pas nourris pendant la durée d'exposition. L'incubation des boîtes de pétri est effectuée à l'abri de la lumière. Le paramètre observé est l'inhibition de la mobilité après 24, 48 heures. Les nauplii sont considérées immobiles si elles ne bougent plus après 15 secondes d'une légère agitation du tube (Chouti et al., 2017).

La gamme de concentrations mesurées de la TC utilisée dans le test aigu est :

0 ; 10 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 ; 800 ; 1000 ; 1500 ; 2000 ; 5000 mg/L (pour la TC brute).

Conclusion :

Pour évaluer l'efficacité des catalyseurs une méthodologie a été établie et présentée. Elle prend en compte aussi bien les critères de dégradation tels que les pourcentages de conversion, de minéralisation des polluants, les constantes cinétiques d'élimination des deux polluants ciblés ainsi que les effets des intermédiaires générés.

Ce chapitre a décrit les méthodes expérimentales développées et le matériel expérimental mis en œuvre pour répondre aux objectifs de la problématique du sujet de recherche.

Chapitre III

Résultats

Et

Discussions

III. Caractérisation des matériaux élaborés

Cette partie est consacrée aux propriétés physico-chimiques, structurales, texturales et optiques du support naturel calcite/attapulgite avant et après dépôt de TiO_2 . Des analyses minéralogiques, morphologiques, thermiques, texturales et structurales ont été réalisées par différentes techniques, notamment, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB, EDX, la BET, l'Infra Rouge et FRX.

III.1 Détermination du pH_{PZC} des matériaux élaborés

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère acide ou basique et de connaître, selon le pH de la suspension, la nature de la charge nette de surface.

Ainsi donc et pour un adsorbant donné présentant des charges de surface, des interactions de type électrostatiques pourront avoir lieu.

Les valeurs des pH_{PZC} de différents supports sont représentées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 Points isoélectriques des catalyseurs élaborés

Catalyseur	CAL	CAL5	CAL10	CAL15	CAL20	CAL30	TiO_2
pH_{PZC}	12,5	12	11	11	11	10,5	5,42

Nous remarquons que le PZC varie inversement avec l'augmentation du taux de TiO_2 déposé en surface du support. Le support vierge est caractérisé par le point isoélectrique le plus élevé et inversement le TiO_2 est doté d'un point isoélectrique le plus bas du à leurs propriétés physico-chimiques.

III.2 Analyse chimique par FRX

Le but de cette analyse est de déterminer la composition chimique des matériaux étudiés aux erreurs expérimentales près. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III-2 : Composition chimique des matériaux élaborés obtenue par FRX

Composition Chimique %	Matériau élaboré						
	CAL	CAL5	CAL10	CAL15	CAL20	CAL30	TiO ₂
CO ₂	55,689	52,948	57,836	52,568	55,004	53,765	48,793
CaO	36,946	32,668	28,415	26,507	25,618	19,444	0
SiO ₂	3,111	5,935	2,573	1,982	2,217	1,85	0
TiO ₂	0,254	3,777	7,841	15,507	14,31	22,639	50,911
Fe ₂ O ₃	1,768	1,535	1,805	1,62	1,371	1,019	0,074
Al ₂ O ₃	0,425	1,053	0,297	0,26	0,228	0,265	0
K ₂ O	0,882	0,803	0,618	0,65	0,559	0,463	0
MgO	0,1	0,723	0,119	0,124	0,142	0	0
P ₂ O ₅	0,395	0,231	0,313	0,317	0,425	0,247	0,222
SO ₃	0,106	0,171	0,065	0,108	0,091	0,109	0
PAF	0,425	0,154	0,119	0,356	0,035	0,2	0

Les résultats obtenus par FRX confirment la présence des éléments chimiques entrant dans la composition minéralogique des minéraux argileux.

Les éléments ayant des pourcentages significatifs dans le matériau de base CAL sont :

- SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO et TiO₂ : constituent les structures chimiques de base de l'Attapulгите
- CaO : entrant dans la composition chimique de la calcite, de la dolomite et du gypse
- SO₃ entrant dans la composition chimique du gypse.

Le faible taux des éléments aluminosilicates (SiO₂/Al₂O₃) dans le matériau brut CAL indique la faible proportion en fraction argileuse et la richesse en fraction calcaro-dolomitique. Ce même résultat est obtenu par (Bachir, 2008) dans son étude géologique réalisée sur plusieurs échantillons d'argile attapulгите provenant de la région de Ghoufi (prélevées à plusieurs profondeurs).

Par ailleurs, les matériaux élaborés à base de CAL et TiO₂ (TiCl₄ comme précurseur) ont confirmé la présence du TiO₂ avec des proportions proches de celle introduite initialement.

Aussi, nous remarquons une diminution de la concentration en CaO en sens inverse de la teneur en TiO₂. Ceci est du probablement due à la présence de titane dans le milieu réactionnel en formant un effet écran par rapport aux carbonates (calcites) et pourrait occuper donc les pores et les cavités du matériau précurseur.

En conclusion, les résultats d'analyse chimique de ces matériaux nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Obtention des teneurs en éléments chimiques
- Confirmation de l'hétérogénéité de ces matériaux
- Faible teneur en aluminosilicates.

Et en fin, nous avons également de confirmer les concentrations de TiO₂ déposée au préalable.

III.3 Analyse par DRX

Les diffractogrammes des différents matériaux sont présentés sur la figure III-2.

Le spectre du matériau brut CAL indique que les pics les plus intenses sont attribués à la présence de carbonate sous forme de :

- Calcite à des distances de 3,03Å ($2\theta = 29,455^\circ$), 2,284Å ($2\theta = 39,42^\circ$), 2,094Å ($2\theta = 43,167^\circ$), 1,926Å ($2\theta = 47,1472^\circ$), 1,87Å ($2\theta = 48,58^\circ$), 1,60 Å ($2\theta = 57,402^\circ$) et 1,50 Å ($2\theta = 61,521^\circ$)
- Ankerite à 3,71Å ($2\theta = 23,941^\circ$), 2,69Å ($2\theta = 33,242^\circ$) et 1,49 Å ($2\theta = 61,49^\circ$) (S. Li et al., 2016).

D'autres pics caractéristiques de CAL apparaissent à des distances de 10,4Å ($2\theta = 8,495^\circ$), qui caractérisent les pics principaux de la palygorskite à 6,36Å ($2\theta = 13,913^\circ$), 5,4Å ($2\theta = 16,402^\circ$), 4,47Å ($2\theta = 19,846^\circ$), 3,68Å ($2\theta = 24,165^\circ$) et 3,18Å ($2\theta = 28,037^\circ$). L'indexation de ces pics a confirmé la présence d'argile palygorskite dans la matière première (You, Chen, Zhao, & Chen, 2010).

De plus, il est à noter que le pic de la calcite est plus intense que celui de la palygorskite. Cela indique que ce matériau est principalement composé de carbonate de calcite et de légères teneurs en argile palygorskite.

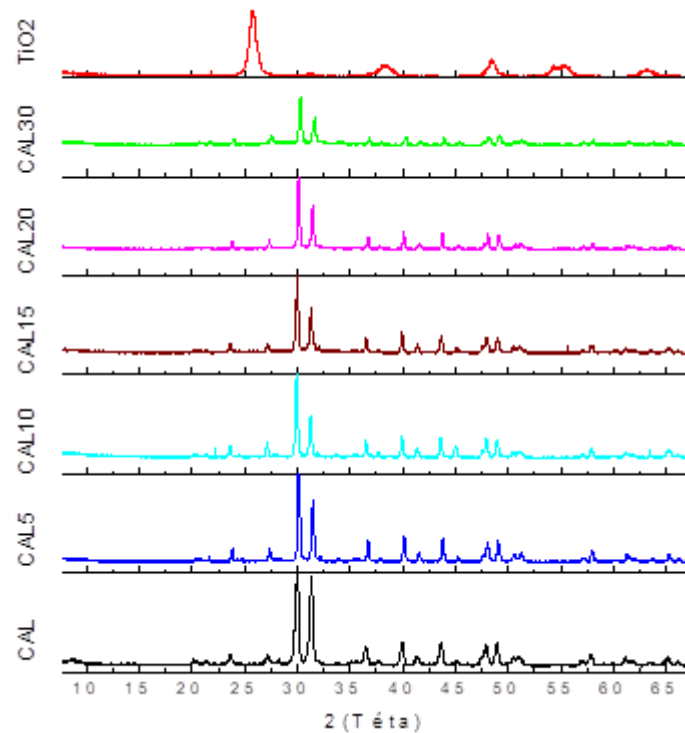


Figure III-1 Spectres DRX des différents matériaux élaborés

Pour le TiO_2 , les diffractogrammes présentent des pics de forts intensités à 25° et à 48° et indiquent que le TiO_2 existe principalement sous forme anatase.

Les pics de la phase rutile sont également observés à $31,08^\circ$ mais avec une intensité très faible (Chen, Yang, & Chen, 2016; Padmanabhan, Pal, Ul Haq, & Licciulli, 2014).

Par ailleurs, l'introduction du TiO_2 dans le matériau brut CAL- TiO_2 ne montre aucun changement dans la structure, mais plutôt une diminution de l'intensité du pic caractéristique.

De plus, les pics caractéristiques de TiO_2 supportés par la CAL ne sont pas observés probablement en raison de l'effet d'écran et/ou d'une distribution élevée de TiO_2 dans une configuration de très petites particules. Ce comportement pourrait être étudié par l'analyse MEB-EDX.

III.4 Analyse infrarouge ATR

Les spectres d'absorption des différents matériaux élaborés (TiO_2 , CAL et CAL- TiO_2) présentés sur la Figure III-3. Ces courbes font apparaître les bandes de vibration suivantes :

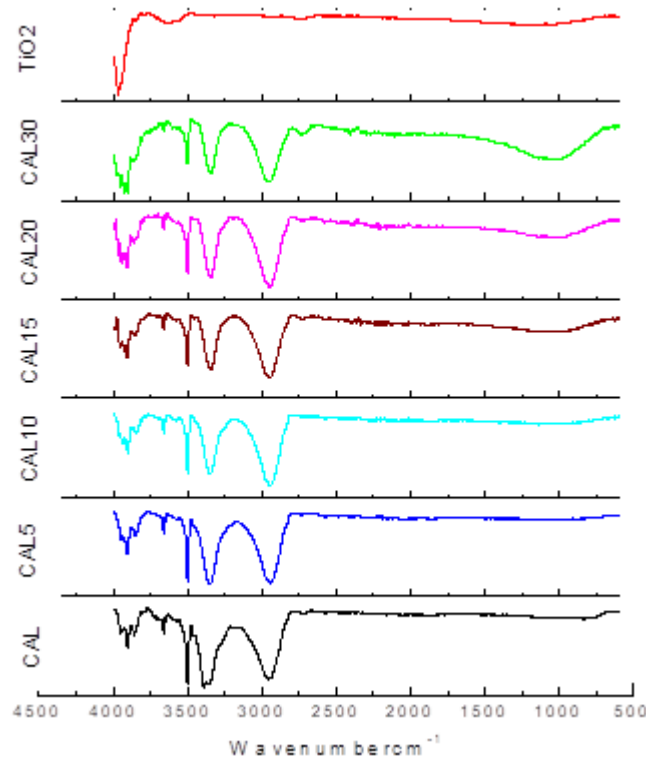


Figure III-2 : Spectres IRTF des différents catalyseurs élaborés

Les spectres indiquent deux bandes fortes positionnées à $1429,61$ et $872,60\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la liaison C-O du matériau calcite.

Les bandes comprises entre 400 et 500 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Ca-O dans la calcite. Toutefois, des pics situés près de 1100 , 800 et 471 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique et aux vibrations de liaison Si-O-Si caractéristiques de la palygorskite présent le matériau brut (Yang, Liang, Gu, & Mao, 2013; G. Zhang, Wang, Sun, Zheng, & Liu, 2016).

Des bandes situées aux environs de 3400 et 1600 cm^{-1} sont attribuées aux groupements hydroxyles des molécules d'eau (G. Zhang et al., 2016; J. Zhang et al., 2014).

Il convient de noter que les intensités de toutes les bandes CAL-TiO₂ ont été affaiblies après l'ajout de TiO₂. Cette diminution s'est avérée plus importante lorsque la quantité de matière brute diminuait.

Les pics à $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ sont liés aux liaisons Ti-O et Ti-O-Ti de la phase anatase TiO₂ (Hema, Arasi, Tamilselvi, & Anbarasan, 2012; Li, Huang, Guo, Cui, & Zhou, 2016; G. Zhang et al.,

2016). Nos résultats sont en accord avec l'étude portant sur une palygorskite modifiée avec du TiO_2 (Papoulis et al., 2013).

D'autre part, les faibles pics d'absorption observé autour de $900\text{--}930\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués aux liaisons Si–O–Ti (G. Zhang, Wang, Sun, Zheng, & Liu, 2015) et confirment le faible taux d'aluminosilicates dans le matériau brut.

Aussi, le support CAL semble ne pas être affecté de manière significative par le traitement thermique (480 °C) appliqué pendant le processus de préparation. Ces résultats qui confirment ceux déjà obtenus par la DRX sont confirmés aussi par l'analyse de l'EDX que nous présenterons un peu plus loin.

III.5 Analyse BET

Les mesures adsorption-désorption de l'azote ont été exploitées pour calculer les surfaces spécifiques des catalyseurs élaborés.

Les données des isothermes et les valeurs de la surface spécifique BET sont présentées sur la figure III-4 et dans le tableau III-3.

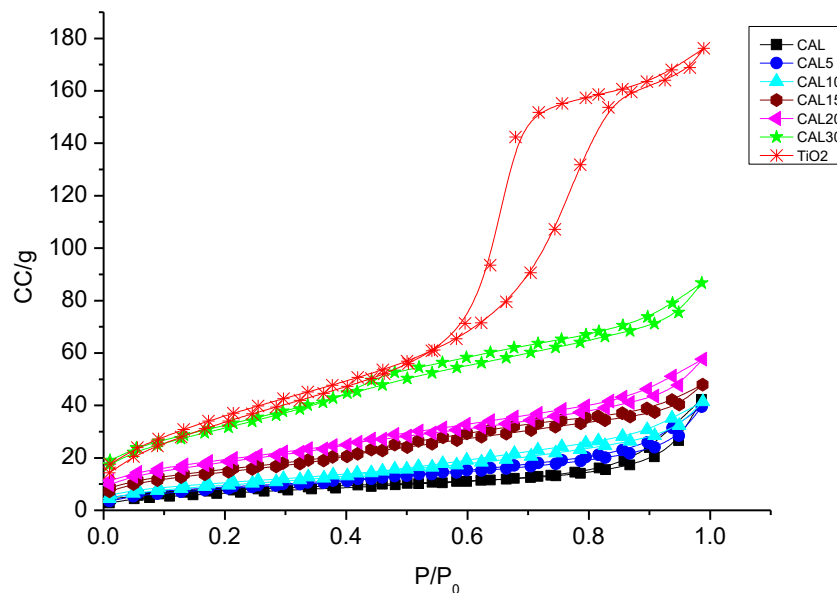


Figure III-3 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux

Selon la figure III-4, les isothermes BET des systèmes CAL, TiO_2 et CAL- TiO_2 élaborés correspondent au type IV. On peut envisager que l'introduction de TiO_2 dans le matériau brut

CAL puisse entraîner une diminution du volume des pores dans les catalyseurs CAL-TiO₂ élaborés. Ceci est probablement dû aux particules du TiO₂ incorporées dans les pores du matériau de base.

Cependant, les surfaces spécifiques des échantillons ont considérablement augmenté avec l'augmentation de la teneur en TiO₂ dans les catalyseurs.

La figure III-4 illustre bien l'augmentation de la surface spécifique des catalyseurs qui est accompagné d'une diminution des diamètres des pores. Ce résultat montre que la présence de TiO₂ dans le mélange réactionnel occupe les pores et les cavités du matériau précurseur.

En effet, la surface spécifique du CAL est de l'ordre de 27 m². g⁻¹ alors que celles de CAL5, CAL10, CAL15, CAL20 et CAL30 sont de 31, 37, 55, 68 et 116 m².g⁻¹, respectivement.

Cette tendance importante peut être liée à la surface spécifique du TiO₂ (130 m².g⁻¹) et qui est considéré comme un matériau mésoporeux.

Ce résultat est similaire à celui trouvé par (Habiba, 2014) dans son étude sur l'élaboration des composites à base de l'apatite et du TiO₂.

Les paramètres de la structure des pores calculés à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sont donnés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 Résultats obtenus par analyse de la BET sur les différents catalyseurs élaborés

Matériau	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Dp (nm)	V _T (cm ³ /g)
CAL	27	9,5	0,065370
CAL5	31	7,7	0,061122
CAL10	37	6,7	0,064047
CAL15	55	5,2	0,074056
CAL20	68	5,1	0,089221
CAL30	116	4,4	0,134058
TiO₂	130	7,8	0,272666

En conséquence, il nous semble que la modification de la surface du matériau de base associée à l'oxyde de titane pourrait lui offrir des propriétés d'adsorption et de photodégradation intéressantes.

III.6 Morphologie et microstructure des matériaux élaborés mesurée par Le MEB-EDX

Les images du microscope électronique à balayage des matériaux catalyseurs élaborés sont présentées sur la figure III-5.

Cette technique nous permet, non seulement, l'observation de la surface et la morphologie des échantillons analysés, mais aussi, une analyse qualitative et semi quantitative rapide de tous les éléments constituant l'échantillon analysé.

III.6.1 Analyse EDX

Les analyses EDX nous ont permis d'identifier les éléments chimiques et d'obtenir une analyse quantitative des éléments présents en surface des différents catalyseurs élaborés.

Les mesures EDX confirment que le matériau CAL est constitué principalement de Ca, C et O (voir tableau III.4). Bien que les éléments Mg, Si, Al et Fe sont détectés à faibles teneurs par rapport aux éléments majoritaires.

Pour le système CAL-TiO₂, l'analyse EDX confirme la présence de TiO₂ à différentes concentrations en plus des éléments majoritaires Ca, C et O. Aussi, il a été constaté une augmentation de la teneur en TiO₂ incorporé dans le matériau brut en fonction de la concentration introduite initialement. Comme mentionné précédemment, ces résultats sont en concordance avec ceux de la DRX et de l'IRTF.

Tableau III-4 Résultats d'analyse par EDX

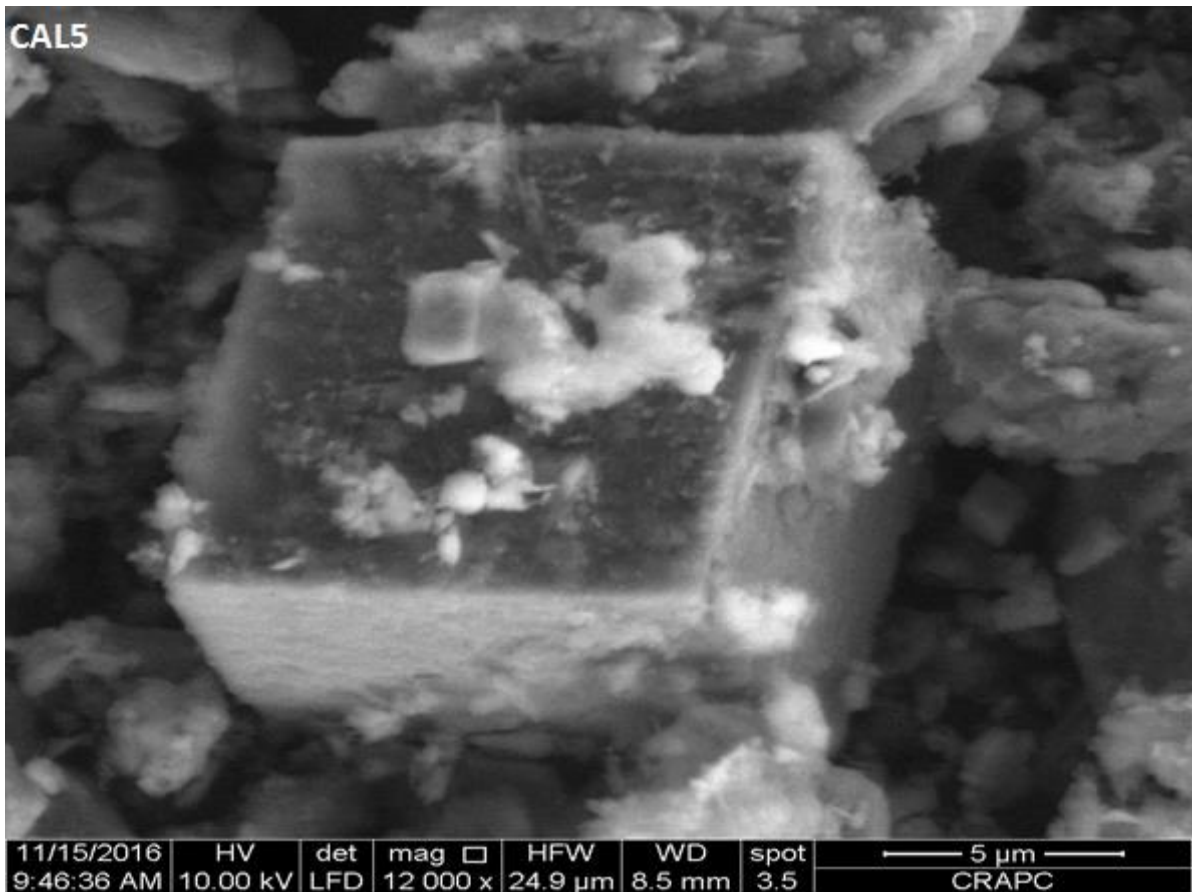
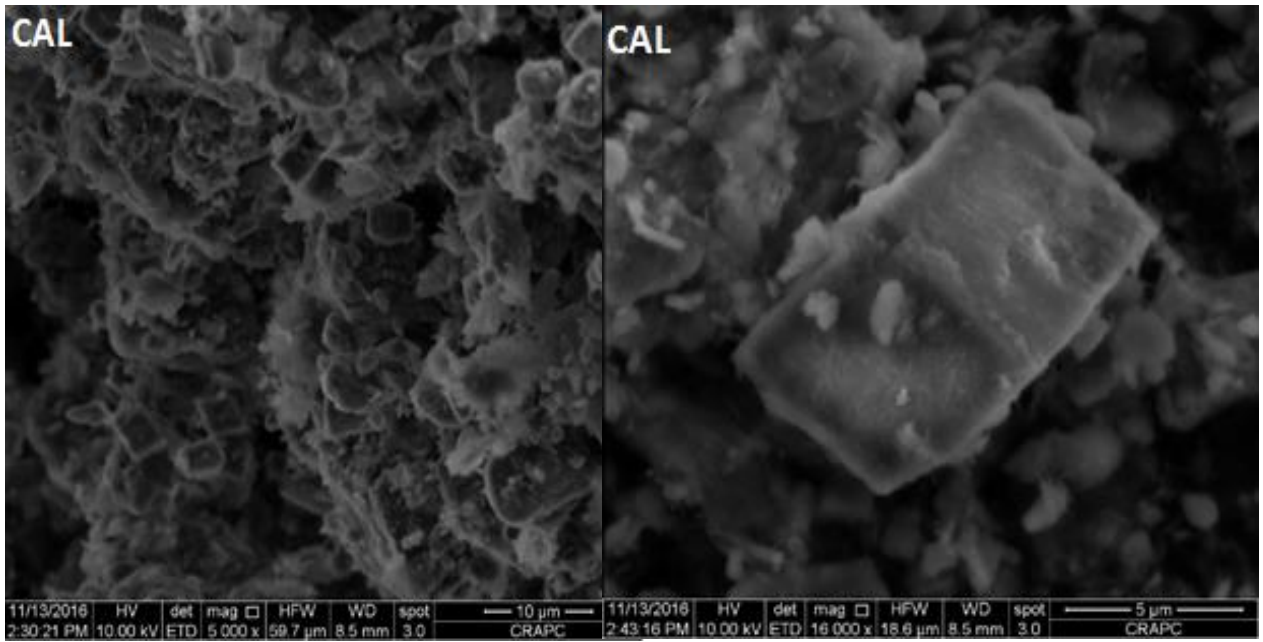
Élément	CAL	CAL5	CAL10	CAL15	CAL20	CAL30	TiO ₂
C	11,67	09,05	10,91	13,13	-	07,04	10,96
O	67,08	67,46	61,66	62,62	68,58	64,45	62,71
Mg	05,59	02,38	02,71	02,07	02,32	01,60	-
Al	00,87	01,80	01,70	01,17	01,56	00,97	-
Si	02,43	04,26	04,19	03,72	04,30	02,56	-
K	00,22	00,57	00,89	00,33	00,67	00,39	-
Ca	11,88	10,83	12,31	09,40	12,37	08,51	-
Ti	00,00	03,18	04,65	07,23	09,58	14,14	26,32
Fe	00,27	00,49	0,99	0,32	0,62	00,34	-

III.6.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

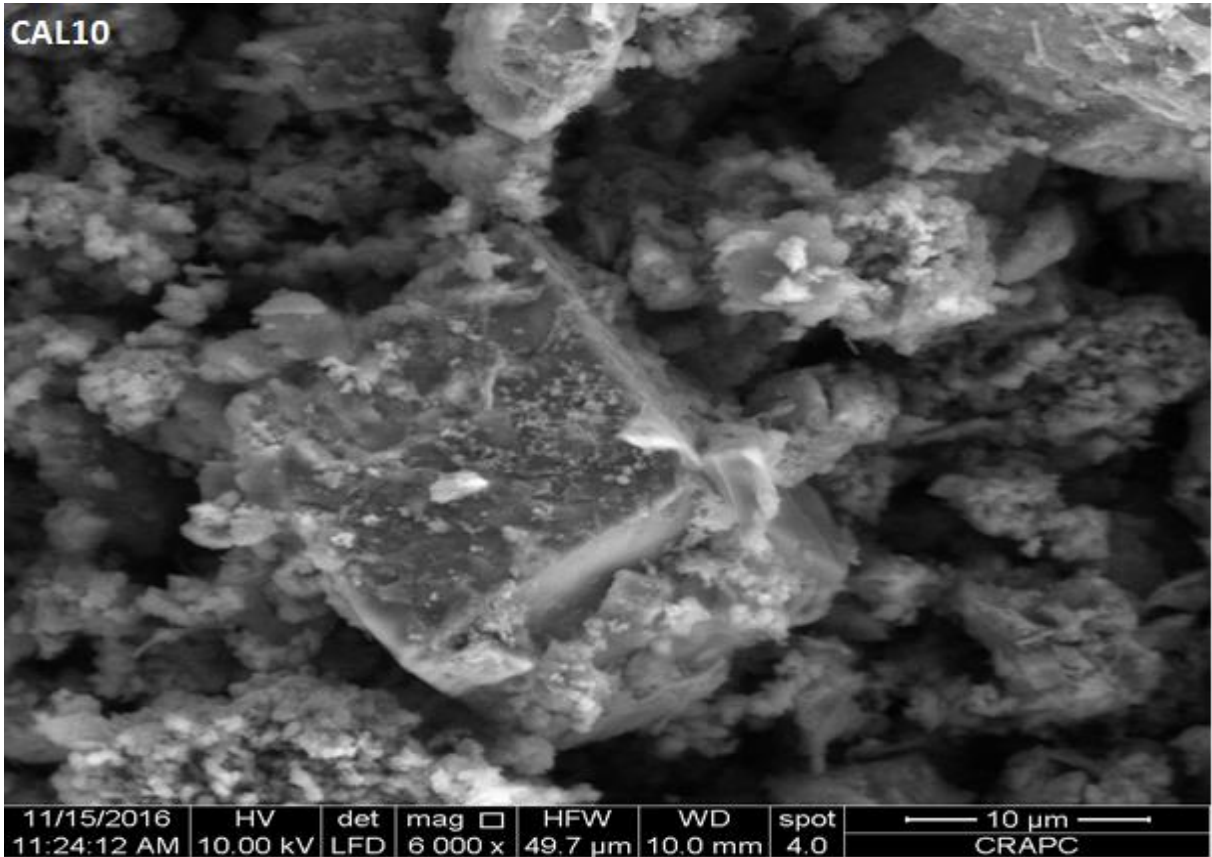
Les images MEB des différents systèmes étudiés (CAL, CAL-TiO₂ et TiO₂ pur) et à différents grossissements sont illustrées sur la Figure III-5.

Ces images microscopiques montrent les phénomènes suivants :

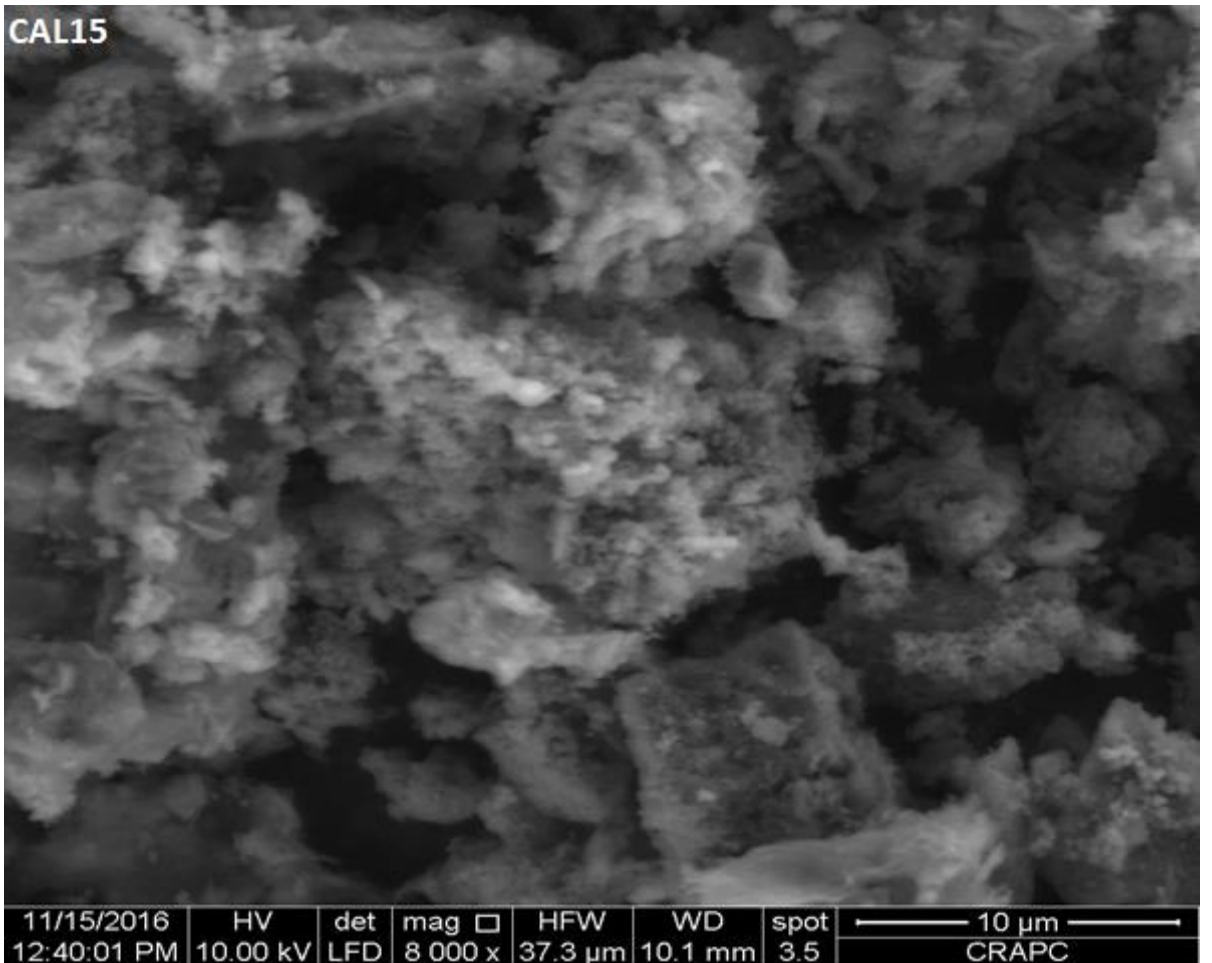
- Une distribution hétérogène de certaines particules surtout celles de formes cubiques qui sont attribuées à la calcite.
- Des cristaux de forme cubique peuvent être clairement distingués dans le précurseur de base du matériau CAL. Ces derniers sont attribués aux cristaux de la calcite (<10 μm) qui apparaissent plus lisses que la poudre et représentent le reste de minéraux qui composent le matériau brut.
- Des particules de TiO_2 sont observées à la surface du matériau brute CAL.
- La surface des cristaux de calcite dans CAL- TiO_2 semble plus rugueuse en raison de la présence de particules de TiO_2 .
- Le CAL30 riche en teneur TiO_2 présente une distribution hétérogène de particules de TiO_2 , ce qui fait de la CAL30 l'échantillon le plus grossier.
- Les nanoparticules de TiO_2 sont piégées dans les pores de la fraction d'argile palygorskite dans la majorité des catalyseurs CAL- TiO_2 , tandis qu'une autre partie des se dépose en surface.
- La distribution hétérogène de particules de TiO_2 peut être bénéfique pour améliorer la capacité photocatalytique.

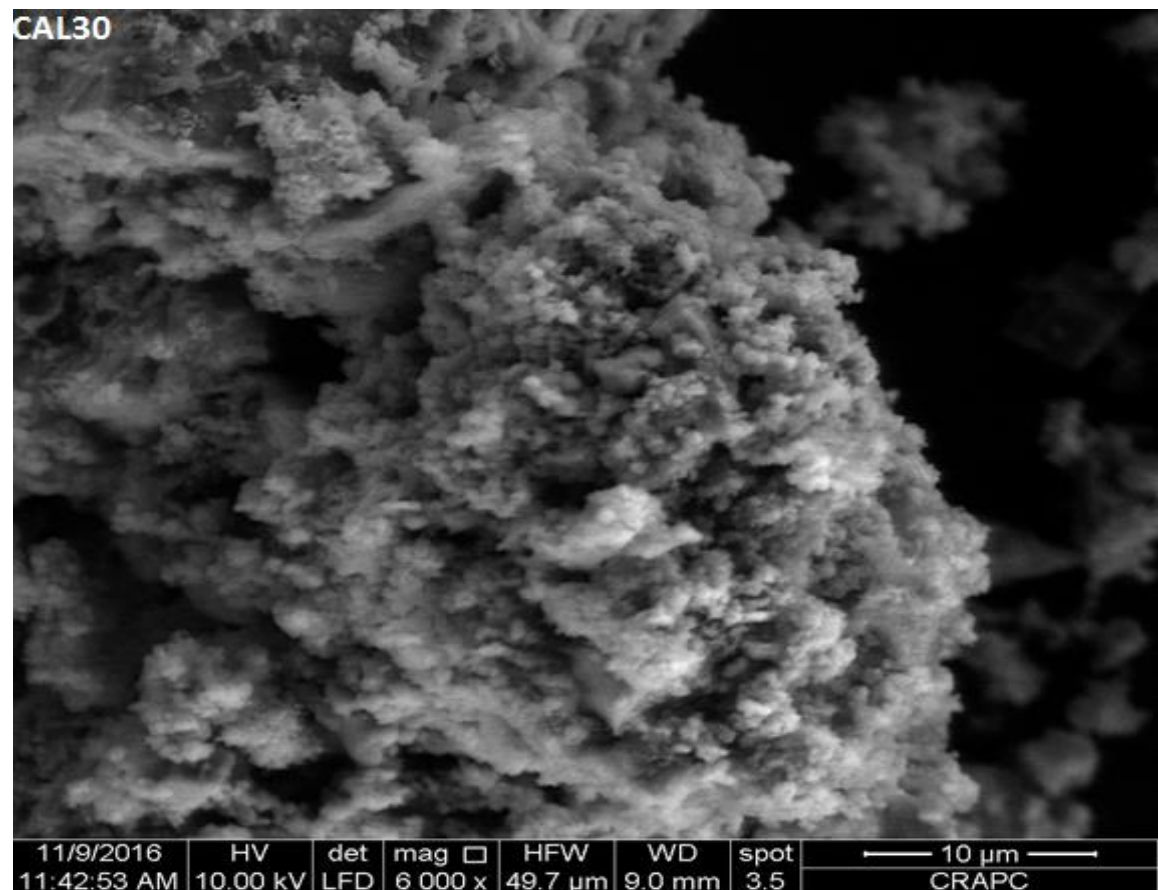
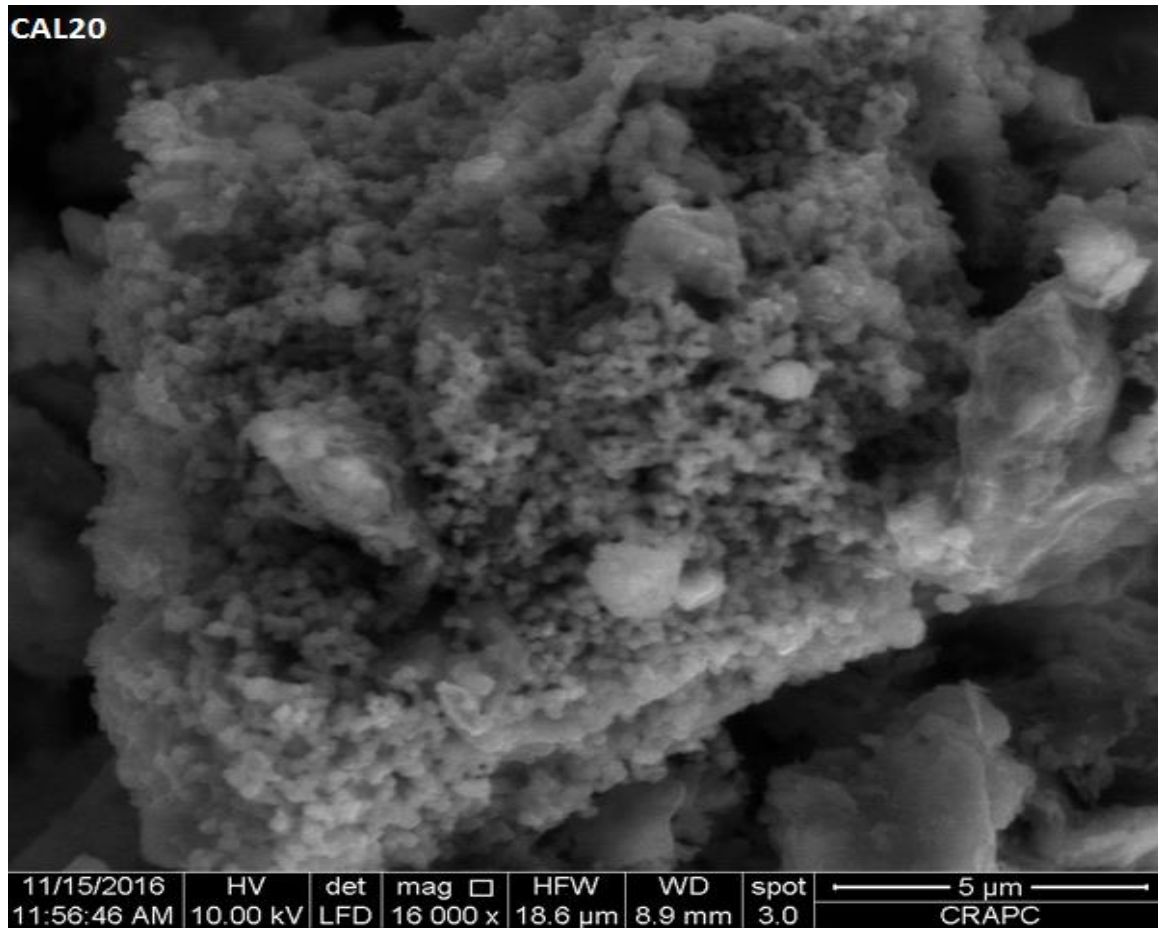


CAL10



CAL15





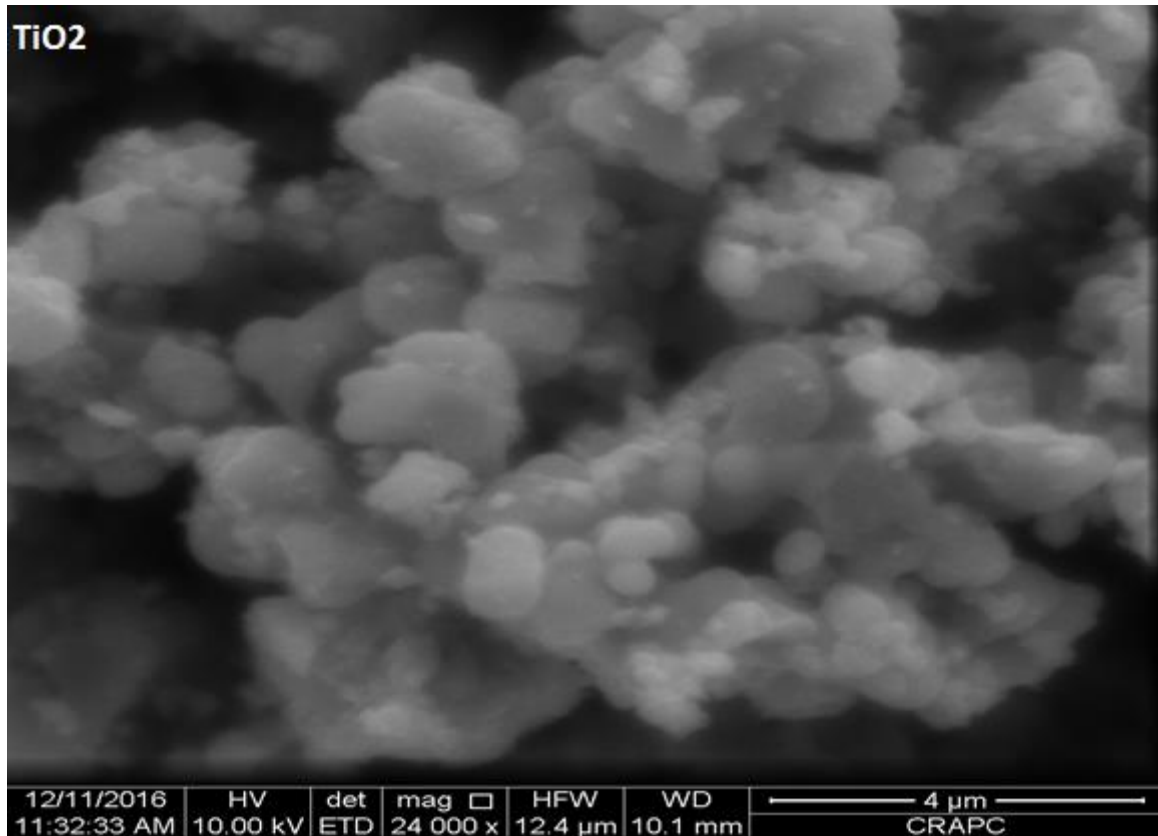
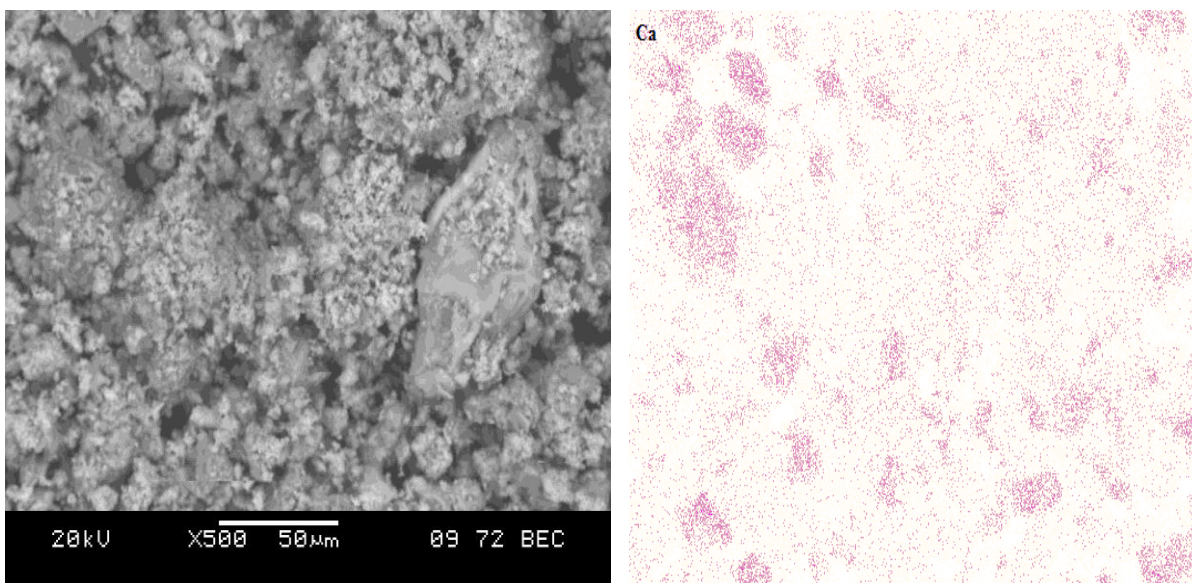


Figure III-4 photographie MEB des différents matériaux catalyseurs élaborés

III.7 Cartographie des éléments chimiques par EDX

La cartographie des éléments chimiques composant le CAL30 est présentée sur la (Fig. III-6). Comme observé, les atomes Al, Ca, Mg, Si, Ti et O sont répartis de manière homogène conformément aux résultats ci-dessus.



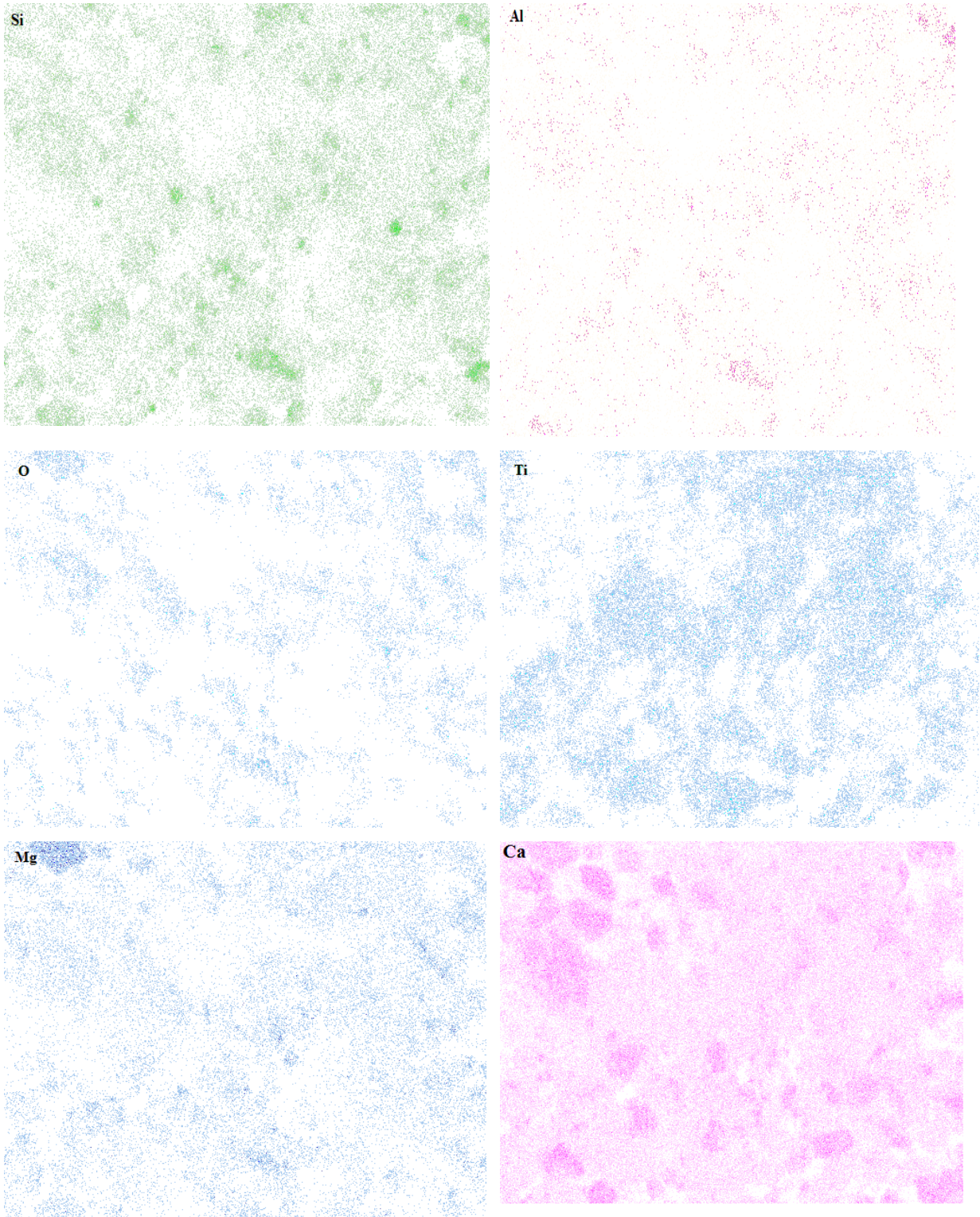


Figure III-5 Cartographie EDX des éléments chimiques composant le matériau CAL30 (Al, Ca, Mg, Si, Ti et O).

III.8 Analyse thermique (différentielle ATD et gravimétrie ATG) des matériaux

Les échantillons soumis à l'étude cinétique par ATD-ATG ont été pré-calcinés à 800 °C. Cette précalcination permet de mieux observer les transformations entre 5 et 1000 °C.

Les résultats des différentes analyses de l'ATG-DSC de l'ensemble des systèmes TiO₂, CAL et CAL-TiO₂ sont illustrées à la Fig. III-8. Les échantillons à base de CAL sont caractéristiques du matériau calcite (Hema et al., 2012).

Pour le matériau CAL et les matériaux CAL-TiO₂, la première perte de masse (entre 1 et 4%) est observée en dessous de 100 °C, est attribuée à l'élimination des molécules d'eau adsorbées. Au-delà de la température de 100 °C, on assiste à l'élimination des molécules d'eau interstitielle causant une diminution de la masse de l'échantillon. Cependant, les pertes de masse pour les échantillons à base de CAL est observée à des températures comprises entre 600 et 800 °C. Cela est probablement dû à la décomposition thermique de la calcite (CaCO₃) qui génère de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



La transformation cristallographique de la décomposition de la calcite biogénique après calcination montre que la calcite est stable jusqu'à 600 °C (Papoulis et al., 2013).

Au-delà de cette température, l'oxyde CaO se forme suite à la décomposition de CaCO₃ en CaO (Papoulis et al., 2013).

Enfin et à une température > 800 °C, la calcite est complètement décarbonisée et forme du CaO et du CO₂ en parfait accord avec nos résultats précédents.

Pour les matériaux à base de CAL-TiO₂ et lorsque les surfaces de calcite sont recouvertes par une couche de TiO₂, les résultats révèlent une stabilité thermique supérieure à celle du matériau brut CAL.

Les particules de TiO₂, quant à elles, elles sont montrées une plus grande stabilité thermique.

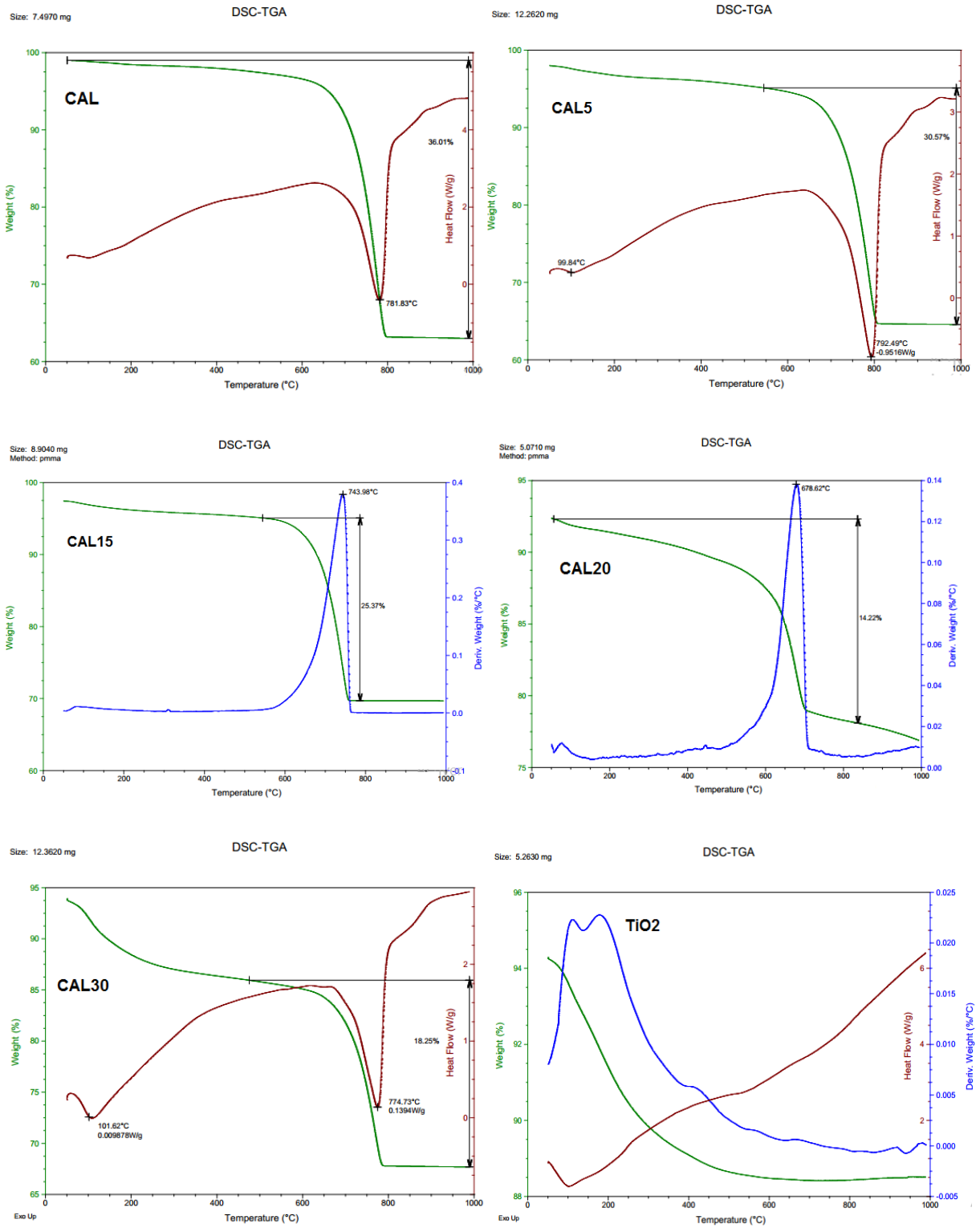


Figure III-6 Courbes DSC-ATG des différents matériaux élaborés

Conclusion

Le but de ce chapitre est la caractérisation des matériaux poreux TiO₂ et CAL-Ti qui sont élaborés à partir d'un matériau naturel hétérogène à faibles teneurs en Si/Al comme précurseur de base.

Les analyses chimiques et texturales ces matériaux ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Ce sont des matériaux argileux pauvres en Si/Al et riches en carbonates (calcite naturelle), avec une surface spécifique faible au départ.
- L'ajout de TiO₂ à différentes concentrations a amélioré leurs propriétés physicochimiques et les rendent plus performants par rapport surtout à leurs surfaces spécifiques qui passent de 26 m²/g à plus de 130 m²/g.
- L'étude de leurs propriétés structurales et texturales contribue à évaluer leurs capacités de rétention envers les polluants organiques et/ou leurs dégradations photochimiques.
- La modification de la surface du matériau de base associée à l'oxyde de titane pourrait lui offrir des propriétés d'adsorption et/ou de photodégradation supplémentaires.

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu, ces dernières années, beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination des micropolluants organiques (colorants, solvants, pesticides, organochlorés..., etc).

L'objectif de cette présente étude est donc de quantifier, de manière objective, le rendement d'élimination de deux polluants largement détectés dans les rejets aquacoles. Ce sont la tétracycline TC (molécule organique antibiotique) et l'ion ammonium NH_4^+ (polluant inorganique). Le traitement proposé repose sur l'utilisation de quelques matériaux naturels locaux à base de la calcite et de la palygorskite (disponible et à bon marché) modifiée avec du titane incorporé à différentes concentrations.

Dans ce contexte et pour mieux montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique dans les conditions opératoires étudiées, nous avons jugé utile de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation et à l'oxydation de ces deux polluants choisis (TC et NH_4^+). A cet effet, nous nous sommes focalisées initialement sur une étude préliminaire afin de vérifier, à la fois, la part de la photolyse directe et celle de l'adsorption.

Par la suite, nous nous sommes intéressées à déterminer les conditions optimales de dégradation de ces molécules en solution aqueuse. A ce niveau, les effets de certains paramètres en termes de concentration du catalyseur, concentration initiale en polluant, du pH de la solution et de la température ont été examinés. L'évaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire a été, elle aussi, examinée.

Enfin de ce chapitre, l'étude sera clôturée par l'évaluation de la toxicité des sous-produits éventuellement libérés lors de l'activité photocatalytique envers l'*Artémia Salina* choisie comme espèce modèle et existante souvent en milieu aquacole et aquatique.

La forte concentration initiale de TC ($C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$) est nettement supérieure à celle rencontrée dans l'environnement qui est de l'ordre du ng.L^{-1} (Mompelat, Le Bot, & Thomas, 2009; Ternes, 2001). Elle est choisie afin de pouvoir détecter et analyser les intermédiaires réactionnels (Maroga Mboula, 2012). Un traitement par photolyse est également appliqué à la TC et les ions NH_4^+ pour évaluer sa part dans le procédé de traitement photocatalytique.

*Etude de la dégradation photocatalytique de la
tétracycline TC
Par les matériaux élaborés*



IV. Etude de la dégradation photocatalytique de la TC

IV.1 Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs élaborés

L'adsorption sur la surface des catalyseurs est un processus aussi important que le processus d'oxydation. En effet, l'adsorption du polluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation. Elle est très importante pour le déroulement de la réaction de photodégradation. La première partie de ce travail se focalise sur les études préliminaires de l'adsorption de la tétracycline (TC) sur tous les catalyseurs élaborés CAL, CAL-TiO₂ et TiO₂, dans le but, d'une part, de caractériser les capacités d'adsorption et les états d'équilibre entre le polluant organique en solution et le solide et, d'autre part, afin d'évaluer les cinétiques de déplacement de ces équilibres.

Dans la deuxième partie, ce processus d'adsorption sera complété par l'étude de la photodégradation de la TC sur le catalyseur ayant le meilleur rendement photocatalytique.

IV.1.1 Adsorption de la TC (en obscurité)

L'étude est réalisée en premier lieu dans l'obscurité. Elle consiste à préparer plusieurs suspensions (TC/catalyseur) sous agitation pendant 1h. Ce temps est jugé largement suffisant pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption.

IV.1.2 Photolyse directe (en absence du catalyseur)

Dont le but de vérifier le comportement du polluant vis-à-vis des radiations UV, une étude de la photodégradation de la TC a été réalisée en absence du catalyseur (figure IV-1). Cette étude a été effectuée dans un réacteur en verre (un bécher) de capacité 250 mL contenant 200 mL de solution de 50 mg. L⁻¹ de TC à pH naturel de la solution et à température ambiante (T = 25°C). L'irradiation est assurée par une lampe UV (de marque Philips, de puissance 24 W).

Et le rendement d'élimination de la TC

$$R (\%) = 100 * (C_0 - C_t) / C_0 \quad (IV-1)$$

Où :

C₀ : concentration initiale de la TC (mg.L⁻¹)

C_t : concentration résiduelle de la TC en solution au temp t (mg. L⁻¹).

Les résultats de la photolyse directe de la TC en milieu aqueux montre une très faible élimination (<10%).

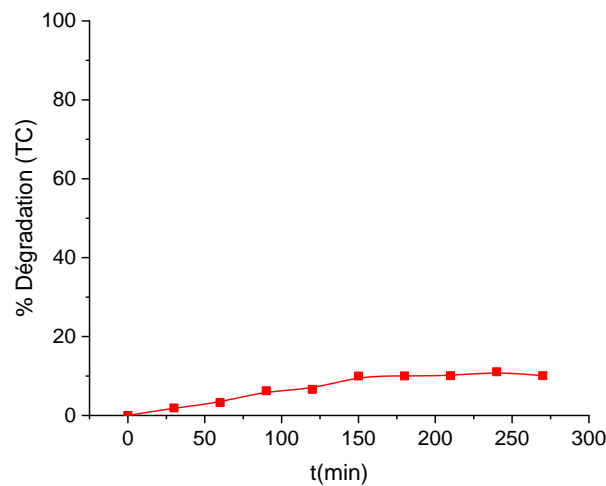


Figure IV-1 Cinétique de la photolyse directe de la TC

Il apparaît, à partir du graphe, que la TC présente un caractère récalcitrant vis-à-vis des irradiations UV. En effet, environ que 10% de TC est éliminée. Ce pourcentage est considéré comme très faible. Par conséquent, la contribution de la photolyse directe dans la dégradation de la TC est négligeable.

IV.1.3 Photocatalyse (en présence du catalyseur et des rayons UV)

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Une estimation de la part d'adsorption du polluant sur le catalyseur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique de photocatalyse du polluant.

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'action photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse.

Une fois le temps d'équilibre est atteint en obscurité (une heure de réaction TC/catalyseur), la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués et la concentration est ainsi déterminée en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde maximale d'absorption du polluant ($\lambda_{\max} = 358 \text{ nm}$).

La figure IV-2 présente l'évolution de la concentration résiduelle de la TC en présence des différents catalyseurs (photocatalyseur) et en leur absence (photolyse).

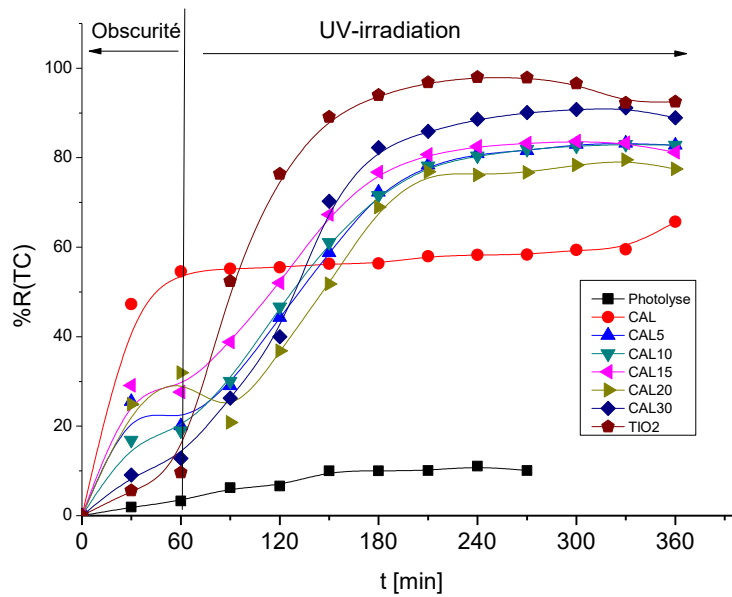


Figure IV-2 Cinétique d'élimination de la TC par les différents catalyseurs élaborés et par photolyse

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Une estimation de la part d'adsorption du polluant sur le catalyseur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique de photocatalyse du polluant.

En effet, l'échantillon CAL30 a permis d'éliminer 97 % de TC au bout de 5 h au moment où les échantillons CAL5, CAL10, CAL15, CAL20 et TiO₂ ont éliminé 88, 85, 92 et 98 % respectivement.

Si nous comparons ces taux d'élimination sous irradiation par rapport aux taux d'adsorption, nous constatons que l'adsorption fait partie d'une large fraction pour le taux d'élimination totale sous UV pour le cas de l'échantillon CAL5 (20 %) CAL10, (19 %) et CAL15 (27,6 %) et CAL20 (32%). Cependant, dans le cas de l'échantillon TiO₂ (10%) et le CAL30 (13%), nous enregistrons un taux très faible en adsorption indiquant par-là, une importante élimination par le procédé photocatalytique. Ceci pourrait indiquer que le rapport CAL/TiO₂ joue un rôle déterminant, à la fois, sur le pouvoir d'adsorption et sur l'action photocatalytique et par conséquent sur le rendement d'élimination totale.

En effet, la capacité d'adsorption augmente également avec la diminution de la concentration introduite dans le matériau de base. Ceci montre de façon claire que l'activité photocatalytique augmente lorsque le rapport du CAL-TiO₂ augmente (Djellabi, 2015).

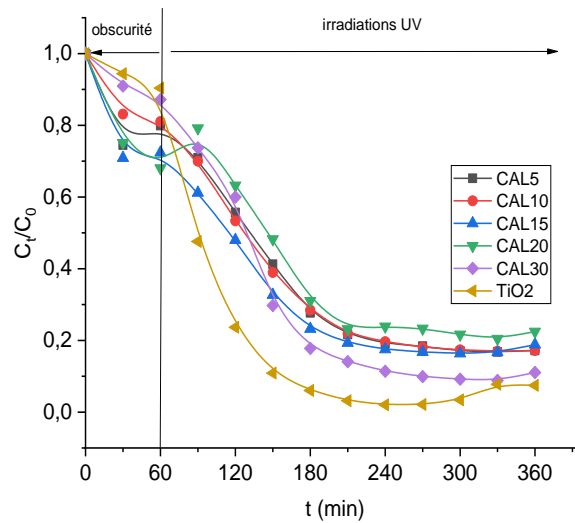


Figure IV-3 Cinétiques de dégradation photocatalytique de la TC sur les catalyseurs élaborés

En conclusion, nous pourrions dire que pour les matériaux CAL-TiO₂, l'efficacité de l'élimination de la TC augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO₂ incorporé dans le matériau de base (CAL). Ceci est probablement dû à la contribution du TiO₂ dans la production de plusieurs paires d'électron/trou en surface du matériau ce qui améliore l'efficacité énergétique est donc de dégradation photocatalytique du matériau (Ahmadi et al., 2017) d'une part. D'autre part, il pourrait être dû aux espèces actives produites pendant le processus de la photocatalyse en présence des radicaux OH*.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés antérieurement par ((Safari et al., 2014). Toutefois, à des rapports en masse plus élevés dans le CAL30 (30% Ti), les particules de TiO₂ vont occuper la surface du matériau de base menant à diminuer l'effet de l'adsorption et à augmenter l'efficacité de l'activité photocatalytique (Song et al., 2012).

Par ailleurs, l'oxyde de titane TiO₂ élaboré présente, à lui tout seul, le meilleur rendement de 98% après 4h d'irradiation UV seulement, confirmant ainsi, la grande efficacité de ce catalyseur dans le traitement et l'élimination de la TC.

Ces résultats (figure IV-4 ci-dessous) sont confirmés par les valeurs calculées des constantes de vitesses de dégradation photocatalytique de la TC.

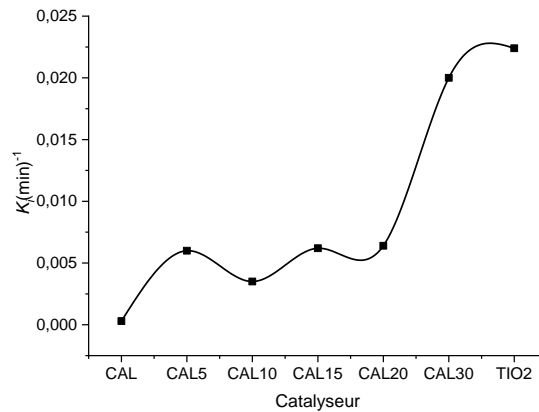


Figure IV-4 Constantes de vitesse calculées pour chaque matériau

La lecture des résultats obtenus pour les catalyseurs élaborés nous permet de conclure que le meilleur catalyseur pour l'élimination de la TC est bien le CAL30 après le TiO₂ pur.

Dans la suite de notre travail, nous avons choisi le CAL30 pour l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation de la TC. Car ce dernier présente le meilleur rendement d'élimination de la TC selon les résultats présents sur le graphe IV-4.

IV.2 Dégradation photocatalytique de la tétracycline TC sur CAL30

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique de la TC étudié en présence d'une suspension de poudre de CAL30 élaborés, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation de la TC.

Les paramètres sont la masse du catalyseur CAL30, la concentration initiale en polluant à dégrader (la TC), le pH initial de la suspension et la nature des irradiations UV.

Une fois les conditions optimales sont déterminées, nous allons tester le rendement épuratoire du CAL30 en présence des rayonnements solaires.

IV.3 Etude des paramètres influençant la photodégradation de la TC par le CAL30

IV.3.1 Effet de la masse du CAL30

Pour déterminer la masse optimale nécessaire du photocatalyseur CAL30 pour la dégradation de la TC, nous avons procédé à la variation de cette masse, tout en gardant constants les autres paramètres opérationnels : le pH libre de la solution $5,59 \pm 0,25$; Température ambiante 25 ± 1 °C et concentration initiale de (50 mg. L^{-1}) .

Les concentrations des suspensions étudiées sont respectivement : 0,125, 0,25, 0,5, 1, 1,5 et 2g.L⁻¹ de solution. Les résultats de l'évolution du pourcentage d'élimination de la TC en fonction du temps $C_t = f(t)$ sont représentés par les courbes de la Figure IV-5 suivantes :

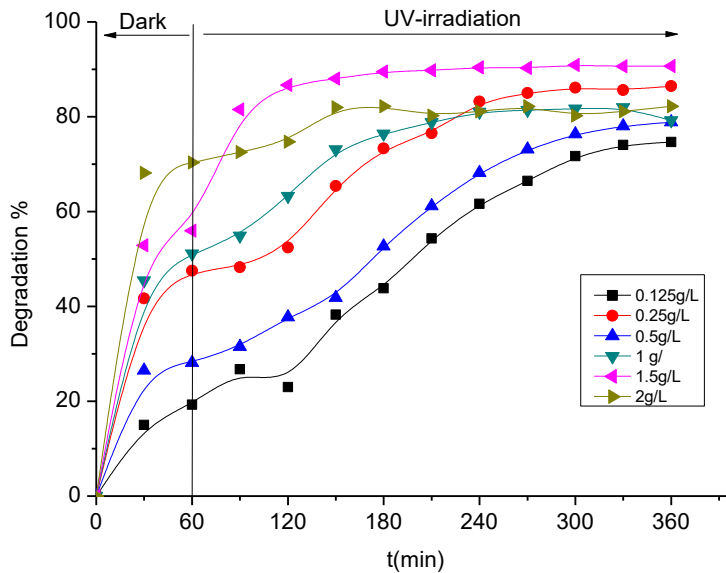


Figure IV-5 Effet de la masse du catalyseur CAL30 sur la photodégradation de la TC

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation de la TC augmente avec l'augmentation de la quantité de CAL30 mise en jeu entre 0,125 à 1,5 g.L⁻¹ (figureIV.6). Cependant, une baisse d'efficacité a été observée pour une masse de 2 g.L⁻¹ de catalyseur CAL30. L'augmentation de la masse du CAL30 a entraîné une augmentation des sites d'adsorption et des sites photocatalytiques du CAL30. g.L⁻¹

Le même résultat a été démontré par certains auteurs (Ahmadi et al., 2017; Safari et al., 2014).

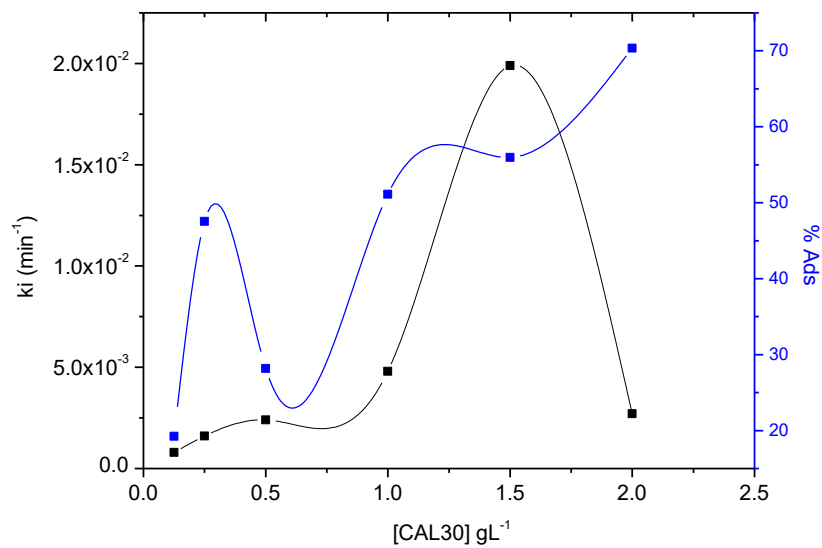


Figure IV-6 Taux d'adsorption et constantes de vitesse de disparition de la TC en fonction de la masse CAL30

Avec l'augmentation de la teneur en catalyseur (2g.L^{-1}), la turbidité augmente et entraîne donc une baisse de la diffusion de la lumière, ainsi qu'une agglomération de particules solides. Le meilleur taux de dégradation a été observé à $1,5\text{ g.L}^{-1}$ ($k = 2 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$) de CAL30.

Cependant, lorsque la masse CAL30 est supérieure à $1,5\text{ g.L}^{-1}$, l'effet d'écran devient important en raison de l'excès de particules qui masque certaines parties de la surface photosensible. Par conséquent, la pénétration profonde des photons baisse, ce qui diminue par conséquent la photo-activation de certaines particules de catalyseur (Nezamzadeh-Ejhieh & Shirzadi, 2014). En effet, plus les photons sont masqués dans la solution, moins les particules de catalyseur sont activées, provoquant ainsi la production de radicaux hydroxyles et de l'efficacité de la dégradation (Saadati, Keramati, & Ghazi, 2016).

Pour la suite de l'étude nous allons travailler avec la masse optimale déterminée dans cette partie $M(\text{CAL30}) = 1,5\text{g. L}^{-1}$.

IV.3.2 Effet de la concentration initiale de la TC

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de la TC en présence du catalyseur CAL30 a été réalisée en variant les concentrations initiales en TC de 10 à 100 mg. L^{-1} , dont les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV-7.

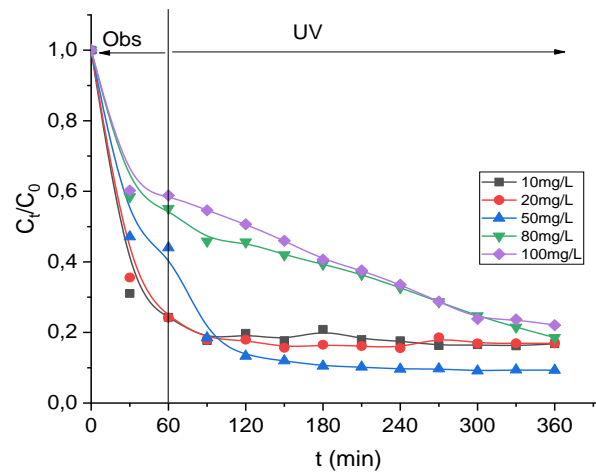


Figure IV-7 : Effet de la concentration initiale de la TC sur la dégradation de la TC

La figure (IV-7) représente la variation C_t/C_0 en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination de la TC augmente avec l'augmentation de $[TC]_i$ jusqu'à atteindre un maximum de 50 mg. L^{-1} , où le taux de dégradation est maximal avec une vitesse de dégradation maximale de $0,44 \text{ mg. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ voir figure (IV-8.b). À plus forte concentrations ($>50 \text{ mg.L}^{-1}$), nous remarquons que la cinétique de la dégradation diminue et donc la vitesse de dégradation se réduit en passant de $0,44 \text{ mg. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour $[TC]_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ à $0,141$ et $0,147 \text{ mg. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ lorsque la concentration augmente de 80 à 100 mg.L^{-1} .

Ce comportement peut être expliqué en premier lieu, par le fait qu'à forte concentration de la TC, l'action photocatalytique est ralentie et empêche donc une partie des UV de pénétrée en surface du catalyser (Djellabi, 2015).

En second lieu, Il est important de souligner que l'augmentation de la concentration en TC dans la solution, fait augmenter la probabilité d'interactions entre les molécules de TC et les espèces oxydantes (Saadati et al., 2016). Ce qui crée une compétition entre ces espèces chimiques.

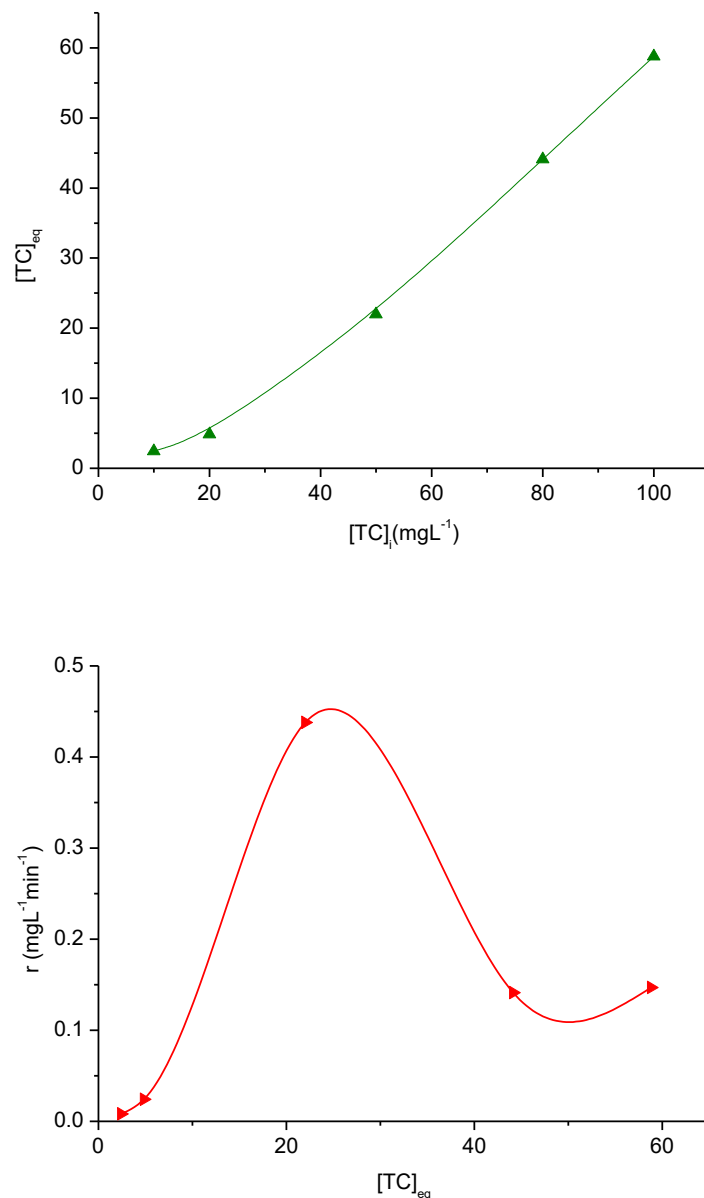


Figure IV-8 Cinétiques de dégradation de la tétracycline (TC) en fonction de la concentration initiale de la TC. [pH ~ 7, [CAL30] = 1,5 g.L⁻¹, [TC]_i = 50 mg. L⁻¹ et lampe UV: 24W]

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en TC favorise l'adsorption à la surface du catalyseur, et améliore donc l'oxydation directe de la molécule de TC. Les molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la dégradation photocatalytique (Liu, Dong, Zuo, & Yu, 2009).

En revanche, un excès de concentration en TC diminue le taux de dégradation pour atteindre $(14,7 \times 10^{-2})$ mg. L⁻¹ min⁻¹ pour une concentration à l'équilibre de 41,18 mg. L⁻¹.

Il convient de noter que la concentration initiale de TC était de 100 mg. L⁻¹ et que l'adsorption dans ces conditions est la plus élevée. Ce résultat attendu pourrait s'expliquer par la saturation

des sites actifs d'adsorption de CAL30 lorsque la concentration initiale est plus importante par rapport à la masse appliquée où les sites seront dans l'incapacité de réduire toutes les molécules présentes en solution (Djellabi, 2015).

Ainsi, nous pouvons affirmer que l'efficacité d'élimination du TC diminue lorsque les concentrations initiales sont élevées. Dans cette plage de concentration, les molécules intermédiaires entrent en compétition avec la TC, ce qui explique le faible niveau de dégradation de la TC rendant la surface du photocatalyseur difficilement accessible (Nezamzadeh-Ejhieh & Shirzadi, 2014).

IV.3.3 Effet du pH de suspension

Le pH pour lequel la dégradation a lieu joue un rôle crucial dans l'efficacité photocatalytique (Saadati et al., 2016).

Le pH modifie les propriétés de surface du photocatalyseur et la structure chimique du polluant dans la suspension. Le pH ainsi influence la dégradation photocatalytique par la modification des propriétés d'adsorption et la disponibilité des radicaux OH• (Safari et al., 2014).

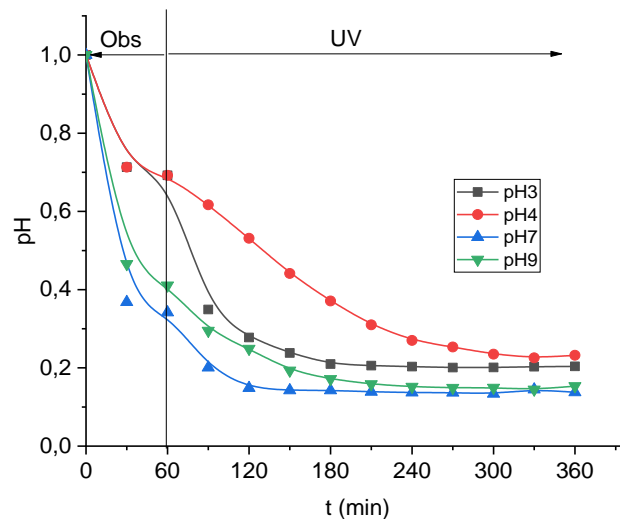


Figure IV-9 Effet du pH sur l'efficacité de la dégradation du TC [[CAL30] = 1,5 g.L-1 et [TC]_i = 50 mg. L⁻¹]

Il est à noter que le pH pour lequel la charge de surface du matériau élaboré est nulle est appelé pH_{Hzc} et sa valeur est d'environ 5,42 pour TiO₂, 12,5 pour CAL et 10,5 pour CAL30. Des études antérieures ont montré que le pH_{Hzc} de la calcite se situait dans la plage (8–10,9) (Durán-Álvarez et al., 2016).

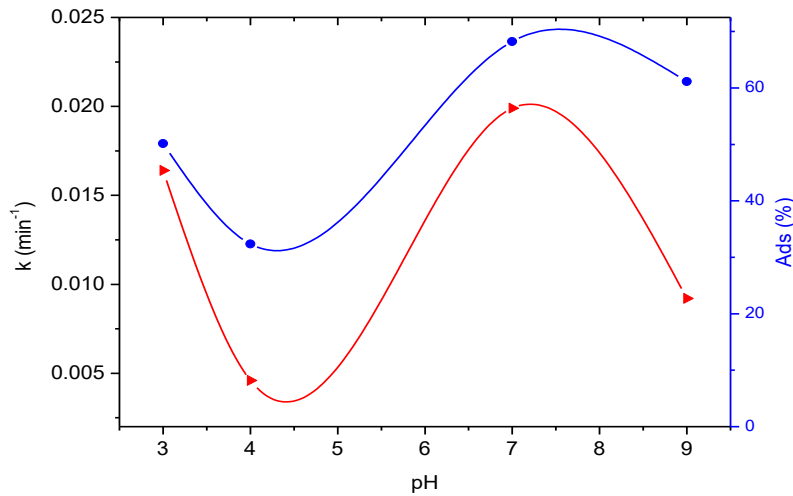


Figure IV-10 Evolution de la constante de vitesse de dégradation du TC en fonction du pH (conditions [CAL30] = 1,5 g. L⁻¹ et [TC] i = 50 mg.L⁻¹)

Les constantes de vitesse calculées augmentent proportionnellement avec l'augmentation du pH de la solution ce qui montre que la dégradation est favorable en milieu neutre ou basique. Ce résultat peut être expliqué par la modification de la charge de la surface de particules du CAL30 qui dépend du pH de la solution.

Par conséquent, l'introduction de TiO₂ sur la matière première a baissé le pH de 12,5 à 10,5. En général à pH ~ pHPzc, la surface du matériau est chargée positivement, tandis que pour pH > pHPzc, la surface est chargée négativement. Les résultats expérimentaux ont montré que l'efficacité de la dégradation est significativement améliorée à pH neutre (~7), tandis que l'efficacité la plus faible est obtenue à pH ~ 4. Ceci est dû à la charge de la surface de CAL30 dont le pHPzc = 10,5.

Aux pH supérieurs à pHPzc, la surface du photocatalyseur a une charge négative due à la présence des groupements Ti-O conduisant à une augmentation de l'adsorption de la TC par attraction. Tandis que, à pH inférieur à pHPzc, la surface du TiO₂ devient plus positive par la présence des groupements TiOH⁺ ce qui entraîne une répulsion entre les molécules de la TC et la surface du CAL30.

De plus, la présence de groupements OH en milieu basique favorise la formation des radicaux hydroxyles par la réaction directe (eq (VI-1)) avec les trous positifs. En milieu basique une quantité des ions OH⁻, est produite, ce qui favorise une combinaison avec les trous h⁺ de la

bande de valence (BV) , cette relation engendre les radicaux hydroxyles, susceptibles de dégrader le contaminant organique (CHERRAK, 2018).



La présence de la silice dans la composition de base du CAL30 est bénéfique concernant l'activité photocatalytique et surtout avec des molécules cationiques selon (Thevenet, Guaitella, Herrmann, Rousseau, & Guillard, 2005).

IV.4 Elimination de la TC sous irradiation solaire

Après avoir déterminé toutes les conditions optimales des paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la TC, nous avons jugé utile de déterminer le taux de minéralisation de TC au cours du traitement photocatalytique de toutes les suspensions étudiées. Pour cela, nous avons commencé par quantifier le carbone organique total COT et la demande chimique en oxygène DCO dans les deux tests suivants.

- La première expérience a été effectuée sous irradiations de la lampe UV
- La deuxième effectuée sous irradiation solaire (voir figure IV-11)

La figure (IV-11) montre le dispositif utilisé dans les différentes opérations de photodégradation de TC sous rayonnement solaire.

Le traitement par photocatalyse de la solution contenant l'antibiotique TC donne lieu à une diminution graduelle de la [TC] du COT en fonction du temps d'irradiation. Sur la figure IV-11, il apparait, de façon claire que l'élimination par irradiation artificielle (lampe UV) est meilleure par rapport aux irradiations solaires. Ceci est confirmé par l'analyse de la DCO et du COT.

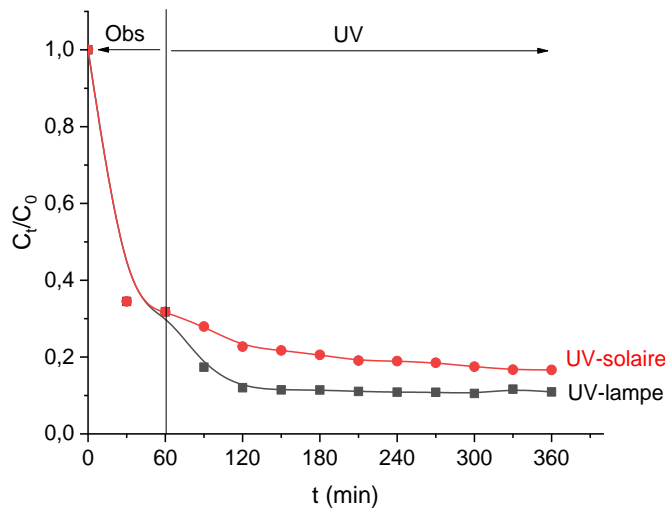


Figure IV-11 Courbes montrant l'évolution du rapport C/C_0 au cours des réactions de photodégradation ($M_{0\text{CAL30}} = 0.5\text{mg}$, $C_0 = 50\text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$)

Les résultats des mesures en COT (carbone organique total) sont exprimés sur le graphe ci-dessous figure (IV-12).

Il apparait, de façon claire que la minéralisation est plus rapide et commence dès les premières irradiations. Cette minéralisation qui correspond à l'oxydation de la TC ralentit et devient plus lente vers la fin. Le ralentissement de la vitesse de minéralisation et la perte d'efficacité de la minéralisation et de la dégradation des molécules cibles est attribué à la formation des sous-produits qui semblent rentrer en compétition avec la molécule mère TC.

Le suivi de la concentration en carbone organique contenu dans la solution en fonction du temps de traitement est le critère le plus pertinent pour mesurer l'état de pollution d'une eau. En effet, l'évolution de la concentration en TC n'est pas une donnée suffisante permettant d'affirmer que l'eau est totalement purifiée.

Comme toute molécule organique soumise à une irradiation en présence de catalyseur (comme le dioxyde de titane), celle-ci va subir différentes étapes de transformation conduisant à la formation d'une multitude de composés organiques. Ces derniers pouvant être aussi toxiques voire plus que le produit initial.

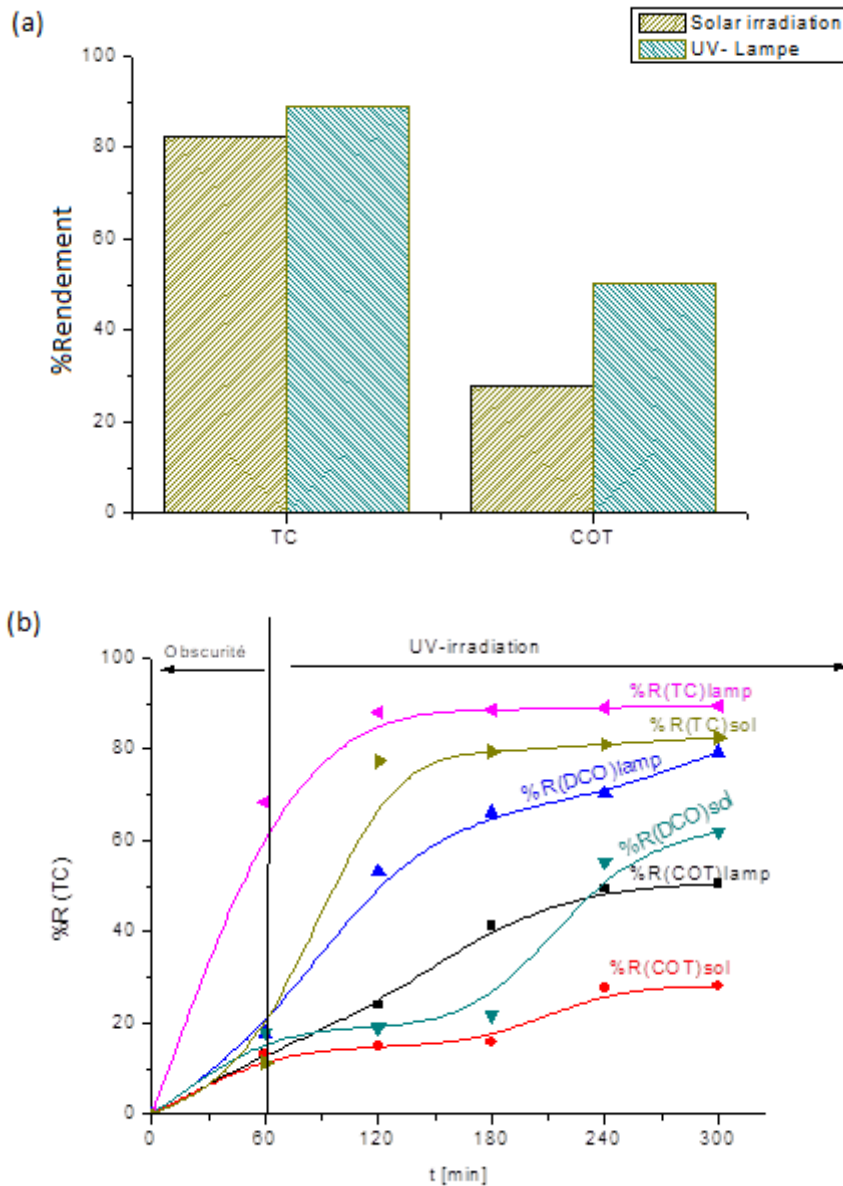


Figure IV-12 (a) Abattement du COT par les deux sources UV

(b) Variation temporelle de la minéralisation de la TC pendant la photodégradation en utilisant une lampe UV et rayonnements solaires.

En examinant les résultats du graphe IV-12b, on s'aperçoit que les résultats du TOC dans le cas de l'obscurité sont concordants avec ceux de l'analyse des concentrations résiduelles. C'est logique puisque dans cette partie nous avons une adsorption donc des molécules de TC qui se déplacent de la phase liquide vers la phase solide du précurseur CAL30.

Au-delà d'une heure d'irradiations UV, nous observons une diminution lente de l'abattement du COT au cours du temps d'irradiations. Ceci pour les deux procédés (en utilisant la lampe et par le biais des rayons solaires).

Nous remarquons aussi que la minéralisation est lente (seulement **44 %** du carbone organique de la solution de départ a été minéralisé après 5 heures d'irradiation par la lampe et environ 20% pour les rayons solaires). Ceci est l'un des points faibles de la photocatalyse hétérogène (Sun, Huang, & Li, 2017)

Néanmoins, ce point faible peut être fortement amélioré en rajoutant une autre technique à la fin du traitement en combinant par exemple l'adsorption et photocatalyse.

IV.5 Réutilisation du photocatalyseur étudié CAL30

La stabilité de CAL30 comme photocatalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après cinq cycles (Figure VI-13).

Le photocatalyseur présente une très bonne efficacité stabilité même après cinq utilisations. En effet, le taux de la photodégradation de la TC était de 90 % pour le 1^{er} cycle (après 5h de réaction), et qui passe à 43% pour le 5^{ème} cycle. Malgré cette diminution le matériau reste actif et efficace même après cinq utilisations.

Cette baisse est due en premier lieu à l'occupation des sites actifs du CAL30 par les molécules de la TC et ses dérivés. En second lieu, aux pertes en masse pendant les opérations de prélèvement, à la décantation lente des particules, à la filtration et du rinçage des suspensions récupérées pour les cycles étudiés. Il est à noter, que les particules de CAL30 sont très fines et leurs récupérations en totalité est difficile.

Enfin, la régénération du matériau catalyseur (après calcination à 480°C) après sa 5^{ème} utilisation a réactivé le matériau et l'efficacité a augmenté de nouveau à 87%.

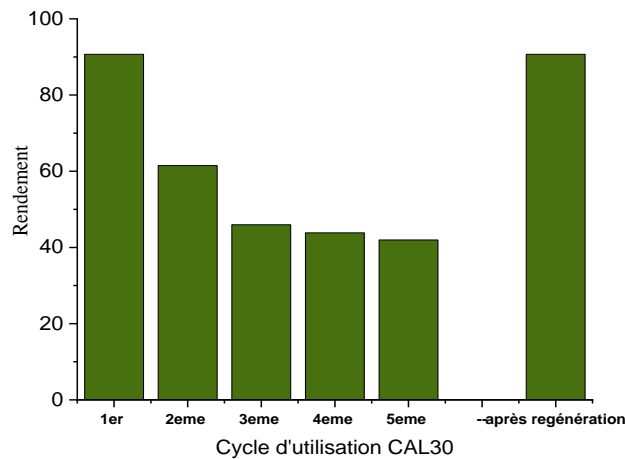


Figure IV-13 Histogramme de réutilisation et régénération du CAL30

IV.6 Application du traitement photocatalytique sur un rejet réel

Pour tester les performances de la dégradation photocatalytique de notre procédé (irradiation UV sur CAL30), nous nous sommes proposées d'effectuer un test sur un rejet réel issu de l'activité aquacole (élevage de poisson) du CNRDPA (Centre National de Recherche et de Développement de la Pêche et l'Aquaculture).

Le prélèvement a été réalisé au niveau des bassins d'élevage du CNRDPA le jeudi 17-08-2017 (Figure IV-14).

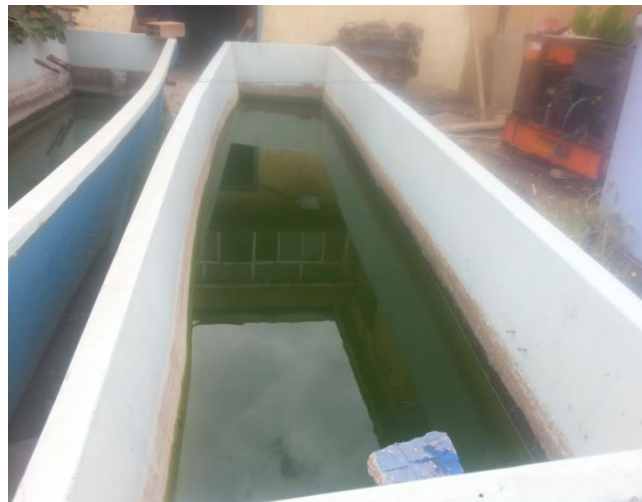


Figure IV-14 Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité)

La courbe de la Figure IV-15 traduit l'évolution de la concentration éliminée de la TC en fonction du temps. Ces résultats montrent clairement une diminution de la concentration de 50

mg/L (concentration initiale) jusqu'à 40 mg/L soit un taux de 80%, montrant par-là, une bonne efficacité du procédé même dans un milieu complexe.

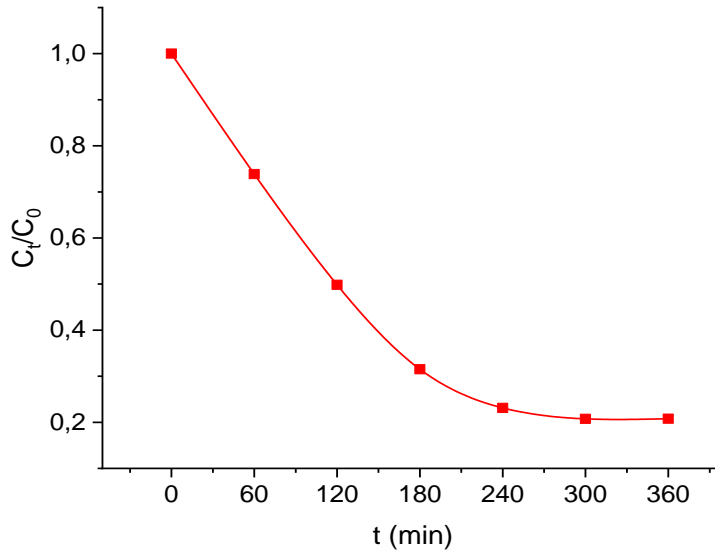


Figure IV-15 Cinétique de dégradation de la TC dans un rejet réel (Milieu complexe)

Le Tableau IV-1 ci-dessous résume les résultats de la caractérisation de l'échantillon prélevé avant et après traitement photocatalytique :

Tableau IV-1 Résultats de la caractérisation du rejet aquacole avant et après traitement

Rejet sans TC		Rejet sans TC	Rejet avec TC	Rejet après traitement (5h d'irradiation UV)
pH	-	7,51	7,83	8,40
T	(°C)	27,8	27,9	31,2
Salinité	(mg. L ⁻¹)	0,3	0,5	0,3
Conductivité	(μs/cm ²)	1070	1382	1113
O₂ dissous	(mg. L ⁻¹)	12,80	12,77	13,98
MES	(mg. L ⁻¹)	50	0	0
DCO	(mg. L ⁻¹)	22,2	90,3	26,2
TC	(mg. L ⁻¹)	0	50	10,31

Les données du Tableau IV-1 montrent également une forte diminution de la concentration de la TC, de la DCO et de la conductivité. En parallèle nous avons constaté une augmentation des valeurs du pH et de l'oxygène dissous qui est probablement dû aux réactions photocatalytiques qui se produisent pendant le processus du traitement.

IV.7 Etude de la toxicité des sous-produits de dégradation de TC par emploi de l'*Artemia Salina*

IV.7.1 Détermination de la toxicité létale CL50 (48h en utilisant l'*Artémia salina*)

IV.7.1.1 Domaine d'application :

Cette méthode est utilisée pour déterminer la toxicité dans les échantillons liquides telles que les eaux usées industrielles, les eaux municipales ou agricoles, les eaux de lixiviation, les lixiviats de résidus solides, les eaux réceptrices, les substances chimiques solubles dans l'eau ou toutes autres solutions susceptibles de contenir des substances toxiques (Barry, 2018).

IV.7.1.2 Principe et théorie :

Cet essai de toxicité (CL50 24h et CL50 48h) consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause 50 % de mortalité après 24 et 48 heures d'exposition dans un système statique et dans des conditions contrôlées.

La Figure IV-16 montre le montage d'éclosion qui a servi à préparer les nauplius (microorganismes vivants) utilisés dans les différents tests de toxicité. L'élevage se fait à partir de cystes homogènes (voir partie matériel et méthodes).

Après l'éclosion des nauplius, le bullage est stoppé et à l'aide d'une pipette Pasteur, dix (10) larves sont transférées dans chaque boîte de pétri contenant l'échantillon à tester.

Pour déterminer les CL50 de 24h et de 48h, une série de dilutions de l'échantillon ciblé est effectuée et le pourcentage de mortalité est déterminé pour chacune des concentrations après 24 puis 48 heures d'exposition (relation concentration-réponse) (Halmi, 2014)



Figure IV-16 Photo numérique montrant le montage d'éclosion et préparation des nauplius.

IV.7.1.3 Lecture des résultats :

Après 24 heures, le nombre de larves vivantes est déterminé par comptage dans chaque boîte. Par simple soustraction, nous obtenons le nombre de larves mortes qui est ensuite utilisé pour la détermination de la CL 50 sur *A. salina* (Toe, Benoit-Guyod, Seigle-Murandi, & Steiman, 2005). On refait la même chose après 48h. Un individu est considéré mort s'il reste immobile pendant 10 sec. Le pourcentage de mortalité a été calculé à partir du nombre total de larves mortes pour chaque concentration (Shaala, Zulkifli, Ismail, Azmai, & Mohamat-Yusuff, 2015). Comme indiqué dans la Figure IV-17, observation microscopique de l'Éclosion d'*A. Salina*.

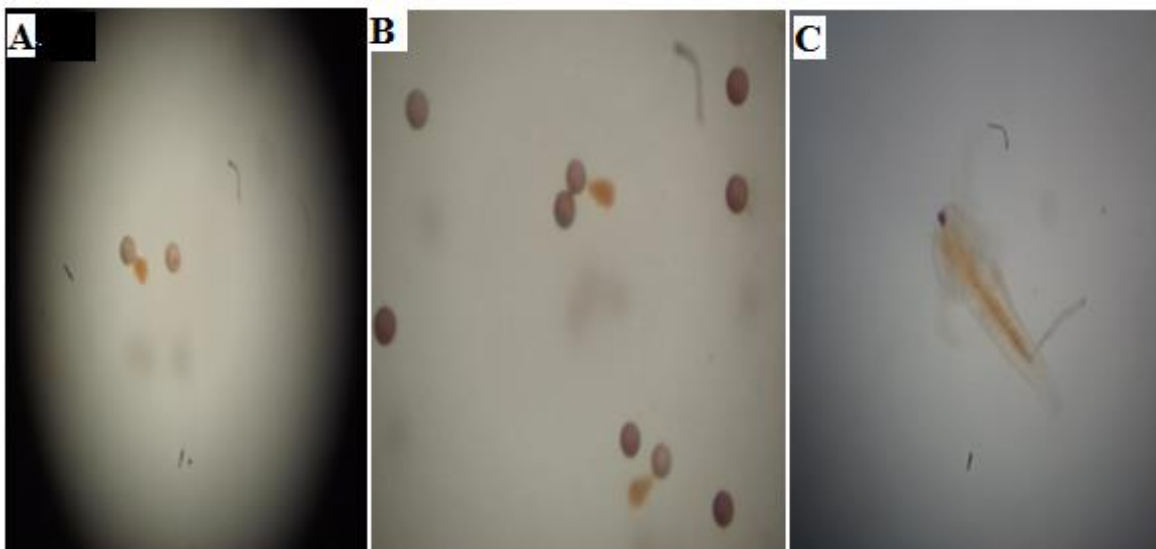


Figure IV-17 Photographie numérique montrant l'observation des larves sous la loupe microscopique de marque OPTIKA (A,B) éclosion des cystes (C) *A. Salina* juvénile

La figure IV-17 montre les étapes de l'éclosion de l'artémie après 24h d'incubation.

- (A) Les nauplius au stade d'éclatement
- (B) Les nauplius au stade d'éclosion
- (C) Les nauplius éclos âgées de 24h

IV.7.1.4 Calcul de taux de mortalité :

On rappelle que le test est considéré valide si le pourcentage de mortalité chez les témoins reste inférieur à 15%. Si la mortalité chez les témoins excède 20 %, le test est invalide et doit être recommencé (Halmi)2014)

La Concentration Létale 50% (CL50) reflétant la toxicité des produits est estimée de la manière suivante :

Tableau IV-2 pourcentage de mortalité enregistrée dans les échantillons témoins

ECH	Ci (mg.L ⁻¹)	Log Ci	%Mortalité 24h	%Mortalité 48h
EM	0	-	0	6,67
EM+ED	0	-	6,67	6,67

EM : eau de mer

EM+ED : eau de mer + eau distillée

Tableau IV-3 pourcentage de mortalité enregistrée dans les échantillons de TC traitée

ECH	Ci (mg.L ⁻¹)	Log Ci	%Mortalité 24h	%Mortalité 48h
Toxicité de la tétracycline à différentes concentrations				
C1	100	2,00	3,33	16,67
C2	200	2,30	13,33	20,00
C3	400	2,60	13,33	16,67
C4	800	2,90	16,67	16,67
C5	1000	3,00	10,00	30,00
C6	1500	3,17	13,33	36,66
C7	2000	3,30	43,33	63,33
C8	5000	3,69	100	100

Toxicité des échantillons traité avec irradiations de la lampe UV				
C1L	10,89	1,04	00	6,67
C3L	9,51	0,98	13,33	16,67
C5L	8,34	0,92	53,33	60,00
Toxicité des échantillons traité avec irradiations solaires				
C1S	8,52	0,93	20,00	23,33
C2S	8,22	0,91	23,33	30,00
C3S	7,92	0,90	6,67	6,67
C4S	8,15	0,91	6,67	6,67
C5S	7,79	0,89	6,67	10,00

Avec :

- C1L, C2L et C3L sont respectivement les échantillons de TC traité après (1, 2 et 3h) sous irradiations UV de la lampe.
- C1S, C2S, C3S, C4S, C5S sont respectivement les échantillons de TC traité après (1, 2 et 3h) sous irradiations solaires UV

Afin de déterminer la CL50 (24h) et la CL50 (48h) nous avons appliqué la méthode des probits sur les résultats obtenus en traçant les taux de mortalité enregistrés en fonction des logarithmes décimaux des concentrations testées.

Nous signalons que nous ne disposons pas de logiciel XLSTAT pour les faire. Nous avons utilisé l'origin.8 pour le tracé des courbes.

a) Taux de mortalité en 24h

Le graphe IV-18 représente le taux de mortalité en 24h, en fonction des logarithme décimales des concentrations en TC avant traitement.

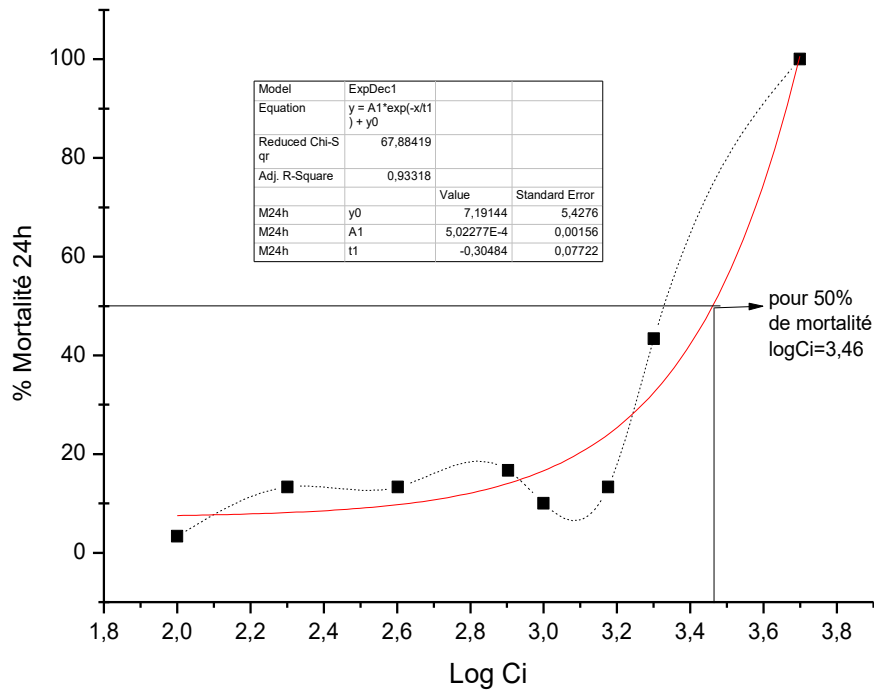


Figure IV-18 Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 24h

Pour 50% de mortalité, il faut déterminer la concentration qui tue 50 % de nauplii ainsi donc et selon le graphe, pour $Y=50\%$, nous avons $x= 3,46$ ce qui correspond au $\log C_{50}= 3,46$ et $C_{50}=10^{3,46}$

La concentration létale **C50 (24h)** est donc de l'ordre de **2,8 mg. L⁻¹**

b) Taux de mortalité en 48h

Le graphe IV-19 représente le taux de mortalité en 48h, en fonction des logarithme décimales des concentrations en TC avant traitement.

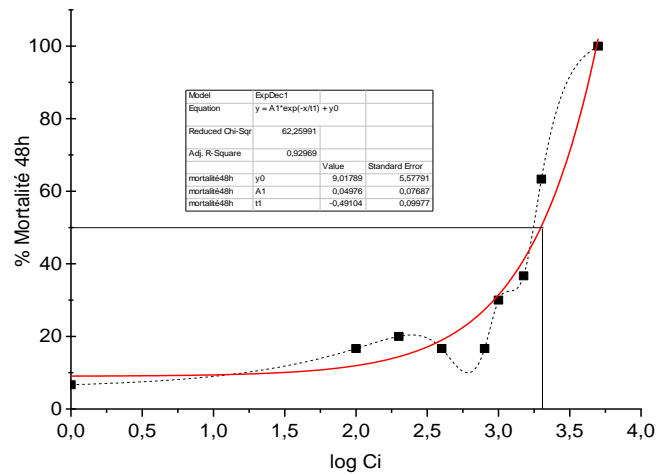


Figure IV-19 Pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 48h

Selon le graphe suivant : pour déterminer la CL50 on fixe $y=50\%$ ce qui lui correspond un $x = 3,30$ c'est-à-dire $\log C_{50} = 3,3$ d'où $C_{50} = 10^{3,3}$

La concentration létale C_{50} (48h) est donc de l'ordre de **1,9 mg. L⁻¹**

Ces courbes montrent globalement les phénomènes suivants :

- Les pourcentages de mortalité augmentent au fur et à mesure que la concentration augmente
- La mortalité augmente dans le même sens que la durée d'exposition
- A noter que la concentration qui tue 50% de nauplii en 48h est inférieure à celle de 24h

IV.7.1.5 Taux de mortalité des nauplii causé par les échantillons de TC traités (Sous-produits de dégradation de la TC)

a) Par lampe UV

Le graphe ci-dessous présente le pourcentage de mortalité enregistrée en fonction des échantillons des sous-produits de la TC traités par irradiations UV.

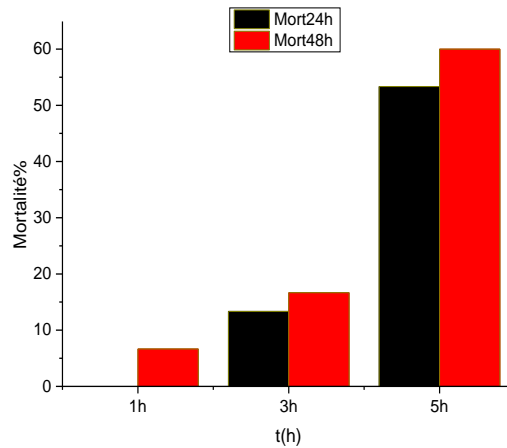


Figure IV-20 Histogramme montrant le taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité après 1h, 3h et 5h

On remarque que les échantillons qui sont resté 5h exposé à l'irradiation UV, ont enregistré le taux de mortalité le plus élevé. Un taux de mortalité qui dépasse les 50%. L'échantillon de 1h par contre n'a pas enregistré de cas de mortalité de 24h. contrairement à celui de 48h mais qui reste faible par rapport à celui de 5h.

b) Par rayonnement solaire

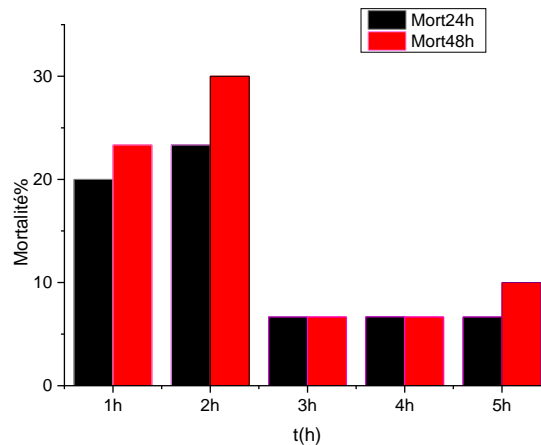


Figure IV-21 Histogramme montrant le taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité par irradiations solaires

Contrairement aux échantillons traités par la lampe UV, les échantillons qui sont resté 1 et 2h exposé aux irradiations UV-Solaire ont enregistré un taux de mortalité plus élevé (entre 20 et 30%) comparées à ceux de 3,4 et 5h (entre 7 et 10%). Ceci est probablement lié à la nature et à

la toxicité des molécules dégagée pendant la photodégradation dans les deux premières heures d'exposition. Au-delà de 2h d'exposition, le taux de mortalité est moindre et reste constant. Ceci est peut-être expliqué par la nature toxique des molécules libérées dans les deux premières heures, et qui sont par la suite dégradées et transformé en molécules moins toxique.

L'apparition ou la production de sous-produits de dégradation de la dégradation de la molécule mère TC augmentent avec l'augmentation du temps d'irradiation UV. Le taux de mortalité est, quant à lui, causé par l'augmentation de la concentration du CO₂ toxique généré en solution lors de la minéralisation totale de la tétracycline (figure IV-22).

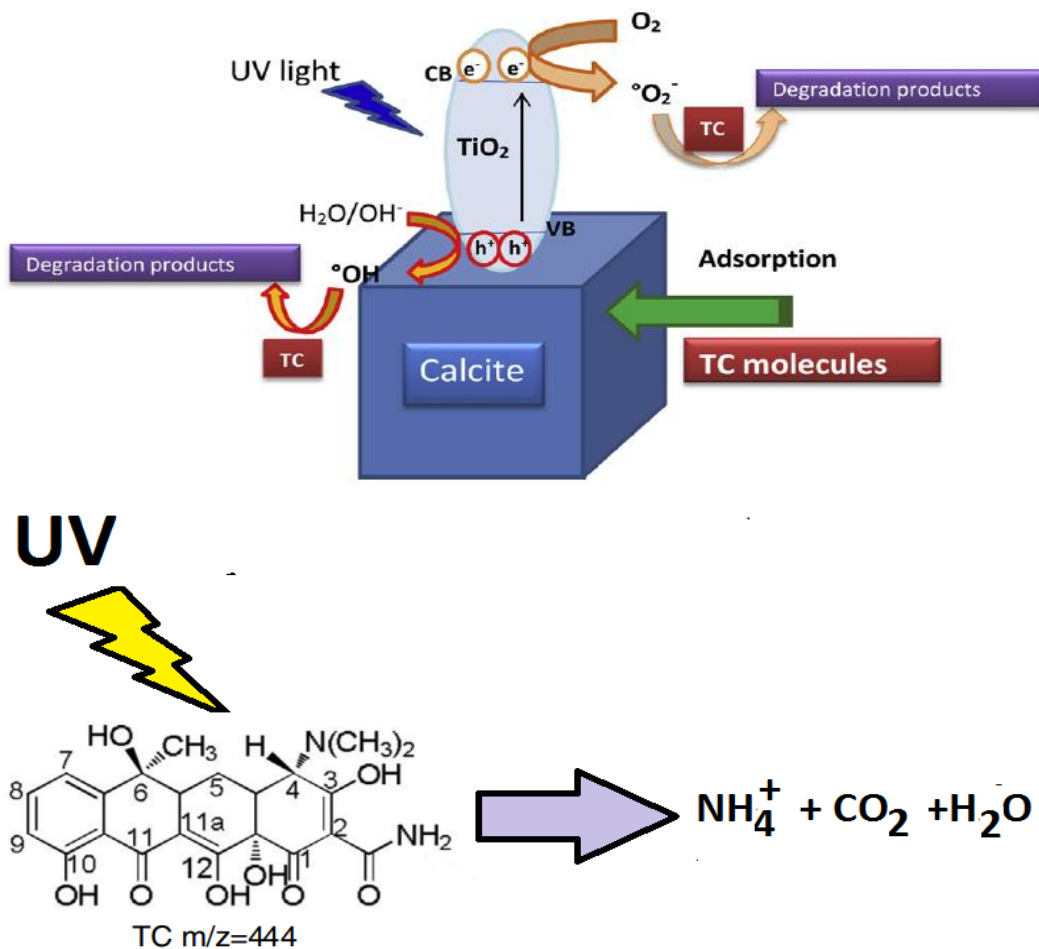


Figure IV-22 Mécanisme de dégradation photocatalytique de la tétracycline par UV



*Etude de l'élimination de l'ammonium aqueux
(NH_4^+) par photocatalyse*

Dans cette partie, nous proposons d'étudier la possibilité d'éliminer une molécule inorganique les ions NH_4^+ par photocatalyse. Ce chapitre propose donc une étude systématique permettant à la fois de :

- (i) Tester les performances photocatalytiques des matériaux élaborés pour l'élimination des ions ammonium en phase aqueuse
- (ii) Optimiser les conditions opératoires influençant l'élimination de cette pollution par le meilleur catalyseur élaboré.

Les différents essais ont été réalisés dans le même réacteur et en suivant le même protocole expérimental décrit dans les sections précédentes (II.4.1 et II.4.2).

V. Etude de l'oxydation photocatalytique des ions ammonium NH_4^+ Adsorption et photolyse des ions ammonium NH_4^+ en phase aqueuse

Dans un premier temps, nous avons d'abord étudié la possibilité d'oxyder les ions ammonium NH_4^+ en milieu aqueux par le TiO_2 élaboré. Au préalable, nous avons aussi confirmé que l'élimination des ions NH_4^+ dans l'eau peut être réalisée par adsorption en employant le CAL seul.

Pour évaluer l'effet des UV seul (sans catalyseur) sur l'élimination des NH_4^+ , nous avons aussi utilisé la photolyse dans l'élimination des ions NH_4^+ en milieu aqueux.

Les résultats correspondants obtenus sont présentés sur la figure V-1.

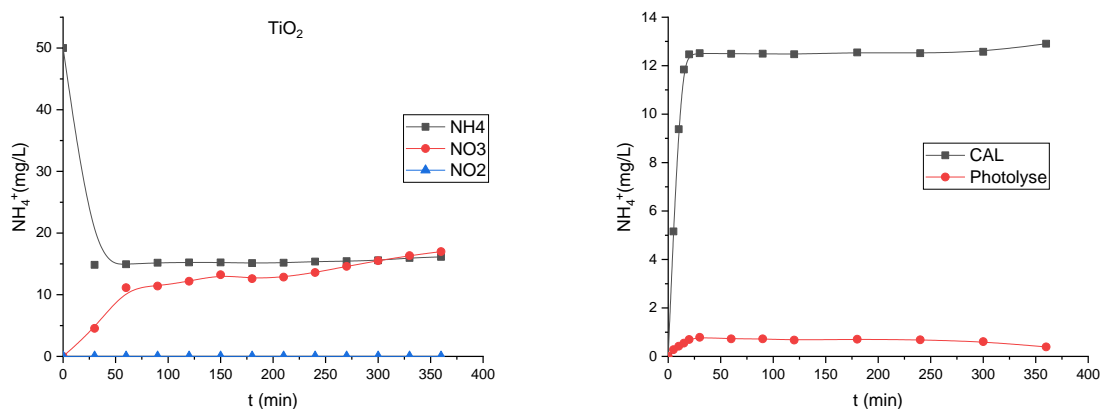


Figure V-123 Elimination des ions NH_4^+ en milieu aqueux par (a) Photocatalyse sur TiO_2 élaboré. (b) adsorption sur CAL et (c) photolyse. $[\text{NH}_4^+]_0 = 50 \text{mg.L}^{-1}$, $M(\text{TiO}_2) = 0,5 \text{g.L}^{-1}$

L'étude de l'adsorption des ions ammonium (NH_4^+) sur le support CAL a montré une cinétique rapide dans les premières minutes de la réaction suivi d'un équilibre réactionnel durant le reste de l'expérience.

Le taux d'élimination de l'ammonium aqueux par adsorption est de 24% dans les cinq premières minutes et qui augmente jusqu'à 63% à l'équilibre (1h d'adsorption).

Dans le cas de l'adsorption, l'ammoniaque ionique NH_4^+ ne subit aucune transformation. L'analyse des sous-produits d'oxydation photocatalytique des ions NH_4^+ qui sont respectivement les ions (NO_3^- et NO_2^-), a montré de très faibles teneurs de l'ordre de $\mu\text{g. L}^{-1}$. Ceci confirme que le matériau de base CAL ne manifeste donc, dans ces conditions, aucune activité photocatalytique.

Par ailleurs, l'étude de la photolyse (en présence des UV et absence de catalyseur) a montré un taux d'élimination de NH_4^+ très négligeable ($R(\text{NH}_4^+)_{\text{photolyse}} = 4\%$). Ce qui indique que la contribution du phénomène de la photolyse dans l'élimination des ions NH_4^+ est négligeable.

V.1 Etude de l'activité photocatalytique des ions ammonium par le TiO_2

Dans un premier temps, nous avons étudié la dégradation photocatalytique des ions NH_4^+ dans l'eau en employant le TiO_2 élaboré.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les résultats obtenus (figure IV-14) montrent les phénomènes suivants :

- Une diminution de la concentration initiale des ions NH_4^+ suivi d'une apparition des fortes concentrations des ions NO_3^- en solution.
- L'apparition des ions NO_3^- indique une activité photocatalytique qui sert à oxyder les ions NH_4^+ en présence des rayonnements UV et du catalyseur TiO_2 .
- Le taux d'élimination des ions NH_4^+ par TiO_2 atteint un taux de 70,3%.
- Les concentrations des nitrates produites augmentent avec l'augmentation du temps de réaction et atteint à la fin du processus une concentration de 16,34 mg. L⁻¹.

En s'appuyant sur ces résultats, nous pouvons ainsi procéder à l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux élaborés pour l'élimination de la pollution azoté (NH_4^+) en milieu aqueux.

V.2 Activité photocatalytique des matériaux élaborés

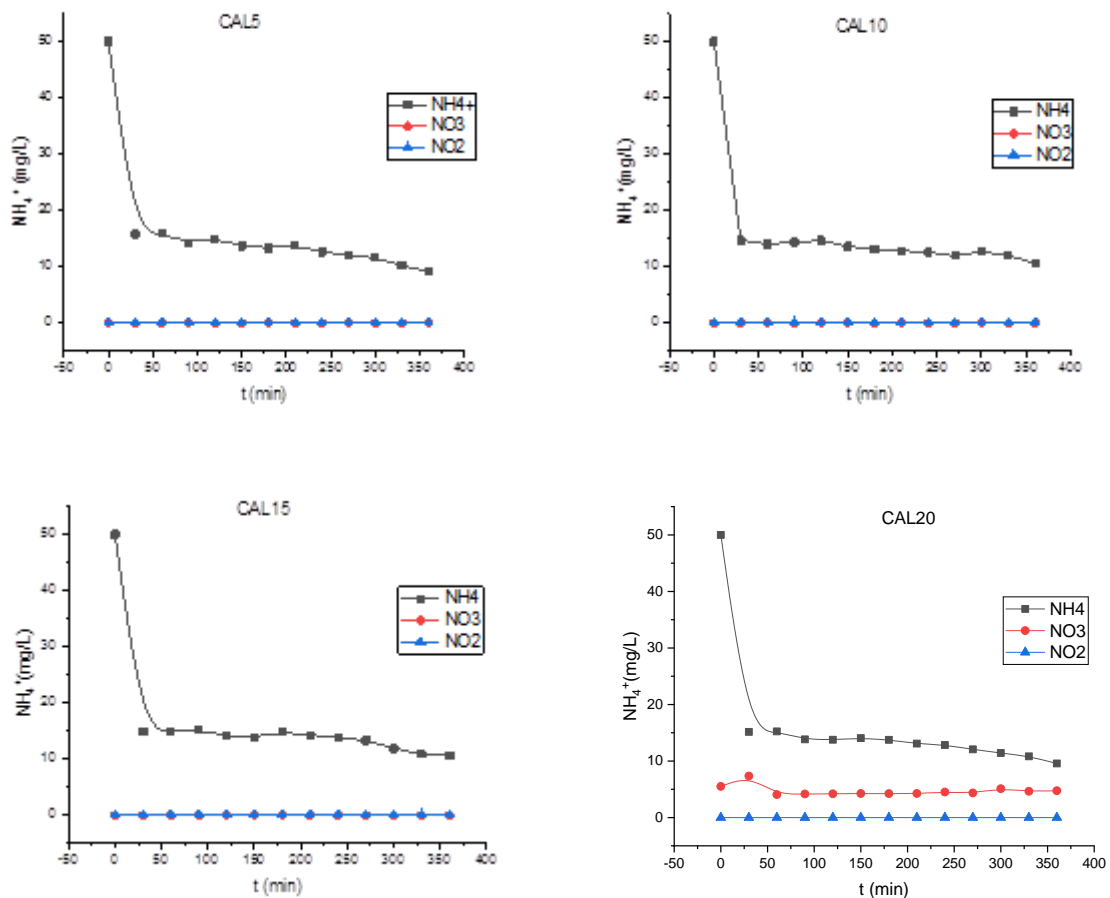
L'étude a été effectuée sur l'élimination des ions ammonium NH_4^+ par les catalyseurs élaborés TiO_2 pur et CAL-Ti dont les résultats correspondants sont présentés sur la figure V-2.

Les paramètres utilisés sont :

- Masse de catalyseur de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$,
- Concentration en $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$
- Température ambiante.

Pour tous les catalyseurs étudiés, nous avons observé une diminution de la concentration initiale des ions NH_4^+ durant le temps de réaction.

Par ailleurs, on peut déduire que le seul catalyseur après le TiO_2 pur, qui a causé une oxydation photocatalytique des ions NH_4^+ est bien le CAL20. Ceci est illustré par les fortes concentrations en nitrates (NO_3^-) libérés pendant le processus photocatalytique (voir figure V-2).



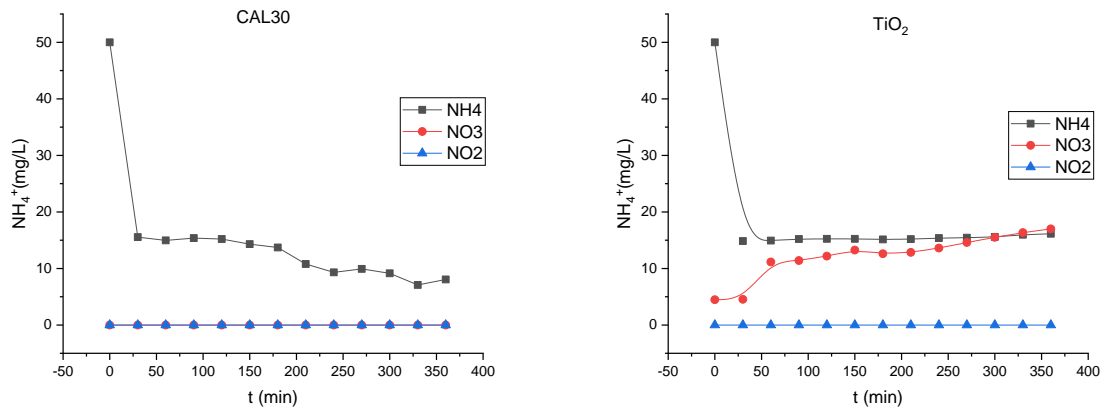


Figure V-2 Dégradation photocatalytique des ions ammonium (NH_4^+) par les différents matériaux élaborés

Pour les autres catalyseurs étudiés (CAL5, CAL10, CAL15 et CAL30), nous avons constaté une diminution importante de la concentration des ions NH_4^+ durant l'obscurité et sous irradiation UV, mais sans libération de molécules azotées oxydés (NO_2^- ou NO_3^-).

A ce stade, nous pouvons avancer les quelques conclusions suivantes :

- L'adsorption des ions NH_4^+ reste le phénomène prépondérant par rapport à la photocatalyse
- L'oxydation des NH_4^+ a eu lieu mais sans incidence devant le phénomène d'adsorption.
- Après 5h d'irradiations UV, les teneurs en nitrates sont négligeables quel que soit le catalyseur utilisé.

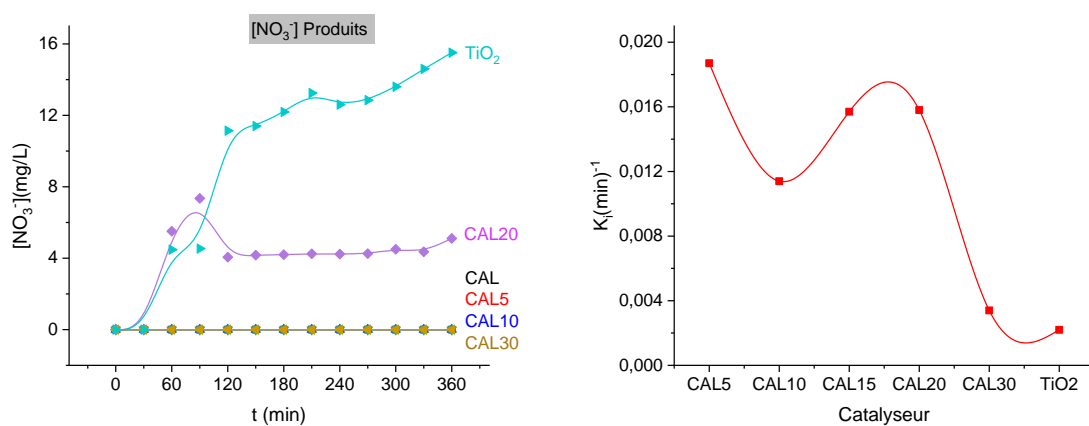


Figure V-3 (a) Quantité de NO_3^- libérés par chaque catalyseur testé (b) constante de vitesses d'oxydation de NH_4^+ en fonction du catalyseurs testé

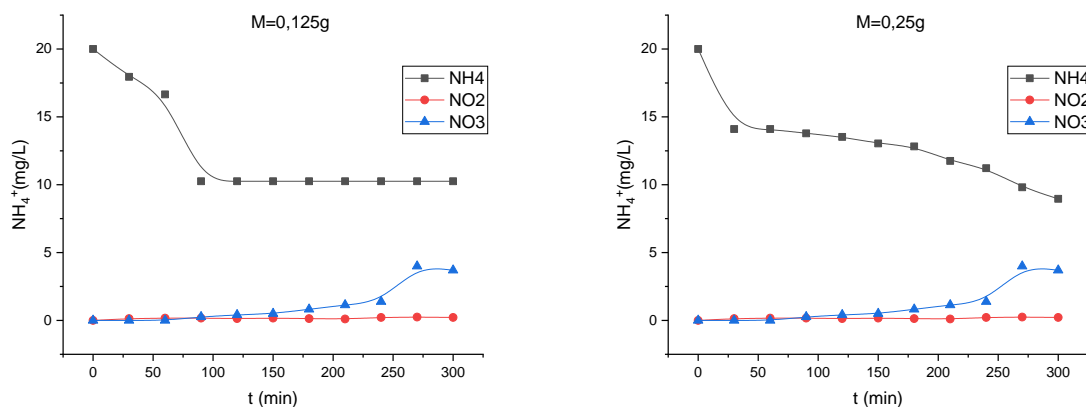
Comme le CAL20 a montré la meilleure élimination photocatalytique des ions ammonium NH_4^+ et le plus actif dans l'oxydation photocatalytique des NH_4^+ , il sera donc l'objet de la prochaine partie d'étude des paramètres expérimentaux influençant l'élimination photocatalytique de l'ammonium.

V.3 Influence de la masse du CAL20 sur l'élimination de NH_4^+

Les résultats obtenus présentés sur la figure (V-4) montrent clairement une augmentation du rendement d'élimination des ions NH_4^+ dans le même sens que l'augmentation de masse de CAL20.

A faibles concentrations en CAL20 (0,125 et 0,25) g.L^{-1} , nous constatons une augmentation dans le rendement d'élimination de NH_4^+ qui passe de 49% pour une masse de 0,125g à 55% pour 0,25g. Dans les deux cas, la conversion des NH_4^+ a eu lieu, mais demeure très faible vu les concentrations en $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ produites.

Par ailleurs, pour une masse de 0,5g. L^{-1} de CAL20, le rendement d'élimination de NH_4^+ sont améliorées et atteignent 93,8% à la fin de l'expérience (5h). La conversion de NH_4^+ est maximale pour cette masse, vu les fortes concentrations de NO_3^- libérés lors du traitement photocatalytique. Nous tenons à signaler que les nitrites NO_2^- ont été détectés aussi comme produits de conversion de NH_4^+ , mais avec une teneur très négligeable devant celle de NO_3^- . Des variations faibles ont été enregistrées entre 0,12 et 0,33 mg.L^{-1} pour les NO_2^- et de 2,3 à 6,5 mg.L^{-1} pour les NO_3^- .



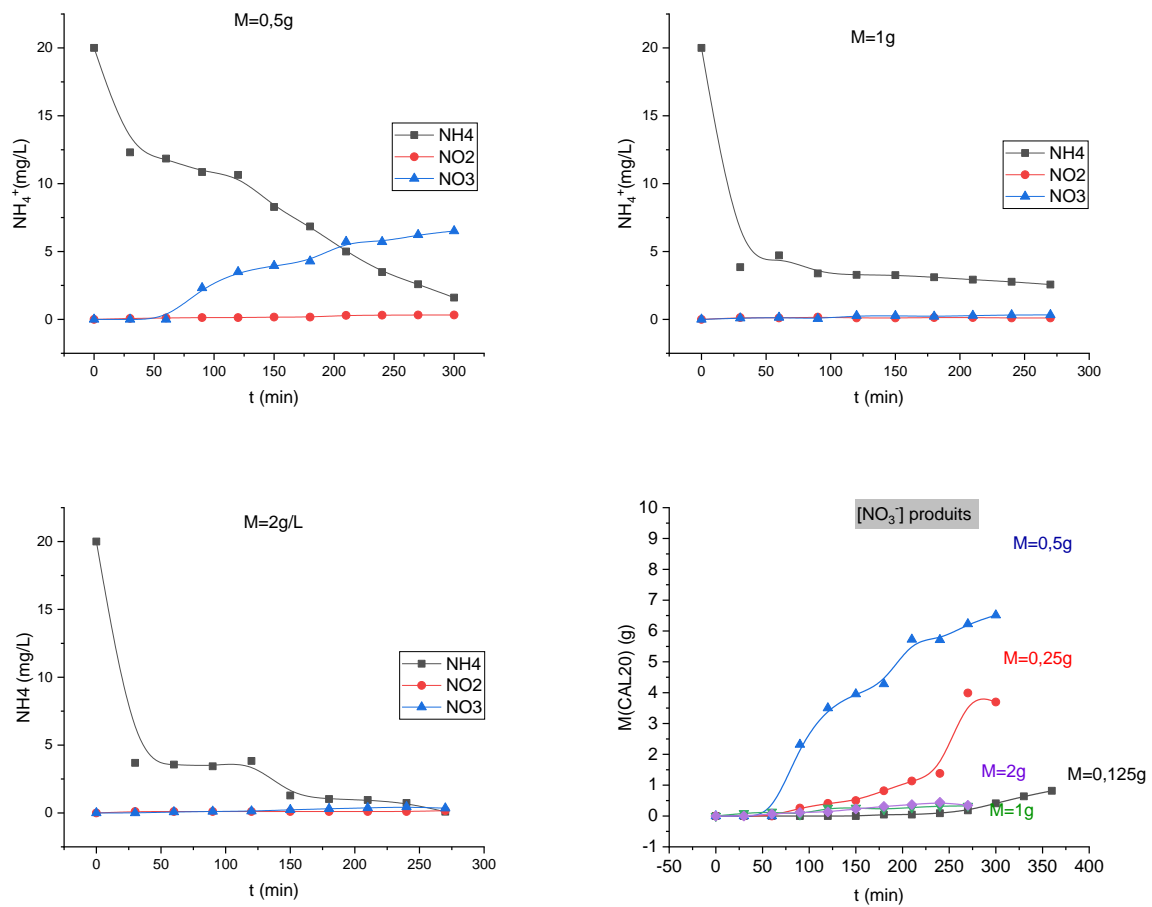


Figure V-4 Influence de la masse du catalyseur sur l'élimination du NH_4^+ aqueux avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}=7$

Pour des masses supérieures à $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (1 et $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), nous avons enregistré aussi une diminution de concentration en NH_4^+ durant le temps de réaction.

Les profils de concentration des nitrates et des nitrites sont similaires et de faibles teneurs. Ceci indique que l'oxydation et la conversion des NH_4^+ est extrêmement faible et par conséquent la disparition des NH_4^+ se fait par le biais du phénomène d'adsorption, plus performant que la photocatalyse.

La capacité de rétention de NH_4^+ par adsorption sur CAL20 augmente avec l'augmentation de la masse de ce dernier (1 et $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). L'ammoniaque, une fois fixé sur la surface de CAL20, ne subit que très peu de modifications puisque les nitrites et les nitrates sont pratiquement présents qu'à de très faibles concentrations ($0,1$ et $0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

V.3.1 Calcul des constantes de vitesses

Le calcul des constantes des vitesses est résumé dans la figure V-5 ci-dessous :

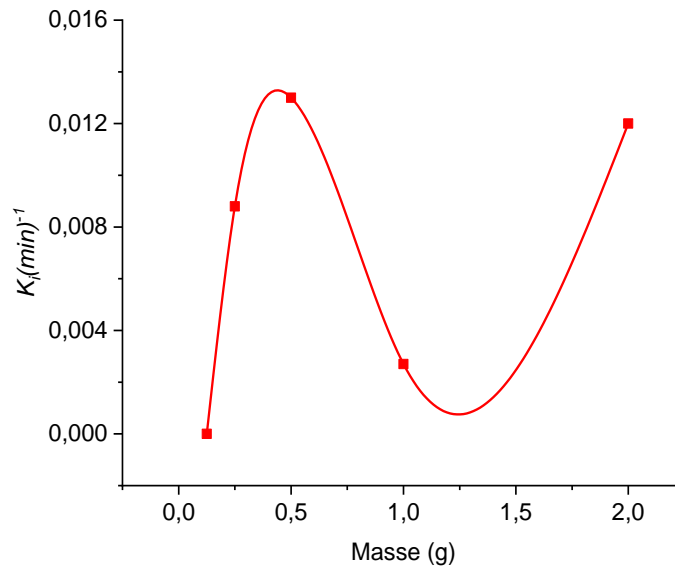


Figure V-5 Variation de la constante de vitesse d'oxydation photocatalytique du NH_4^+ en fonction de la masse de CAL20 mise en jeu

Les résultats de la figure (V-5) montrent que les constantes de vitesse d'élimination des NH_4^+ augmentent avec l'augmentation de la masse du catalyseur pour atteindre, par la suite, le maximum à une concentration de $0,5\text{g. L}^{-1}$.

Au-delà de cette concentration, l'efficacité de l'oxydation des ions NH_4^+ diminue à cause de l'excès en masse du catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons UV (Effet écran) et donc c'est plutôt le phénomène d'adsorption qui est majoritaire.

Dans le cas contraire ($M(\text{CAL20}) < 0,5\text{g. L}^{-1}$), la réaction photocatalytique devient plus lente à cause de l'excès de molécules de NH_4^+ et la quantité du catalyseur ne suffit pas pour l'éliminer complètement par oxydation. Le phénomène d'adsorption est aussi majoritaire.

V.4 Influence de la concentration initiale en NH_4^+

La figure (V-6) représente l'élimination de NH_4^+ en milieu aqueux par photocatalyse sur le CAL20. Nous avons utilisé une masse de catalyseur de $0,5\text{g. L}^{-1}$, à température ambiante en utilisant les concentrations de NH_4^+ 2, 10, 20, 50, 80 et 100mg. L^{-1} .

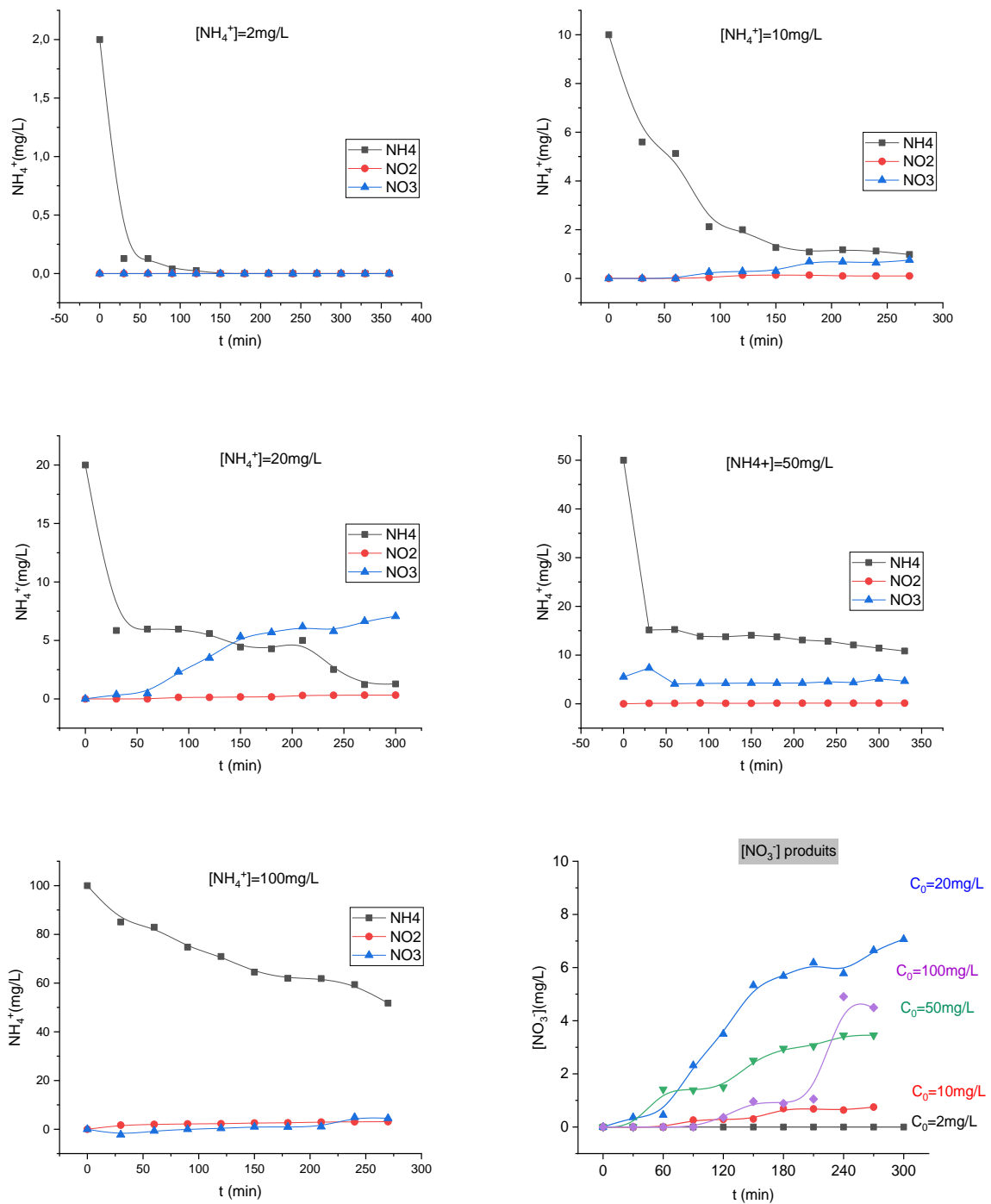


Figure V-624 Influence de la concentration initiale du NH_4^+ sur l'élimination des ions ammonium en milieu aqueux avec $\text{pH}=7$, $M(\text{CAL20}) = 0,5\text{g}$

Les profils de concentration de NH_4^+ obtenue montrent qu'au fur et à mesure que la concentration en NH_4^+ augmente, le rendement de son élimination augmente et la capacité d'adsorption est favorisée à forte concentrations de NH_4^+ . Ceci s'explique par le fait que les fortes concentrations d'ions ammonium créent des gradients de solutés supérieurs fournissant

les forces d'entraînement nécessaires pour amener les ions ammonium au niveau de sites actifs du matériau adsorbant (Kammoe & Brice, 2014; Zhao et al., 2010).

La phase d'obscurité (l'adsorption) a été suivie par la phase de la photocatalyse. Pendant ce processus, nous observons la disparition de molécules de NH_4^+ suivis de l'apparition des espèces chimiques d'azote oxydés qui sont les ($\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$) mais a des teneurs variables selon la masse de CAL20 mise en jeu.

Les nitrites (NO_2^-) formés apparaissent en faible concentration par rapport à celles des nitrates. Les nitrates, qui ne sont pas détectés initialement, apparaissent toutefois après un court temps de réaction et leur concentration ne cesse d'augmenter tout au long de l'expérience (accumulation). Après 6 heures de réaction, seuls les nitrates sont encore présents en phase liquide.

Au vu des profils de concentration des nitrites et des nitrates, il apparaît que la formation des nitrates est due à l'oxydation des nitrites et que les nitrites formés sont de formation transitoire.

V.4.1 Constantes de vitesse

Le graphe ci-dessous (figure V-7) montre la variation de la constante de vitesse d'oxydation des NH_4^+ en fonction de la concentration initiale en $[\text{NH}_4^+]$

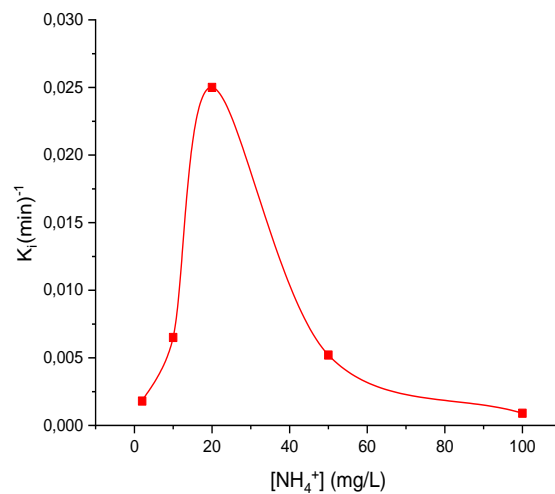


Figure V-7 Variation de la constante de vitesse d'oxydation photocatalytique du NH_4^+ en fonction de concentration initiale en NH_4^+ en jeu

L'examen de la courbe qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la vitesse initiale d'oxydation des NH_4^+ croît avec la concentration initiale jusqu'à une concentration de 20 mg. L^{-1} . Au-delà de cette concentration, la vitesse de réaction décroît.

La variation des constantes de vitesse peut être expliquée par le fait qu'au départ, l'adsorption des molécules est rapide par suite de la disponibilité de sites actifs. Mais le processus d'oxydation et de conversion des NH_4^+ reste faible jusqu'à l'arrivée de la concentration de 20 mg.L^{-1} , où la constante de vitesse est maximale.

Par la suite, à de très haut concentration (50 et 100 mg. L^{-1}), l'oxydation et la conversion des NH_4^+ ralentissent la constante de vitesse passe de $k_1 = 0,025 \text{ min}^{-1}$ Pour $\text{NH}_4^+ = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ à $k_3 = 9.10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg. L}^{-1}$.

La diminution du rendement à forte concentration est probablement due à la saturation des sites par le nombre élevé des particules de NH_4^+ piégées. En outre, les molécules de $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ libérés en solution freinent l'oxydation des NH_4^+ ce qui est probablement due à une compétition entre l'ammonium et ses dérivés pour s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur.

Il apparaît que plus la concentration en ammoniacque est élevée et plus la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniacque est grande (Lousteau, 2013).

V.5 Influence du pH de la solution sur l'élimination du NH_4^+

Pour évaluer l'influence du pH de la solution sur l'élimination des ions ammonium par le CAL20, des essais ont été réalisés à cinq valeurs (3 ; 4 ; 7 ; 9 et 10) de pH initial fixés par ajout soit de HCl (1N), soit de NaOH (0,5N) tout en gardant les concentrations, la température (20°C) et la vitesse d'agitation constantes.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (V-8).

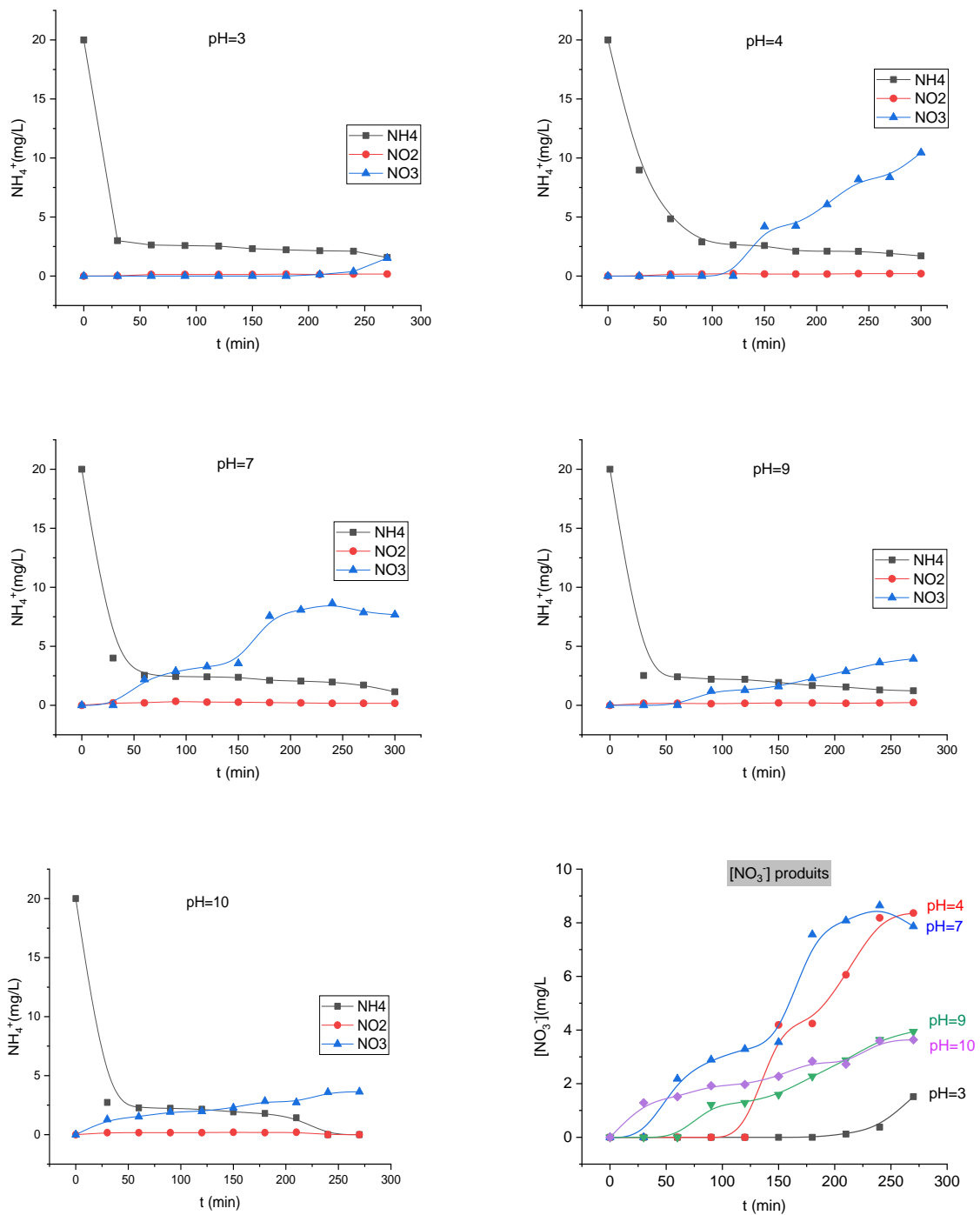


Figure V-8 Influence du pH sur l'élimination du NH_4^+ avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ et $M(\text{CAL20}) = 0,5 \text{ g}$

La figure (V-8) montre l'importance du pH sur les capacités et les cinétiques d'élimination de NH_4^+ sur le CAL20.

A pH=7, la conversion de NH_4^+ en NO_3^- est maximale par rapport aux autres pH. Par ailleurs, aux autres pH étudiés, nous observons de faible oxydation des NH_4^+ traduites par les faibles teneurs en ($\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$) mesurées en solution.

Ces résultats peuvent être interprétés, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur CAL20 (pH de point de charge nulle : $\text{pH}_{\text{pzc}}(\text{CAL20}) = 11$) et l'état d'ionisation du polluant étudié.

En milieu acide (pH=3 et 4), une charge positive est développée sur la surface du photocatalyseur CAL20, ce qui entraîne une répulsion électrostatique de la charge positive de CAL20 et des ions NH_4^+ .

A pH neutre (pH=7), une charge négative est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction avec les charges positives des NH_4^+ , ce qui entraîne une attraction électrostatique de la charge négative du CAL20 et la charge positive des NH_4^+ d'où l'adsorption forte de ces derniers sur la surface du photocatalyseur et le déclenchement ainsi du phénomène photocatalytique.

En milieu basique (pH=9 et 10), la surface du CAL20 est chargée négativement ce qui induit aussi une attraction entre la surface et les espèces chimiques en solution (NH_4^+). Ceci a donné une forte adsorption des NH_4^+ à travers la surface du CAL20. Mais ceci n'inclue pas une élimination photocatalytique importante et qui est prouvée par les faibles teneurs en $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ libérés en solution pendant la photocatalyse.

Ces résultats nous confirment, qu'en fonction de pH de la suspension, les forces attractives et répulsives coulombiennes sont complètement impliquées, dans le processus d'oxydation photocatalytique des ions NH_4^+ .

Le calcul des constantes cinétiques de vitesse de disparition de NH_4^+ est montré sur la figure ci-dessous.

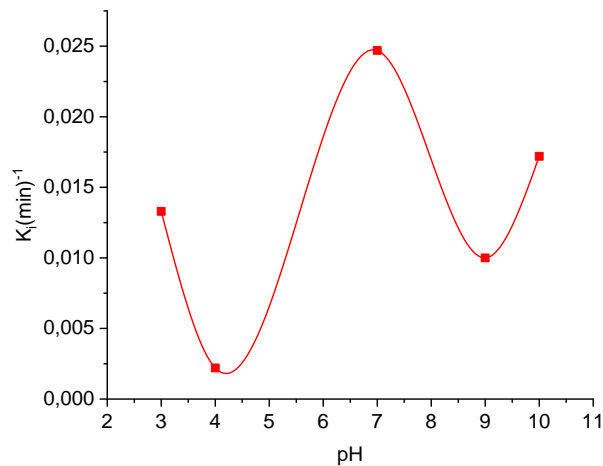


Figure V-9 Variation de la constante de vitesse en fonction du pH de la solution avec $[\text{NH}_4^+]_0 = 20 \text{mg. L}^{-1}$ et $M(\text{CAL20}) = 0,5 \text{g}$

Les résultats obtenus confirment qu'au $\text{pH} = 7$, la cinétique de disparition des ions NH_4^+ est très rapide et importante par rapport à celles d'autres valeurs de pH qui sont lentes (voir figure V-9). La vitesse d'oxydation de NH_4^+ est très faible à pH 3 et 4. Pour un pH initial de 7,5, l'oxydation photocatalytique de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a lieu mais demeure lente.

La conversion (NH_4^+) atteinte après cinq heures est d'environ 60 %, et l'on observe qu'à pH inférieur à 7, la vitesse de disparition de NH_4^+ devient faible.

Le pH est ainsi un paramètre ayant un effet important pour l'oxydation photocatalytique de NH_4^+ .

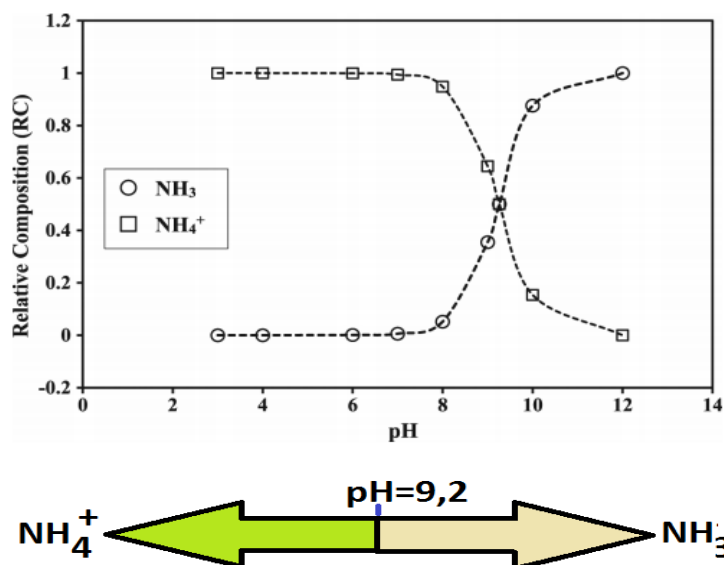


Figure V-10 Courbes de distribution du couple ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) en fonction du pH de la solution (Prajapati, 2014)

Il existe une relation très étroite entre la forme cationique NH_4^+ , peu toxique et la forme gazeuse dissoute particulaire NH_3 (Ammoniac) 100 fois plus toxique. Le pourcentage non dissocié (NH_3 , très toxique) est fonction de la température et du pH (voir figure V-10). Il peut être considéré comme négligeable au-dessous de $\text{pH}=7$, alarmant à partir de $\text{pH} 7,5$, particulièrement dangereux au-delà de $\text{pH} 8,5$

En effet, plus le pH initial est élevé plus l'avancement de la photooxydation de NH_4^+ sera élevé avant qu'elle ne s'arrête lorsque le pH devient trop bas. Le pH doit donc être maintenu neutre ($\text{pH}=7$).



Par ailleurs, ces résultats peuvent également confirmer, dans certaines conditions, qu'il existe un autre produit de la conversion des nitrites. Celui-ci ne peut se trouver qu'en phase gaz puisque l'azote total mesuré en phase liquide ne correspond pas à la somme des concentrations (ammonium + nitrates + nitrites).

(Lee, Cho, & Yoon, 2005) ont suggéré qu'une réaction de rétro-dismutation entre l'ion nitrite et l'ammonium pourrait mener à la formation de diazote gazeux ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Pour toutes les masses étudiées, les résultats obtenus montrent que l'ion ammonium NH_4^+ est donc systématiquement présent en quantité significativement supérieure aux nitrites. La réaction de rétro-dismutation est donc possible.

Si le pH de surface du catalyseur est basique alors il est très probable que ce soit la forme neutre NH_3 qui vienne s'adsorber et réagir (voir figure V-10).

Ainsi donc, pour un pH de surface du catalyseur neutre ou acide, la forme neutre NH_3 n'est plus la seule à venir s'adsorber et réagir (Lousteau, 2013). Il est connu d'après la bibliographie que l'oxydation de l'ammoniaque est plus rapide en milieu basique, c'est-à-dire lorsque l'ammoniaque se trouve sous sa forme moléculaire (Lee et al., 2005; Qin & Aika, 1998).

La présence des ions NH_4^+ en surface du catalyseur, moins réactifs que la forme neutre, aurait alors pour effet d'abaisser la vitesse d'oxydation de l'ammoniaque.

Ces résultats démontrent que la basicité de surface du catalyseur permet d'accélérer la réaction d'oxydation.

Enfin, (Lousteau, 2013) a démontré dans son étude de l'oxydation par voie humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs Pt/TiO₂, que les nitrites (NO_2^-) se forment exclusivement à pH basique.

Si le pH en surface du catalyseur est basique, il peut alors être envisagé que la formation des nitrites s'en trouvera favorisée. Il en résultera une production importante de nitrates (NO_3^-) puisque ces derniers sont issus de l'oxydation des nitrites. Ceci est donc en parfaite concordance avec les résultats de cette présente étude.

A pH fortement basique, la transformation des ions ammonium NH_4^+ en ammoniac NH_3 par réaction avec les ions hydroxydes présents à pH alcalin (pH~9,2) voir figure (IV-31) (Zhao et al., 2010)

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude consistait à élaborer des catalyseurs hybrides à base d'un matériau algérien naturel de nature argileuse riche en calcite (CAL) et modifié avec de l'oxyde de titane TiO_2 . Les résultats obtenus et les objectifs initialement fixés de la thèse sont jugés plus que satisfaisants.

L'étape de l'élaboration des catalyseurs, à base de CAL (calcite/palygorskite) et de l'isopropoxide de titane comme précurseur, a été réalisée par la méthode sol-gel, et suivie par une calcination à 480°C pendant 2 h. Les particules de TiO_2 ont été immobilisées avec succès en surface et à l'intérieur des pores des matériaux catalyseurs obtenus.

Six matériaux composites ont été élaborés avec succès : CAL5, CAL10, CAL15, CAL20, CAL30 et TiO_2 pur.

Les caractérisations (chimique, texturale et morphologique) des composites élaborés ont été utilisées pour observer l'évolution de leurs propriétés.

L'analyse par DRX a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le matériau de base CAL est composé majoritairement de carbonate sous forme de calcite ainsi que d'aluminosilicates sous forme de palygorskite,
- La haute cristallinité des catalyseurs élaborés.

Par ailleurs, les nanoparticules de TiO_2 pur élaborés existent sous forme anatase avec une surface spécifique élevée $S_p=130\text{ m}^2/\text{g}$. Ceci est valable aussi pour les CAL- TiO_2 .

La surface spécifique des matériaux élaborés CAL- TiO_2 augmente avec l'augmentation de la concentration du TiO_2 incorporé dans la matrice de base. Elle passe de $27\text{ m}^2/\text{g}$ dans le matériau de base à $116\text{ m}^2/\text{g}$ dans le CAL30.

En outre, l'analyse MEB / EDS et la cartographie indiquent que les particules de TiO_2 sont plus au moins uniformément dispersées sur la surface du matériau brut.

La concentration de TiO_2 trouvée par EDS et FRX est similaire à celle introduite initialement. Ces deux techniques aussi confirment la composition chimique du matériau brut et les concentrations du TiO_2 incorporé dans les catalyseurs élaborés.

L'analyse des catalyseurs élaborés par ATR a montré que ces derniers sont stables thermiquement jusqu'à la température appliquée pendant le processus d'élaboration (480°C).

L'analyse de l'infrarouge confirme les résultats déjà obtenus par la DRX et de l'EDX puisqu'elle montre la présence de la bande Si-O-Ti à environ 900 cm^{-1} dans les catalyseurs élaborés CAL- TiO_2 .

Les observations faites par MEB montrent que les particules de TiO₂ introduites forment une couche sur la surface et les pores du matériau brut, en fonction de la concentration du TiO₂ introduite.

Enfin, l'analyse ATG/DSC confirme la stabilité thermique de l'ensemble des matériaux élaborés déjà observée par la méthode ATR.

Les tests de la photodégradation de la tétracycline ont permis de dégager les conclusions suivantes ;

- Une bonne activité photocatalytique pour tous les catalyseurs élaborés mais avec une préférence pour le CAL30 qui a dégradé 97% de la TC à une concentration initiale de 50 mg/L et en milieu neutre (pH= 7).
- Le composite CAL20 possède la performance photocatalytique optimale pour l'oxydation des ions ammonium en milieu aqueux avec production majoritaire des nitrates NO₃⁻.

Les tests de toxicité réalisés sur les larves d'*Artémia salina* de premier âge en présence des différents échantillons élaborés révèlent l'existence d'une cinétique de mortalité pour les échantillons traités, aussi bien, par les irradiations solaires que par les irradiations UV de la lampe.

Les résultats correspondants montrent que la mortalité des larves commence dès la première heure d'incubation (24h) pour les échantillons traités par les irradiations solaires, contrairement aux échantillons traités par la lampe UV. Ceci peut être lié à la nature toxique des molécules libérées pendant le processus photocatalytique.

Les matériaux élaborés CAL30 et CAL20 pourraient trouver leur application, catalyseurs prometteurs, dans le traitement des rejets piscicoles chargés en molécules organiques réfractaires comme la tétracycline et les ions ammonium.

Les perspectives de ces travaux de thèse sont nombreuses et pourraient notamment s'orienter vers les thématiques suivantes:

- Etude de la dégradation photocatalytique d'autres molécules chimiques susceptibles d'être utilisées en élevage aquacole
- Analyse, quantification et identification par la chromatographie liquide couplé à la masse LC-MS des sous-produits de dégradation des molécules organiques traitées, et est en même temps pouvoir proposer des mécanismes réactionnels.

- Etude de la toxicité des sous-produits générés pendant les traitements photocatalytiques des rejets sur des poissons à différents âges (juvéniles et adultes).
- Calcul du coût de fonctionnement relatif à ce procédé (en pisciculture) en évaluant le coût énergétique et celui des produits et matériel utilisés.



Bibliographie

Références bibliographiques

- Ackefors, H., & Enell, M. (1990). Discharge of nutrients from Swedish fish farming to adjacent sea areas. *Ambio*, 28-35.
- Adjlane, N., Belkadi, K., Mecheri, N., Ridane, H., & Haddad, N. (2016). Etude de la sensibilité de la bactérie *Paenibacillus larvae*. agent causal de la loque américaine à l'antibiotique oxytétracycline Study of the susceptibility of bacteria *Paenibacillus larvae*. causative agent of American foulbrood at oxytetracycline antibiotic.
- Ahmadi, M., Ramezani Motlagh, H., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G., & Jorfi, S. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite. *J Environ Manage*, 186(Pt 1), 55-63. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.09.088
- Avisar, D., Lester, Y., & Ronen, D. (2009). Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the total environment*, 407(14), 4278-4282.
- Azimi, S., Rocher, V., Paffoni, C., Gonçalves, A., & Gousailles, M. (2010). Dynamique de la colonisation du massif filtrant d'une unité de dénitrification des eaux usées par biofiltration. *La Houille Blanche*(1), 76-82.
- Bachir, L. (2008). *Etude géologique, géochimique et minéralogique de l'indice d'attapulgite dans la région de Rhoufi (w. Batna)*. université badji mokhtar de annaba.
- Barnabé, G. (1976). Contribution a la connaissance de la biologie du loup, *Dicentrarchus labrax* (L.)(poisson Serranidae) de la région de Sete.
- Barry, K. (2018). Effets sous-létaux d'un mélange de contaminants d'intérêt émergent sur l'espèce modèle *Daphnia magna*.
- Beltran, F. J., Aguinaco, A., García-Araya, J. F., & Oropesa, A. (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Res*, 42(14), 3799-3808.
- Besse, J.-P. (2007). Pollution des eaux para les résidus médicamenteux: Le rejet des substances pharmaceutiques dans le milieu aquatique: présence, impact et gestion du risque. *Actualités Pharmaceutiques*(463), 10.
- Besse, J.-P. (2010). *Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur: évaluation de l'exposition et des effets pour les écosystèmes d'eau douce*. Université Paul Verlaine-Metz.
- Bessekhouad, Y., Chaoui, N., Trzpit, M., Ghazzal, N., Robert, D., & Weber, J. V. (2006). UV-vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors

- suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183(1-2), 218-224. doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.03.025
- Blancheton, J.-P., Bosc, P., Hussenot, J. M.-É., d'Orbcastel, E. R., & Romain, D. (2009). Tendances pour la pisciculture européenne de demain: cages au large, systèmes en eau recirculée et systèmes intégrés. *Cahiers Agricultures*, 18(2-3), 227-234 (221).
- Blancheton, J.-P., Dosdat, A., & Deslous Paoli, J.-M. (2004). minimisation des rejets biologiques issus d'élevages de poissons. *Dossiers de l'environnement de l'INRA*(26), 12.
- Blancheton, J., La Pomélie, C., & Vincent, M. (1996). Potential gains through new rearing technologies: culture in recirculation systems. *Handbook of Contributions and Short Communications*, 16-18.
- Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., & Balard, H. (2011). Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 392(1), 45-54.
- Bourdy, G., & Caporalino-Djian, C. (1994). Ethnobotanique à Vanuatu et substances naturelles nématocides: rapport final du programme "substances naturelles nématocides".
- Boxall, A. B., Fogg, L., Blackwell, P., Blackwell, P., Kay, P., Pemberton, E., & Croxford, A. (2004). Veterinary medicines in the environment *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 1-91): Springer.
- Bradley, W. (1940). The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 25(6), 405-410.
- Brunauer, S. (1938). S. Brunauer, PH Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
- Budzinski, H., & Togola, A. (2006). Présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique. *Environnement, Risques & Santé*, 5(4), 248-253.
- Burridge, L., Weis, J. S., Cabello, F., Pizarro, J., & Bostick, K. (2010). Chemical use in salmon aquaculture: a review of current practices and possible environmental effects. *Aquaculture*, 306(1-4), 7-23.
- Burridge, L. E., Hamilton, N., Waddy, S. L., Haya, K., Mercer, S. M., Greenhalgh, R., . . . Wislocki, P. G. (2004). Acute toxicity of emamectin benzoate (SLICE™) in fish feed to American lobster, *Homarus americanus*. *Aquaculture Research*, 35(8), 713-722.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.

- Chen, J. Y., Yang, C. Y., & Chen, P. Y. (2016). Synthesis of hierarchically porous structured CaCO₃ and TiO₂ replicas by sol-gel method using lotus root as template. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 67, 85-97. doi: 10.1016/j.msec.2016.04.092
- CHERRAK, R. (2018). *VALORISATION D'UN CATALYSEUR NANO COMPOSITE ET SON APPLICATION POUR LA DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES POLLUANTS ORGANIQUES*.
- Chopin, T., Buschmann, A. H., Halling, C., Troell, M., Kautsky, N., Neori, A., . . . Neefus, C. (2001). Integrating seaweeds into marine aquaculture systems: a key toward sustainability. *Journal of Phycology*, 37(6), 975-986.
- Chouti, W. K., Chitou, N. E., Kelome, N., Kpakko, B. B. H., Vlavonou, D. H., & Tossou, M. (2017). Caractérisation Physico-Chimique Et Étude De La Toxicité De La Lagune Côtière, De Togbin À GrandPopo (Sud-Ouest Bénin). *European Scientific Journal, ESJ*, 13(27).
- Chopra, I., & Roberts, M. (2001). Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65(2), 232–260. doi:10.1128/membr.65.2.232-260.2001
- Comeau, Y., Brisson, J., & Chazarenc, F. (2006). Traitement de boues piscicoles par marais artificiel et lit filtrant de déphosphatation. *Société de Recherche et Développement en Aquaculture Continentale (SORDAC): Montreal, QC, Canada*.
- Coves, D., Gasset, E., Lemarié, G., & Dutto, G. (1998). A simple way of avoiding feed wastage in European seabass, *Dicentrarchus labrax*, under self-feeding conditions. *Aquatic Living Resources*, 11(6), 395-401.
- d'Orbcastel, E. R., Blancheton, J.-P., Boujard, T., Aubin, J., Moutounet, Y., Przybyla, C., & Belaud, A. (2008). Comparison of two methods for evaluating waste of a flow through trout farm. *Aquaculture*, 274(1), 72-79.
- DERAFA Garmia., 2014. *Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas- Setif-1*.
- Daviaud, R., & Filliatre, C. (1987). *Introduction aux matériaux composites 1: Matrices organiques*: CNRS.
- Dědek, J. (1966). *Le carbonate de chaux*: Libr. Universitaire.
- DePaola, A., Flynn, P., McPhearson, R. M., & Levy, S. (1988). Phenotypic and genotypic characterization of tetracycline-and oxytetracycline-resistant *Aeromonas hydrophila* from cultured channel catfish (*Ictalurus punctatus*) and their environments. *Applied and environmental microbiology*, 54(7), 1861-1863.

- Díaz-Cruz, M. S., de Alda, M. J. L., & Barcelo, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 340-351.
- Dixon, B. (2001). The biology of antibiotic resistance. *WORLD AQUACULTURE-BATON ROUGE*, 32(4), 63-65.
- Djellabi, R. (2015). *Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels*. Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie,(4014).
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189, 203-212.
- Dognon, S. R., Douny, C., Salifou, C. F. A., Ahounou, G. S., Dognon, J., Sessou, P., . . . Scippo, M.-L. (2018). Qualité des antibiotiques vétérinaires utilisés en Afrique de l'Ouest et méthodes de détection de leurs résidus dans les denrées alimentaires. *Journal of Animal & Plant Sciences*, 36(2), 5858-5877.
- Dosdat, A., Servais, F., Metailler, R., Huelvan, C., & Desbruyeres, E. (1996). Comparison of nitrogenous losses in five teleost fish species. *Aquaculture*, 141(1-2), 107-127.
- Durán-Álvarez, A., Maldonado-Domínguez, M., González-Antonio, O., Durán-Valencia, C., Romero-Ávila, M., Barragán-Aroche, F., & López-Ramírez, S. n. (2016). Experimental–Theoretical Approach to the Adsorption Mechanisms for Anionic, Cationic, and Zwitterionic Surfactants at the Calcite–Water Interface. *Langmuir*, 32(11), 2608-2616.
- El Hamouri, B., Jellal, J., Outabiht, H., Nebri, B., Khallayoune, K., Benkerroum, A., . . . Firadi, R. (1995). The performance of a high-rate algal pond in the Moroccan climate. *Water Science and Technology*, 31(12), 67-74.
- Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2009). Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *J Hazard Mater*, 172(2-3), 1476-1481. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.015
- Feitosa-Felizzola, J., & Chiron, S. (2009). Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364(1-2), 50-57.
- Fernandez-Nieves, A., de las Nieves, F., & Richter, C. (1998). Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface *Trends in Colloid and Interface Science XII* (pp. 21-24): Springer.
- Garric, J., & Ferrari, B. (2005). Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique: que savons nous? *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 18(3), 307-330.

- Giguère, S. (2013). Lincosamides, pleuromutilins, and streptogramins. *Antimicrobial therapy in veterinary medicine*, 199-210.
- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M. L., Brix, R., López-Doval, J., & Barceló, D. (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ Int*, 36(2), 153-162.
- Grandcolas, M. (2009). *Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques*. Strasbourg.
- Gura, S., Tzanani, N., Hershkovitz, M., Barak, R., & Dagan, S. (2006). Fate of the chemical warfare agent VX in asphalt: A novel approach for the quantitation of VX in organic surfaces. *Arch Environ Contam Toxicol*, 51(1), 1-10.
- Habiba, B. (2014). Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite.
- Haguenoer, J., Rouban, A., Aurousseau, M., Bouhuon, C., Bourillet, F., Bourrinet, P., . . . Festy, B. (2008). Rapport de l'académie nationale de pharmacie: Médicaments et environnement". 105p.
- HALITIM, A., & ROBERT, M. (1987). L'analyse de la genèse de la Polygorskite dans les fortes accumulations calcaires en zone aride d'Algérie.
- Halmi, S. Etude botanique et phytochimique.
- Handy, R., & Poxton, M. (1993). Nitrogen pollution in mariculture: toxicity and excretion of nitrogenous compounds by marine fish. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 3(3), 205-241.
- Hema, M., Arasi, A. Y., Tamilselvi, P., & Anbarasan, R. (2012). Titania Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Technique. *Chemical Science Transactions*, 2(1), 239-245. doi: 10.7598/cst2013.344
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129.
- Herrmann, J.-M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1-4), 49-65.
- Iboukhoulef, H. (2014). *Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like (H₂ O₂/Cu)*. Université Mouloud Mammeri.

- Ifremer, 1987. Rapport. *Taitement de l'eau de mer en aquaculture*.
- Jaillet, C., Lézaud, F., & Marzin, C. (2003). La biofiltration: les principaux biofiltres brevetés en France. *Rapport ISIM Montpellier*, 29.
- Kammoe, B., & Brice, R. (2014). Élimination des ions ammonium de solutions aqueuses par la silice mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisée avec des groupements organiques acides.
- Kohn, N. P., Word, J. Q., Niyogi, D., Dillon, T., & Moore, D. W. (1994). Acute toxicity of ammonia to four species of marine amphipod. *Marine Environmental Research*, 38(1), 1-15.
- Lavenant, M., & Paquette, P. (1995). *Aquaculture en système clos: estimation des coûts de production pour l'élevage du bar et du turbot*. Paper presented at the Séminaire SELAM, 1995.
- Lee, D. K., Cho, J. S., & Yoon, W. L. (2005). Catalytic wet oxidation of ammonia: Why is N₂ formed preferentially against NO₃⁻? *Chemosphere*, 61(4), 573-578.
- Lesage, G. (2009). *Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation*. INSA de Toulouse.
- Levy, S. B. (2013). *The antibiotic paradox: how miracle drugs are destroying the miracle*: Springer.
- Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D., & Chiaberge, C. (2016). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. [Research Support, Non-U.S. Gov't]. *J Colloid Interface Sci*, 468, 262-275. doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.075
- Li, Z., Huang, C., Guo, L., Cui, L., & Zhou, B. (2016). Mass production and application of TiO₂@CaCO₃ composites in interior emulsion coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 498, 98-105. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.038
- Liu, J., Dong, M., Zuo, S., & Yu, Y. (2009). Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 43(2), 156-159.
- Lousteau, C. d. (2013). *Conversion de la pollution ammoniacale en azote moléculaire par Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC)*. Université Claude Bernard-Lyon I.
- Maroga Mboula, V. (2012). *Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire*. Nantes, Ecole des Mines.
- McLeesc, D., Metcalfe, C., & Zitko, V. (1980). Lethality of permethrin, cypermethrin and fenvalerate to salmon, lobster and shrimp. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 25(1), 950-955.

- Medicine, I. o. (1989). *Human Health Risks With the Subtherapeutic Use of Penicillin or Tetracyclines in Animal Feed*. Washington, DC: The National Academies Press.
- Mensah, S., Laurentie, M., Salifou, S., Sanders, P., Mensah, G., Abiola, F., & Koudandé, O. (2014). Usage des antibiotiques par les éleveurs au Centre du Bénin, quels risques pour la santé publique? *Bul. Rech. Agr. Bénin. Sous presse*.
- Messomo, F. (2006). *Etude de la distribution et de la qualité des médicaments vétérinaires au Cameroun*. Thèse de Doctorat. Dakar, Sénégal: Ecole Interétats des sciences et
- Michel, C. (1981). Utilisation des antibiotiques en pisciculture. *Bulletin Français de Pisciculture*(280), 125-127.
- Michel, C., 1986. Intérêt pratique, dangers potentiels et règles d'emploi des thérapeutiques antibactériennes chez les poissons. *Rev. sci. tech. Off. int. Epiz.*, **1986**, **5** (3), **635-657**
- Minh, T. B., Leung, H. W., Loi, I. H., Chan, W. H., So, M. K., Mao, J. Q., . . . Martin, M. (2009). Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Mar Pollut Bull*, *58*(7), 1052-1062.
- Moal, J.-F. (1995). *Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage: quantification et étude des facteurs d'influence* (Vol. 20): Editions Quae.
- Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment international*, *35*(5), 803-814.
- Morin, R. (2003). L'élevage de la truite en eau recyclée (REFB) est-il une avenue pour le développement de la production piscicole au Québec. *L'Aquicole. MAPAQ*, *8*(4), 4.
- Nezamzadeh-Ejhieh, A., & Shirzadi, A. (2014). Enhancement of the photocatalytic activity of Ferrous Oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline. *Chemosphere*, *107*, 136-144. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.015
- Nickell, J. S., & White, B. J. (2010). Metaphylactic antimicrobial therapy for bovine respiratory disease in stocker and feedlot cattle. *Veterinary Clinics: Food Animal Practice*, *26*(2), 285-301.
- Ouahes, R. (1990). *JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Materiaux*. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9. *Clay Minerals*, *25*(2), 245-245.
- Padmanabhan, S. K., Pal, S., Ul Haq, E., & Licciulli, A. (2014). Nanocrystalline TiO₂ – diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Applied Catalysis A: General*, *485*, 157-162. doi: 10.1016/j.apcata.2014.08.002

- Pagand, P. (1999). *Traitement des effluents piscicoles marins par lagunage à haut rendement algal*. Montpellier 1.
- Papatryphon, E., Petit, J., Van Der Werf, H. M., Sadasivam, K. J., & Claver, K. (2005). Nutrient-balance modeling as a tool for environmental management in aquaculture: the case of trout farming in France. *Environmental Management*, 35(2), 161-174.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Li, H., Yin, S., . . . Katsuki, H. (2013). Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization. *Applied Clay Science*, 83-84, 191-197. doi: 10.1016/j.clay.2013.09.003
- Park, Y., Hwang, S., Hong, M., & Kwon, K. (2012). Use of antimicrobial agents in aquaculture. *Revue Scientifique et Technique-OIE*, 31(1), 189.
- Pereira, J. H., Vilar, V. J., Borges, M. T., González, O., Esplugas, S., & Boaventura, R. A. (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *solar energy*, 85(11), 2732-2740.
- Person-Le Ruyet, J., & Bœuf, G. (1998). L'azote ammoniacal, un toxique potentiel en élevage de poissons: le cas du turbot. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*(350-351), 393-412.
- Person, J. (2003). Les bases zootechniques et biologiques de l'élevage des poissons marins.
- Petit, J. (1991). L'aquaculture: un problème pour l'environnement? *INRA Productions animales*, 4(1), 67-80.
- Pilote, A. (2013). Impact de la moulée sur la performance et l'apparition de mauvais goût chez la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) élevée en système d'aquaculture en recirculation.
- Portejoie, S., Martinez, J., & Landmann, G. (2002). L'ammoniac d'origine agricole: impacts sur la santé humaine et animale et sur le milieu naturel. *Productions Animales 3 (15)*, 151-160.(2002).
- Prado, N., Ochoa, J., & Amrane, A. (2009). Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Process Biochemistry*, 44(11), 1302-1306.
- Prajapati, S. (2014). Cation exchange for ammonia removal from wastewater.
- Pusch, R. (1982). Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnical Journal*, 19(3), 381-387.
- Qin, J., & Aika, K.-i. (1998). Catalytic wet air oxidation of ammonia over alumina supported metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(3), 261-268.

- Randall, D. J., & Wright, P. A. (1987). Ammonia distribution and excretion in fish. *Fish Physiology and Biochemistry*, 3(3), 107-120.
- Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the total environment*, 291(1-3), 85-97.
- Rocher, V., Paffoni, C., Gonçalves, A., Azimi, S., & Gousailles, M. (2008). La biofiltration des eaux résiduaires urbaines: retour d'expérience du SIAAP. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21(4), 475-485.
- Romero, J., Feijoó, C. G., & Navarrete, P. (2012). Antibiotics in aquaculture—use, abuse and alternatives *Health and environment in aquaculture*: InTech.
- Saadati, F., Keramati, N., & Ghazi, M. M. (2016). Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(8), 757-782. doi: 10.1080/10643389.2016.1159093
- Safari, G. H., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., & Mahvi, A. H. (2014). Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(2), 603-616. doi: 10.1007/s13762-014-0706-9
- Shaala, N. M. A., Zulkifli, S. Z., Ismail, A., Azmai, M. N. A., & Mohamat-Yusuff, F. (2015). Lethal concentration 50 (LC50) and effects of Diuron on morphology of brine shrimp *Artemia salina* (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 279-284.
- Shokrollahi, A., & Sharifnia, S. (2019). Optimization of Aqueous NH₄⁺/NH₃ Photodegradation by ZnO/Zeolite Y Composites Using Response Surface Modeling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(1).
- Simon, J., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*(22).
- Subasinghe, R. P. Innovations technologiques récentes en aquaculture-Rohana P. Subasinghe, David Curry, Sharon E. McGladdery et Devin Bartley.
- Sun, K., Huang, Q., & Li, S. (2017). Transformation and toxicity evaluation of tetracycline in humic acid solution by laccase coupled with 1-hydroxybenzotriazole. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 182-188. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.02.058
- Tamura, H., Katayama, N., & Furuichi, R. (1996). Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the frumkin isotherm. 1. acid– base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environ Sci Technol*, 30(4), 1198-1204.

- Teghidet, H. (2012). *Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite*. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Ternes, T. A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20(8), 419-434.
- Thevenet, F., Guaitella, O., Herrmann, J., Rousseau, A., & Guillard, C. (2005). Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1-2), 58-68.
- Toe, A., Benoit-Guyod, J., Seigle-Murandi, F., & Steiman, R. (2005). Evolution de la toxicité du pentachlorophenol en cours de dégradation par des deutéromycètes isolés du sol. *JOURNAL-SOCIÉTÉ OUEST AFRICAINE DE CHIMIE*, 20, 61.
- Tomasso, J. R. (2008). Toxicity of nitrogenous wastes to aquaculture animals. *Reviews in Fisheries Science*, 2(4), 291-314. doi: 10.1080/10641269409388560
- Velichkova, F. A. (2014). *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*. École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (Toulouse
- Watkinson, A., Murby, E., Kolpin, D., & Costanzo, S. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Science of the total environment*, 407(8), 2711-2723.
- Wiegand, B., Hartung, J., Hinz, T., & Hall, J. (1994). Bacteria and endotoxins in the air of a naturally ventilated broiler barn.
- Yang, S., Liang, G., Gu, A., & Mao, H. (2013). Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intra-gallery templating method. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 3948-3954. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.06.019
- You, J., Chen, F., Zhao, X., & Chen, Z. (2010). Preparation, characterization and catalytic oxidation property of CeO₂/Cu²⁺- attapulgite (ATP) nanocomposites. *Journal of Rare Earths*, 28, 347-352. doi: 10.1016/s1002-0721(10)60328-6
- Zhang, G., Wang, B., Sun, Z., Zheng, S., & Liu, S. (2015). A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation. *Desalination and Water Treatment*, 57(37), 17512-17522. doi: 10.1080/19443994.2015.1085449
- Zhang, G., Wang, B., Sun, Z., Zheng, S., & Liu, S. (2016). A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation. *Desalination and Water Treatment*, 57(37), 17512-17522.

- Zhang, J., Zhang, L., Zhou, S., Chen, H., Zhong, H., Zhao, Y., & Wang, X. (2014). Magnetically separable attapulgite–TiO₂–Fe_xO_y composites with superior activity towards photodegradation of methyl orange under visible light radiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3884-3889. doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.094
- Zhao, Y., Zhang, B., Zhang, X., Wang, J., Liu, J., & Chen, R. (2010). Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 658-664.
- Zhou, H., & Smith, D. W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 247-264.

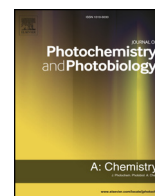
Rapports consultés

- FAO ,2002 : L'aquaculture joue un rôle crucial dans le développement et la réduction de la pauvreté et de la faim. Article presse. Ed. FAO.
- Duret J. Relations entre aquaculture et environnement : Cas de la France. Aquaculture planning in Mediterranean countries. Zaragoza : CIHEAM, 1999. p. 45-54 (Cahiers Options Méditerranéennes ; n. 43)

Liens consultés

- <http://www.reporters.dz/thema/item/94712-selon-une-etude-americaine-la-consommation-des-antibiotiques-explose-en-algerie> consulté lundi, 09 avril 2018 à 06:00
- <https://www.aquaportail.com/definition-5826-systeme-d-elevage-aquacole.html> consulté lundi 03 juin 2019.
- ATSDR (2004) <https://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/procedes-biologiques/procedes-a-cultures-fixees/filtres-biologiques> (07/06/2019)
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Jaunissement_mortel_du_palmier
- <https://aquaculture.ifremer.fr/Fiches-d-information/Filiere-Poissons/Les-systemes-en-circuit-recircule-interet-et-cas-d-utilisation> consulté le vendredi 07/06/19 à 22 :29
- (<https://www.123bio.net/cours/antibio/tetracyclines.html>)
- <http://www.ectarc.com/18243-mintop-forte-foam-5-buy-online.html>

Annexe I



Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using new calcite/titania nanocomposites

Nassima Belhouchet^{a,b}, Boualem Hamdi^{a,c}, Haroun Chenchoune^{d,e}, Yassine Bessekhoud^{c,f,*}

^a Laboratory of Conservation and Valorization of Marine Resources, National School of Marine Science and Coastal Management (ENSSMAL), University Campus of Dely Ibrahim, Bois des Cars, 16320, Cheraga, Algiers, Algeria

^b National Center for Research on Fisheries and Aquaculture (CNDPA), 42415, Bou-Ismaïl, Tipaza, Algeria

^c University of Science and Technology Houari Boumediene (USTHB), BP 32 El Alia, 16111 Bab Ezzouar, Algiers, Algeria

^d Department of Natural and Life Sciences, Faculty of Exact Sciences and Natural and Life Sciences, University of Tebessa, 12002, Tebessa, Algeria

^e Laboratory of Natural Resources and Management of Sensitive Environments 'RNAMS', University of Oum-El-Bouaghi, 04000, Oum-El-Bouaghi, Algeria

^f National Veterinary High School, ENSV, Rue Issad Abbes, 16059, Oued Smar, Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Calcite
TiO₂
Tetracycline antibiotic
Photocatalysis
Sol-Gel synthesis

ABSTRACT

A new efficient photocatalyst consisting of Calcite/TiO₂ system was synthesized using Sol-Gel process and applied to the degradation of tetracycline antibiotic (TC). The CAL/TiO₂ system at various TiO₂ content was characterized using XRD, ATR, BET, SEM-EDX and TGA techniques. Photocatalytic activities of synthesized materials were evaluated through TC degradation under UV-light in aqueous solution. The results indicate that the raw material consists mostly on calcite carbonate and palygorskite clay, while TiO₂ crystallized mostly in anatase phase. The specific surface area increases from 26 to 130 m².g⁻¹ with the content of TiO₂. TiO₂ nanoparticles are distributed between the pores of palygorskite clay and its surface. While all CAL/TiO₂ configurations were active toward the degradation of TC molecules, CAL30 composites give the best results. The photocatalytic process was optimized according to the catalyst content, TC initial concentration, pH of the solution and the irradiance type. A content of 1.5 g.L⁻¹ of the catalyst, 50 mg.L⁻¹ of TC, and pH ≈ 7 are the best conditions for effective TC removal under UV-light. When the photocatalytic system reached 90% of TC removal, the TOC attained 50%.

1. Introduction

Demand for clean water is growing worldwide, whereas water resources became limited due to overexploitation, pollutions and climate change effects. Under such water scarcity in a changing world, nations are imposed to adopt new technical management of wastewater and water reuse. Aquaculture activity is one of the major consumers of water which play an increasingly vital role in sustainable food production in many regions across the world [1]. Aquaculture not only requires the supply of clean water, but also, the release of clean water into the environment for the protection of aquatic ecosystems and the reuse of water sources [2]. Enormous pressure is exerted from environmental control institutions worldwide for the treatment of aquaculture wastewater before water is released into natural environments [3]. The most important factors affecting the development of fisheries and aquaculture industries are infection diseases. Thus, the health care of aquatic animals and the reduction of losses caused by diseases are key factors of a successful management of aquafarming [4].

Significant increases in the global aquaculture production are associated to intensive use of antimicrobials when treating bacterial infections [5]. It was reported that 80% of antibiotics used in aquaculture reach various hydrosystems and human bodies, causing environment pollution and thus affecting both aquatic ecosystems and human health [2,6]. The most widely used water treatment process in aquaculture is the biofiltration, where biofilters maintain water quality in recirculating or closed loop systems using some fixed bacteria in its porous medium to break down pollutants present in the wastewater stream [2,7]. As the heart of the biofilter is bacteria, extreme caution must be taken to prevent the biofilter deterioration by killing the useful bacteria [8]. Therefore, the use of chemicals and antibiotics for such activity should be limited or used without harming the biofilter useful bacteria, nor aquatic organisms nor ecosystem integrity. Hence, it is important to find new and/or more efficient processes to purify wastewater charged with antibiotics and/or other pollutants in order to lengthen lifetime and efficiency of biofilters.

Nowadays, it is well confirmed that advanced oxidation processes

* Corresponding author at: University of Science and Technology Houari Boumediene (USTHB), BP 32 El Alia, 16111 Bab Ezzouar, Algiers, Algeria
E-mail address: ybessekhoud@yahoo.fr (Y. Bessekhoud).

(AOPs) are the best-recommended technologies for the removal of different pollutants from wastewater. The most practical AOP is the heterogeneous photocatalysis oxidation method, which has been widely used for water cleaning because of its multiple advantages especially the capability of carrying out under ambient conditions [9]. In fact, there has been a growing interest in the field of hybrid catalysis materials during the last few years [10,11]. Some minerals such as sepiolite [12,13], montmorillonite [14,15], diatomite [16,17,19], kaolinite [18], and attapulgite [19] attracted the attention. These previous studies reported the advantages of using these natural minerals as carriers of the photocatalysts. Among various natural minerals, the calcite attracted more scholars' attention because of its potential applications in catalysis, drug delivery or as fillers of extended properties [20]. Moreover, as a photocatalyst, traditional TiO₂ powder has some disadvantages because of their low adsorption capacity, strong tendency to aggregate, poor reusability, and difficult separation from aqueous solution [21].

Within this context, this study explores the possibility of elaborating a new catalysis material using natural Algerian shale widely abundant in northeastern Algeria and North Africa. This mineral mainly composed of calcite (CaCO₃) particles that were tested after coating with TiO₂ using a Sol-Gel method. The elaborated materials were characterized and their photocatalytic activities were evaluated considering their ability of tetracycline antibiotic (TC) degradation. The tetracycline molecule is taken as model of antibiotics since it is widely used in aquaculture in particular to control furunculosis in some farming fish species [22]. Most important photocatalytic parameters of the synthesized nanocomposites were optimized.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials and chemicals

Natural calcite was obtained from the region of Ghoufi (Province of Batna, northeastern of Algeria). All chemicals and solvents were of analytical grade and used as received: Tetracycline (C₂₂H₂₄O₈N₂) (Purity = 98%, Sigma-Aldrich), Ethanol (EtOH) (absolute grade, purity = 99.9%), Methanol (MeOH) (absolute grade, purity = 99.9%), titanium (IV) isopropoxide Ti(OC₃H₇)₄ (purity = 99%, Alfa Aesar), HCl (Panreac), and NaOH (Biochem).

2.2. Synthesis of pure TiO₂ and CAL/TiO₂ composites

The preparation of pure TiO₂ and Calcite/TiO₂ composites was made by the Sol-Gel method. Pure TiO₂ was prepared by dissolving Ti(OC₃H₇)₄ in MeOH/EtOH solution with molar ratio 1:1:10. The obtained solution was maintained at 75 °C for 3 h and an appropriate amount of water was added drop by drop into the hot solution (75 °C). After gelling, the sample was dried at 110 °C overnight and then heat-treated in air for 2 h at 480 °C with a heating rate of 3 °C.min⁻¹ [23]. The CAL/TiO₂ composites were prepared according to the TiO₂ procedure, except that CAL and titanium isopropoxide precursor were mixed before water adding. Typically, CAL/TiO₂ composites were prepared by varying the amount of the TiO₂ incorporated into the raw material (Calcite). The obtained composites were labeled as CAL5, CAL15 and CAL30 according to their relative contents of TiO₂ (CAL/TiO₂ weight ratios): 95/5 for CAL5, 85/15 for CAL15 and 70/30 for CAL30. Natural calcite (labeled CAL) was taken as reference to investigate the physicochemical properties.

2.3. Technical characterizations

The crystallographic phases of the CAL/TiO₂ materials were determined using an X-ray diffractometer (BRUKER-D8 ADVANCE, Germany) with Cu-K_α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) under the operation conditions of 40 kV and 40 mA; the samples were scanned at a rate of 4

°/min. Powder samples were analyzed on Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR) equipment (ALPHA) (BRUKER, Germany) operated by Opus 6.5 software.

The specific surface area of samples was measured by N₂ adsorption at 77 K on a constant volume adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer) and calculated using the well known Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The pore size distribution was determined from the adsorption isotherm using Barret–Joyner–Halenda (BJH) method. Surface morphology and composition were analyzed by SEM-EDX Quanta 250 from the FEI company (USA). The EDX mapping elements was also obtained using Jeol 6360 equipment. Electrochemical study was realized using Solartron SI 1287 potentiostat. The potential was given with respect to saturated calomel electrode (SCE) as reference and platinum foil was applied as counter electrode. The thermo-gravimetric analysis (TGA) was carried out on a calorimeter SDT Q600 from TA Company (USA).

2.4. Photocatalytic experiment

Tetracycline stock solution (200 mg.L⁻¹) was prepared weekly using bidistilled water and stored in dark at 4 °C. All experiments were performed in a laboratory-scale batch system at constant temperature (25 °C). 0.1 g of elaborated composites catalysis and 200 mL of 50 mg.L⁻¹ TC solution were mixed in the container and put in dark room under stirring for 60 min to reach adsorption equilibrium. UV light was provided by 24 W UV-lamp equipped with an internal optical filter that produces a monochromatic irradiation of 254 nm. During photocatalytic experiments, the temperature was maintained at 25 °C using external water cooling system around the reactor. At each 30 min, samples (2 mL) were taken, centrifuged and analyzed with UV-vis spectrophotometer (Jasco V-630) at 358 nm. Total organic carbon (TOC) was measured using InnovOx TOC-V CPH analyzer (Japan).

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of CAL/TiO₂ systems

XRD technique was employed to analyze the crystalline phases of the elaborated materials and the patterns for CAL, TiO₂ and CAL/TiO₂ composites are shown in Fig. 1. Patterns of the raw material CAL indicate that the most intense pics are attributed to the presence of carbonate in the form of (i) calcite at distances of 3.03 Å ($2\theta = 29.455^\circ$), 2.284 Å ($2\theta = 39.42^\circ$), 2.094 Å ($2\theta = 43.167^\circ$), 1.926 Å ($2\theta = 47.1472^\circ$), 1.87 Å ($2\theta = 48.58^\circ$), 1.60 Å ($2\theta = 57.402^\circ$), and 1.50 Å ($2\theta = 61.521^\circ$) and (ii) ankerite at 3.71 Å ($2\theta = 23.941^\circ$), 2.69 Å ($2\theta = 33.242^\circ$), and 1.49 Å ($2\theta = 61.49^\circ$) [24].

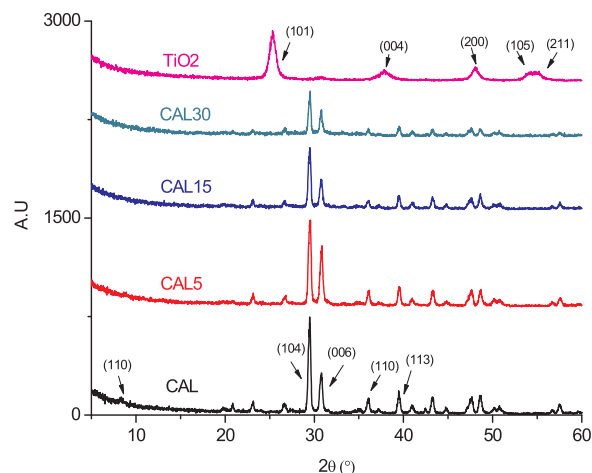


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO₂, CAL and CAL/TiO₂ system.

Moreover, other characteristic peaks of CAL appeared at distances of 10.4 Å ($2\theta = 8.495^\circ$), which characterize the main peak of palygorskite at 6.36 Å ($2\theta = 13.913^\circ$), 5.4 Å ($2\theta = 16.402^\circ$), 4.47 Å ($2\theta = 19.846^\circ$), 3.68 Å ($2\theta = 24.165^\circ$), and 3.18 Å ($2\theta = 28.037^\circ$). The indexing of these peaks confirmed the presence of palygorskite clay in the raw materials [25].

In addition, we observe more intense calcite peak compared to that of palygorskite. This indicates that this material is mostly composed of calcite carbonate and slight contents of palygorskite clay. For TiO_2 , XRD patterns exhibit strong diffraction peaks at 25° and 48° indicating that TiO_2 was mostly in the anatase phase. Peaks of the rutile phase are also at 31.08° observed but with very low intensity [26,27]. Our results indicate that XRD patterns of CAL5, CAL15 and CAL30 samples show no change in the structure, but rather just a diminution in characteristic peak intensity. Besides, the characteristic peaks of TiO_2 supported on CAL are not observed probably due to the screen effect and/or a high TiO_2 distribution under very small particles configuration. This behavior could be investigated by the SEM-EDX analysis.

3.2. ATR-FTIR spectroscopy

The ATR spectra of synthesized TiO_2 , CAL and CAL/ TiO_2 systems are shown in Fig. 2. The spectra indicate two strong bands positioned at 1429.61 and 872.60 cm^{-1} , which correspond to C–O bond of calcite material. Bands between 400 and 500 cm^{-1} are attributed to elongation modes of the Ca–O bond of calcite. However, peaks located near 1100, 800, and 471 cm^{-1} can be assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations and bending vibrations of Si–O–Si characteristic of palygorskite present in the raw materials [28,29]. Bands at around 3400 and 1600 cm^{-1} are assigned to the extending vibration of hydroxyl groups and water molecules spectra [19,29]. It is noteworthy mentioning that the intensity of all CAL/ TiO_2 bands was weakened after adding TiO_2 . This lessening was found to be more significant when the amount of raw material mass decreased.

The peaks at 400–600 cm^{-1} can also be related to Ti–O and Ti–O–Ti of TiO_2 anatase phase [29,30,33]. Our findings are in agreement with the study involved a palygorskite coated with TiO_2 [31]. On the other hand, the weak absorption peak observed around 900–930 cm^{-1} may result from Si–O–Ti linkages [32]. This very weak peak at the spectra of prepared catalysts is probably due to the small number of these bonds because of the poor aluminosilicates sites in the raw material. This result will be confirmed hereafter by EDX analysis. Thus, ATR-FTIR corroborate our earlier XRD observations and stresses that the support “CAL” is not significantly affected by the heat treatment (480 °C) involved during the preparation process.

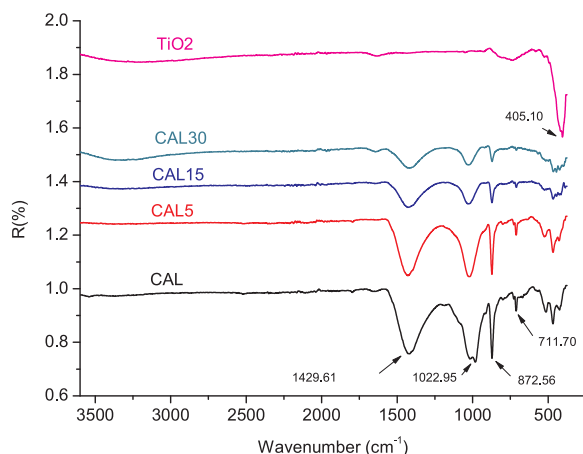


Fig. 2. ATR spectra of TiO_2 , CAL and CAL/ TiO_2 system.

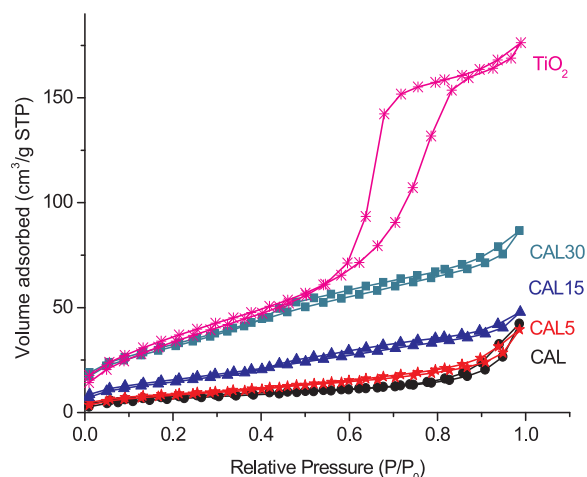


Fig. 3. The nitrogen adsorption–desorption isotherms of TiO_2 , CAL and CAL/ TiO_2 system.

3.3. Porosity and specific surface area (SSA) studies

The adsorption–desorption isotherms of nitrogen and pore size distributions for TiO_2 , CAL, and CAL/ TiO_2 systems are presented in Fig. 3. The BET isotherm of the raw material CAL matched the type IV isotherm, where the surface area was $26.82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and pore-size distribution was 9.5 nm. These results are similar to those obtained by Chen et al. [26]. The BET isotherm of elaborated TiO_2 and CAL/ TiO_2 system matched also as type IV. It can be envisaged that the introduction of TiO_2 into the raw material can lead to SSA decrease of the CAL/ TiO_2 system due to the pore clogging effect. However, the SSA values of the samples increased drastically with augmenting the TiO_2 content. In fact, the SSA of CAL was $26.82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ while that of CAL5, CAL15 and CAL30 were 30.73, 55.46 and $115.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. This important trend may be related to the SSA of TiO_2 ($130.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) which is considered as a mesoporous material. The SSA of the CAL/ TiO_2 increased as well as TiO_2 amount.

In contrast, the pore sizes diminished gradually with the increase of TiO_2 content, which lead to believe on the pore clogging. Considering the different aspects, the coexistence of micropores and mesopores are highly envisaged, and the presence of TiO_2 particles within the pore of CAL and in the same time at the surface of CAL particles is evidenced. The parameters of pore structure calculated from the N_2 adsorption–desorption isotherms are given in Table 1.

3.4. SEM and EDX analysis

The morphologies of TiO_2 , CAL and CAL/ TiO_2 system are displayed in Fig. 4. For CAL, a cubic-shaped crystal can clearly be distinguished (Fig. 4a) and is attributed to calcite crystals ($< 10 \mu\text{m}$) with a surface that appears smoother than the powder that represents the raw material; it is like a clay and other minerals that constitute the raw material. Fig. 4b and c give the images of CAL5 and CAL15. TiO_2 particles can be

Table 1
Specific surface area, pore size and total pore volume of CAL, TiO_2 and CAL/ TiO_2 system.

Materials	Specific surface area [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Pore size [nm]	Total pore volume [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
TiO_2	130.33	7.8	0.272666
CAL	26.82	9.5	0.065370
CAL5	30.73	7.7	0.061122
CAL15	55.46	5.2	0.074056
CAL30	115.73	4.4	0.134058

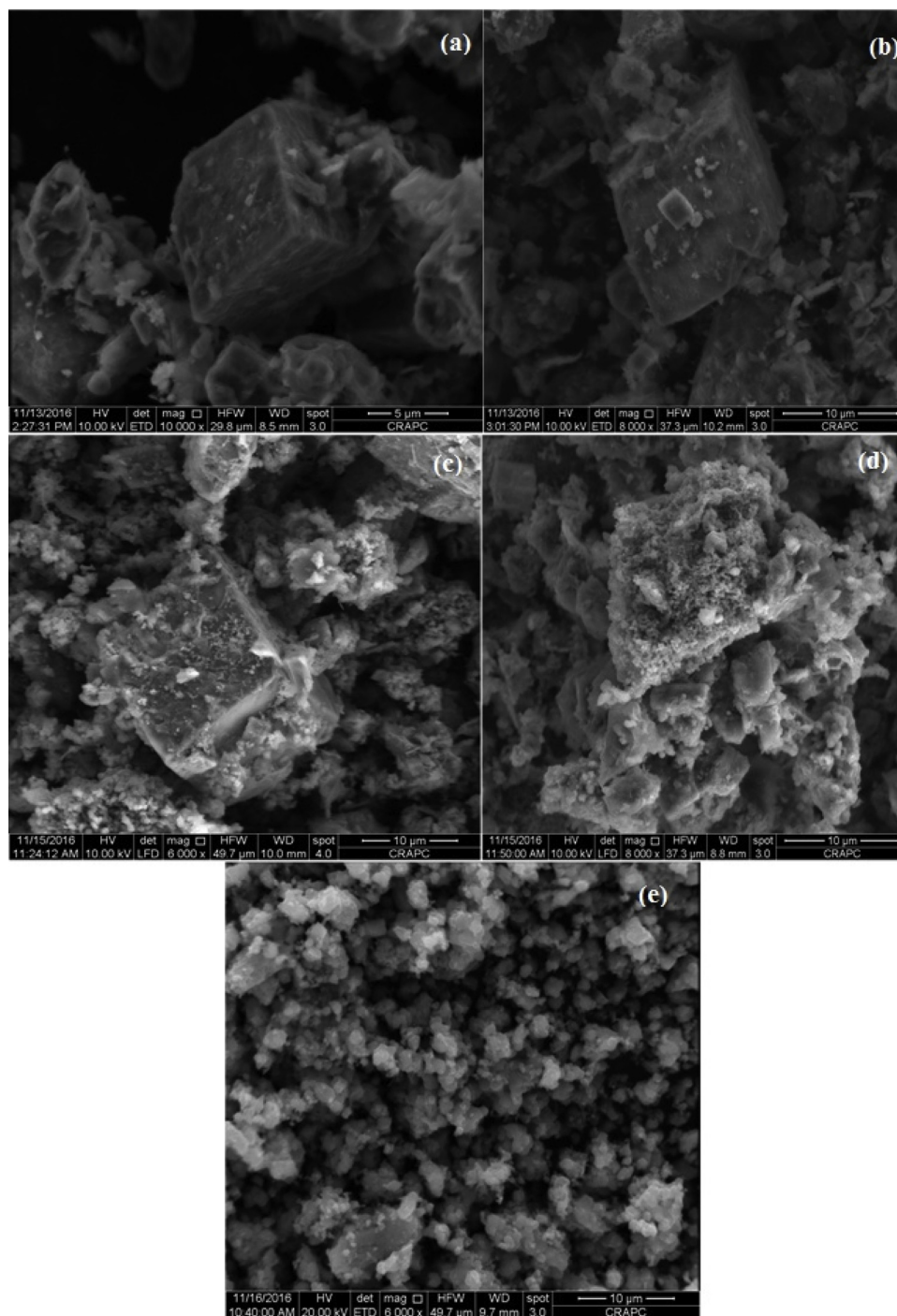


Fig. 4. Scanning electron microscope ‘SEM’ images of CAL (a), CAL5 (b), CAL15(c), CAL30 (d) and TiO₂ (e).

observed on the surface of calcite in both composites. It is noteworthy to remember that the surface of calcite crystals seems rougher because of the presence of TiO₂ particles. CAL 30 that contains the higher TiO₂ content shows a heterogeneous distribution of TiO₂ particles, which make CAL30 to be the most rougher sample Fig. 4d. In most cases, TiO₂ nanoparticles are trapped in the pores of palygorskite clay fraction, while another part of particles is deposited on the surface of the raw material. This heterogeneous distribution of TiO₂ particles can be beneficial for improving the photocatalytic capacity. Finally, Fig. 4e shows the morphology of pure TiO₂ particles.

The elemental composition of all samples was determined by EDX analysis and the results are reported in Table 2. The EDX measurements

Table 2
Materials composition obtained from EDX analysis.

Element	TiO ₂	CAL	CAL5	CAL15	CAL30
C	5.50	11.67	9.05	13.13	7.04
O	41.87	67.08	67.46	62.62	64.45
Mg	–	5.59	2.38	2.07	1.60
Al	–	0.87	1.80	1.17	0.97
Si	–	2.43	4.26	3.72	2.56
K	–	0.22	0.57	0.33	0.39
Ca	–	11.88	10.83	9.40	8.51
Ti	52.63	0	3.18	7.23	14.14
Fe	–	0.27	0.49	0.32	0.34

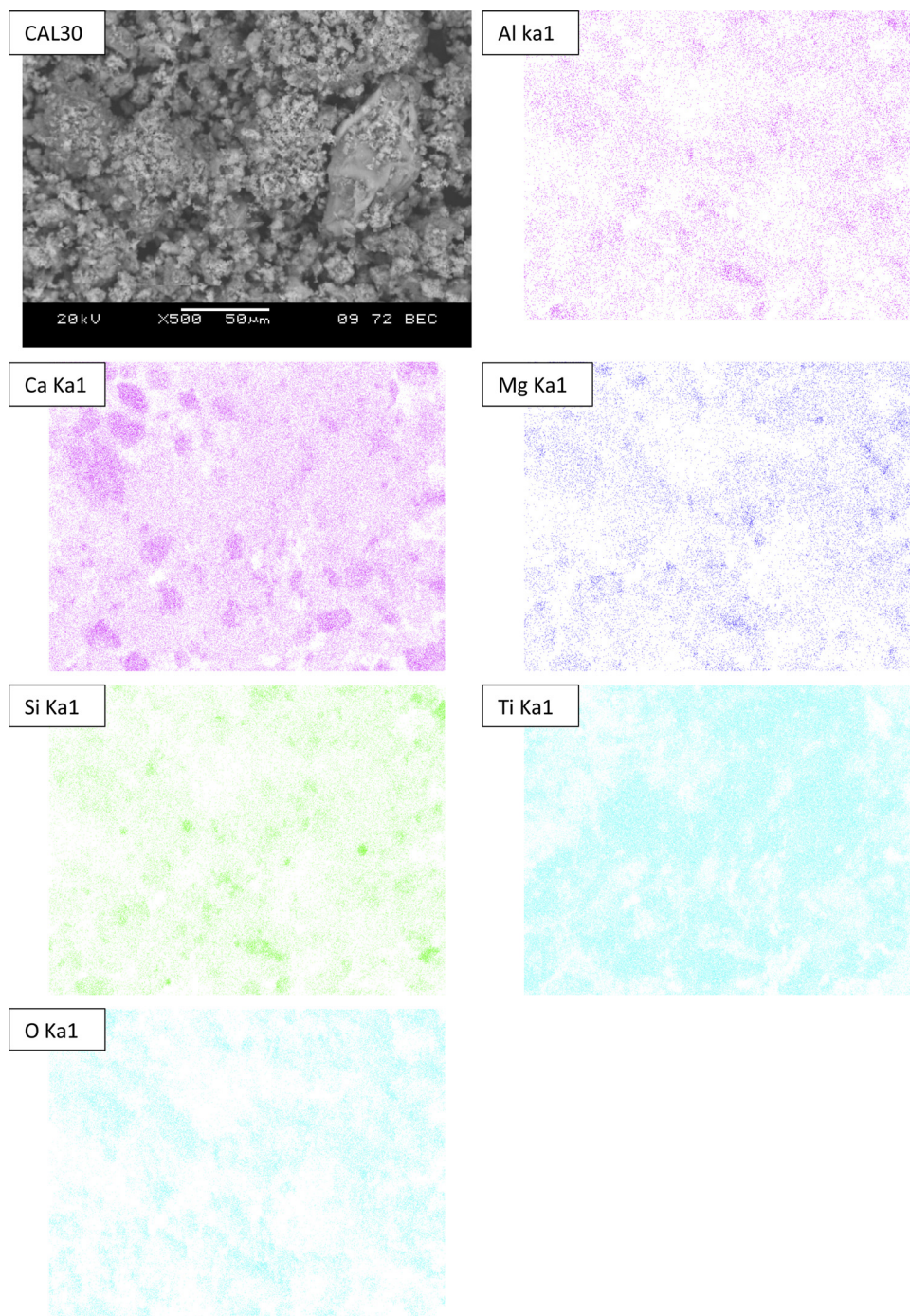


Fig. 5. EDX scanning for CAL30 material illustrating the Al, Ca, Mg, Si, Ti and O elements.

confirm that CAL is constituted mostly by Ca, C and O. Although other elements, such as Mg, Si, Al, and Fe are detected, accounting for very small amounts compared to the primary elements. For CAL/TiO₂ system, in addition to the previous primary elements (*i.e.* Ca, C and O) and other elements found in the raw material, EDX analysis confirmed the presence of TiO₂. We can also notice an increase in TiO₂ content incorporated into the raw material according to synthesis parameters; such results are in concordance with the XRD analysis. In order to investigate the surface distribution of the elements of CAL30 (as representative composites), EDX mapping has been recorded (Fig. 5). As observed, the atoms Al, Ca, Mg, Si, Ti and O are homogeneously distributed in concordance with the above results.

3.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA analysis of TiO₂, CAL and CAL/TiO₂ system are shown in Fig. 6. The CAL-based samples are characteristic of calcite material [33]. For these materials, the first loss of mass is observed below 100 °C, which can be attributed to the elimination of adsorbed water molecules (between 1 and 4%). Then, at temperature higher than 100 °C, mass decreasing is attributed to the removal of coordinated molecules of water from elaborated materials. However, the drastic mass decrease for CAL-based samples is observed at temperatures ranging between 600 and 800 °C. This probably takes place due to the thermal decomposition of calcite (CaCO₃) which generates calcium oxide and carbon dioxide (CaCO₃ → CaO + CO₂).

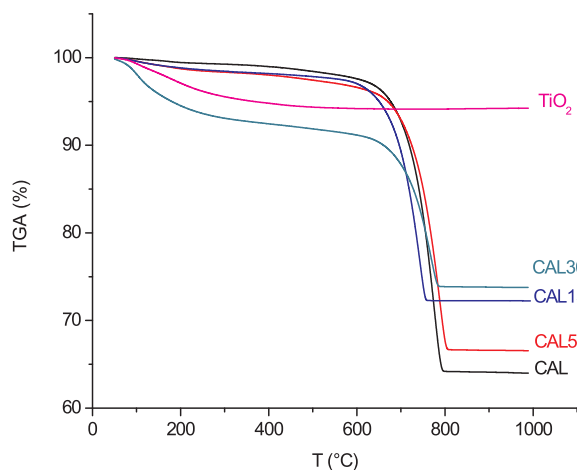


Fig. 6. Thermal stability of CAL, TiO₂ and CAL/TiO₂ system.

The crystallographic transformation of biogenic calcite decomposition after calcination showed that the calcite is stable up to 600 °C [34]. Beyond, this thermic threshold, CaO is formed due to the CaCO₃ decomposition to CaO [34]. Finally, at temperature > 800 °C, calcite is completely decarbonized and forms CaO and CO₂, which is in agreement with our results. When calcite surfaces are successfully coated with TiO₂ layer, the CAL-based materials revealed a higher thermal stability compared to the raw material 'CAL'. TiO₂ particles showed a higher thermal stability against temperatures.

3.6. Photocatalytic activity of CAL/TiO₂ system

The ability of degradation toward organic pollutant constitutes the prime importance of any photolytic materials development. The kinetic study could be useful to investigate and understand the mechanisms of pollutant degradation. As generally observed, many photocatalytic systems follow a pseudo-first-order kinetic model, which is also the case of CAL/TiO₂ system. The rate constants k (min⁻¹) were calculated from the straight-line portion of the first-order plots as a function of reaction time. Accordingly, the photocatalytic efficiency is expressed in term of the rate constant k , the rate r ($=k \times C_{eq}$) and taking in consideration the concentration of the pollutant at equilibrium (C_{eq}). The data of the adsorption equilibrium is provided for CAL30 as an example and, as observed, the equilibrium is reached at around 30 min (Fig. 7). Therefore, 60 min is then a sufficient period of time to consider the equilibrium. Accordingly, all the catalysts are maintained in darkness for 60 min before starting photocatalytic process.

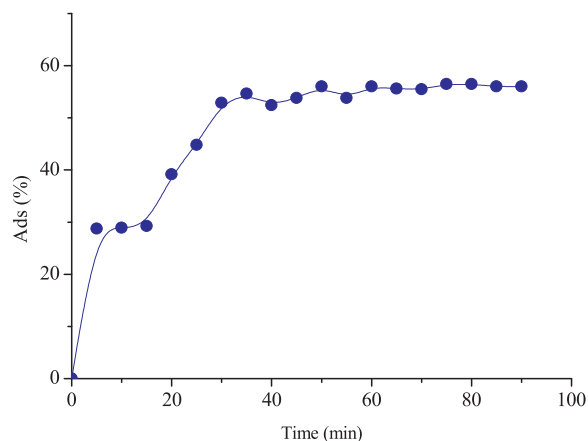


Fig. 7. Adsorption equilibrium of TC onto CAL30. [Exp. cond.: [catalyst] = 1.5 g L⁻¹, [TC]₀ = 50 mg.L⁻¹, pH ~ 7, darkness condition.

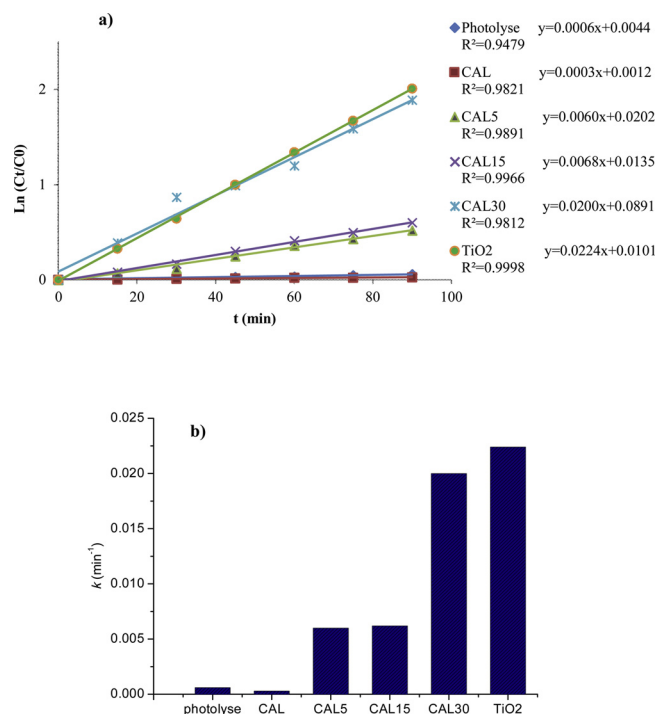


Fig. 8. Pseudo first order model (a) and rate constant (k_t) for TiO₂, CAL and CAL/TiO₂ systems (b). (Experimental conditions: [catalyst] = 1.5 g.L⁻¹, [TC]₀ = 50 mg.L⁻¹, pH ≈ 7, UV-lamp: 24 W)

3.6.1. Effect of composites composition

The photocatalytic activity of TiO₂, CAL and CAL/TiO₂ system is depicted in Fig. 8. First, it is clear that TC photolysis, i.e. in media catalyst free, was very low during the studied period of time (4×10^{-4} min⁻¹). This result agrees with that reported by others studies [35]. At this stage, any degradation of TC can be systematically attributed to a photocatalytic mechanism. Degradation of TC using pure CAL was not observed, probably because the constituents do not behave like semiconductors. In contrast, TiO₂ as considered as reference photocatalyst, showed close to 95% of TC elimination.

For CAL/TiO₂ system, the efficiency of TC photodegradation increases when TiO₂ amount deposited in CAL augments. In fact, the amelioration is amplified until to reach a rate constant (k) of 2×10^{-2} min⁻¹ for CAL30. Since the pores of CAL are partially occupied by TiO₂, the adsorption phenomenon became limited and the photocatalytic process dominates the TC removal.

In the case of supported materials, the mass of the photoactive specie and specific surface area of the resulted composites are expected to play a major role in the photocatalytic efficiency [36]. In general, the photocatalytic activity is higher with a larger pore volume, indicating that the appropriate pore volume and pore size distribution can promote the photoactivity besides a large specific surface area [37]. Accordingly, CAL30 with the largest pore volume and higher specific surface area has the best photoactivity of the composite materials (Table 1, Fig. 8). In addition, the elaborate materials have suitable sites for the pollutants sorption in solution and to support the degradation efficiency. When increasing the amount of TiO₂ coated on CAL surface, more pairs of electron/hole (e^-/h^+) are produced and the lost by recombination is prevented [38]. All the results suggest that supported TiO₂ is more efficient than TiO₂ alone and the use of CAL30 permits to save 70% of TiO₂ amount for a close performance (resp. $k = 2 \times 10^{-2}$ min⁻¹ for CAL30 and $k = 2.2 \times 10^{-2}$ min⁻¹ for TiO₂).

The photoelectrochemical compartment of TiO₂ and CAL30 is clarified by studying the I-V characteristics of the two electrodes independently (Fig. 9). The results indicate a clear augmentation in the

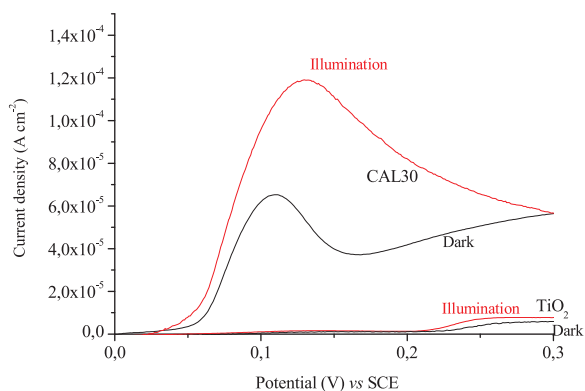


Fig. 9. Current-potential properties of TiO_2 and CAL30 under dark and illumination in 0.1 M Na_2SO_4 .

photocurrent with CAL30. The photo-onset potential was moved negatively and the onset is more energetic in nature. The phenomena indicate a reduction of the surface recombination for CAL30 material.

The CAL30 was accordingly selected to optimize the photocatalytic parameters.

3.6.2. Effect of CAL30 content

The removal of TC at different proportions of CAL30 at natural pH solution and initial TC concentration of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ revealed that the degradation rate augments with the increase of CAL30 amount in the range $0.125\text{--}1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 10). However, a decline of efficiency was observed for $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of CAL30 catalyst. The increase in CAL30 doses induced the increase of both adsorption and photocatalytic sites availabilities [38,39]. With the increase of the catalyst content, suspension turbidity, light scattering, and also agglomeration of solid particles take place. The best degradation rate was observed at $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($k = 2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) of CAL30. As a result, the amount of pollutant adsorbed by the photocatalyst increases, thus the degradation efficiency is higher.

However, when CAL30 mass is greater than $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the screen effect becomes important because of the excess of particles that mask certain parts of the photosensitive surface. As a result, the deep penetration of photons decreases, which consequently decreases the photoactivation of some catalyst particles [40]. Hence, the less photons penetrate deep in the solution, the less catalyst particles are activated. Consequently, the production of hydroxyl radicals decline as well as the degradation efficiency [9].

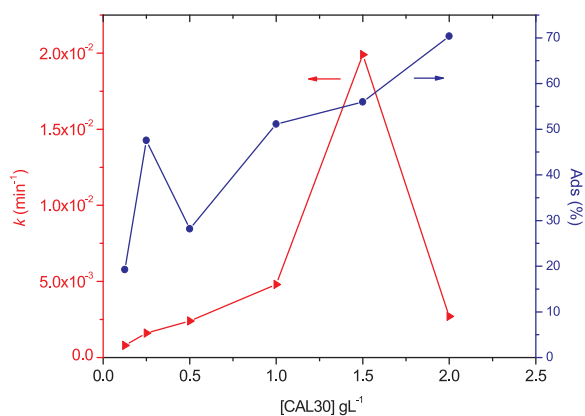


Fig. 10. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solution using different doses of CAL30 photocatalyst [Experimental conditions: $[\text{TC}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 7$, UV-lamp: 24 W].

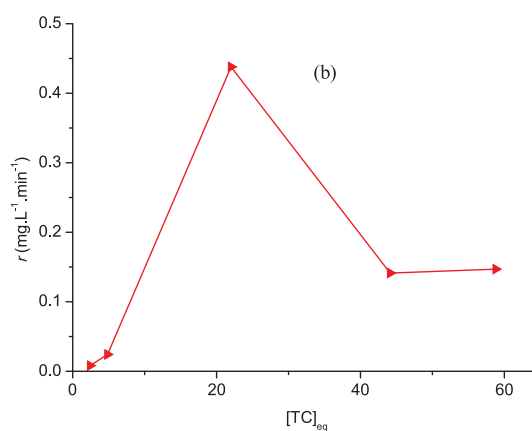
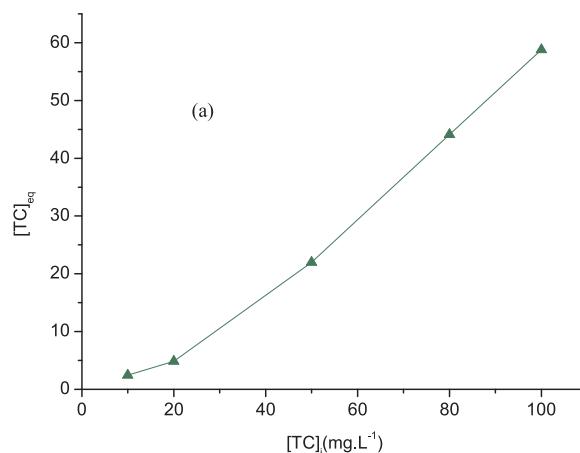


Fig. 11. (a) The adsorption equilibrium isotherm of TC onto CAL30, (b) Degradation kinetics of tetracycline (TC) in aqueous solution using different TC initial concentration.

[Exp. Cond.: $\text{pH} \approx 7$, $[\text{CAL30}] = 1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and UV-lamp: 24 W].

3.6.3. Effect of TC initial concentration

Fig. 11 shows TC degradation efficiency at various TC concentrations obtained at equilibrium. Initial concentration was taken from 10 to $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; the degradation rate $r (=k \times C_{\text{eq}})$ was considered. Results showed that TC removal efficiency augments with the increase of $[\text{TC}]_i$ until reaching a maximum for $[\text{TC}]_i$ of $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Then the rate changes from $0.826 \times 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for $[\text{TC}]_{\text{eq}}$ of $2.43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $43.78 \times 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for $[\text{TC}]_{\text{eq}}$ of $22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Such behavior can be explained in the first place, by the increase of TC concentration in the solution which augments the probability of interactions between TC molecules and oxidizing species [9], and in the second place to the raising adsorption of the pollutant on the catalyst surface which improves the direct oxidation by holes through a valence band process. As it is well known, the holes consumption improves the efficiency of charge separation [41].

In contrast, excess of TC concentration decreases the degradation rate to reach $14.7 \times 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for $[\text{TC}]_{\text{eq}}$ of $41.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. It should be noticed that TC initial concentration was $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the adsorption under this conditions is the highest one. Thus, we can argue that TC removal efficiency decreases at high TC initial concentrations. Within this concentration range, the intermediate molecules compete with TC and this explains the low level of TC degradation rendering the photocatalyst surface poorly accessible [40].

3.6.4. Effect of solution pH

The pH for which the degradation takes place plays a crucial role

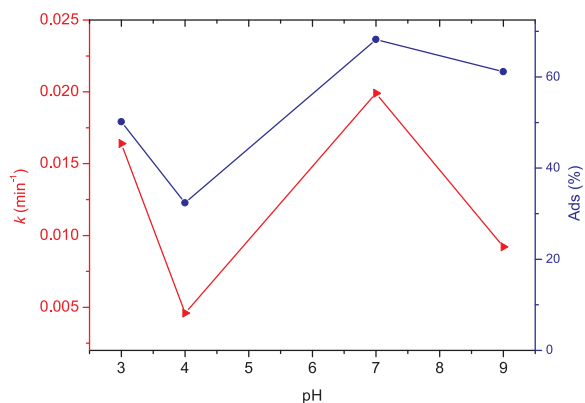


Fig. 12. Effect of pH toward the efficiency of TC degradation. [Exp. Cond.: [CAL30] = 1.5 g.L⁻¹, and [TC]_i = 50 mg.L⁻¹].

toward the photocatalytic efficiency [9]. pH changes the surface properties of photocatalyst and chemical structure of TC in the solution. The behaviors influence the photocatalytic degradation through the modification of the adsorption properties and the availability of OH[•] radicals [39].

It is noteworthy to mention that the pH for which the surface charge of the elaborate material is zero is called pH point zero of charge (pH_{pzc}) and its value is around 5.42 for TiO₂, 12.5 for CAL and 10.5 for CAL30. Previous studies reported that pH_{pzc} of the calcite lies within the range (8–10.9) [42]. Hence, the introduction of TiO₂ onto the raw material lowered the pH from 12.5 to 10.5. As generally admitted, for pH < pH_{pzc}, the material surface is charged positively, while for pH < pH_{pzc} the surface is charged negatively.

The experimental results showed that the degradation efficiency is significantly improved at a neutral pH (≈ 7), while the lowest efficiency is obtained at pH ≈ 4 (Fig. 12). This is due to the charge of CAL30 surface that has pH_{pzc} = 10.5. Considering the pH range, that is lower than pH_{pzc}, the CAL30 surface is positively charged. The efficiency is then recorded to the predomination of TC species. In fact, TC exhibited different species *i.e.*, TC⁺, TC⁰, TC⁻ and TC²⁻ at different pHs. TC⁺ and TC⁻ species dominated under moderate pH range (6.0–7.5) (Fig. 13) [43,44], and this pH is optimal for which the best photocatalytic performance was obtained, and where more TC⁰ molecules are transformed into TC⁻ anions [44]. With the increase of pH, the TC⁻ anions tended to attract more OH radicals due to the high electron density in the ring system. Two key-factors influence the TC degradation surface adsorption and formation of hydroxyl radical (OH[•]) by photocatalysis [44]. The change of internal electrostatic force between dimethylammonium, tricarbonyl and phenolic diketone groups of TC may influence the degradation efficiency of degradation [44].

Due to acidification of the TC solution by strong acidic pH_s of HCl (*i.e.* 3 and 4), the inorganic ClO⁻ radical ions can be produced via reaction of Cl⁻ with hydroxyl radicals. These inorganic radical anions show a much lower reactivity than OH[•], so the degradation of TC decreased as pH increases from pH = 3 to pH = 4. Also, a strong competition between TC and chloride anions with respect to [•]OH decreases the TC degradation [40]. Therefore, CAL30 surface might be obstructed by repulsive forces between two positively or negatively charged molecules. This result is in agreement with the study of others [44]. Considering the complex and concomitant phenomena, the best compromise seems to be obtained at a neutral pH.

3.6.5. Effectiveness of TC mineralization

Mineralization of TC was studied through the determination of total organic carbon (TOC) which was determined simultaneously with TC removal. The experiment was made under solar irradiation which was compared to that performed under UV-light after 300 min of irradiation. More than 90% of TC was removed under UV irradiation and 82%

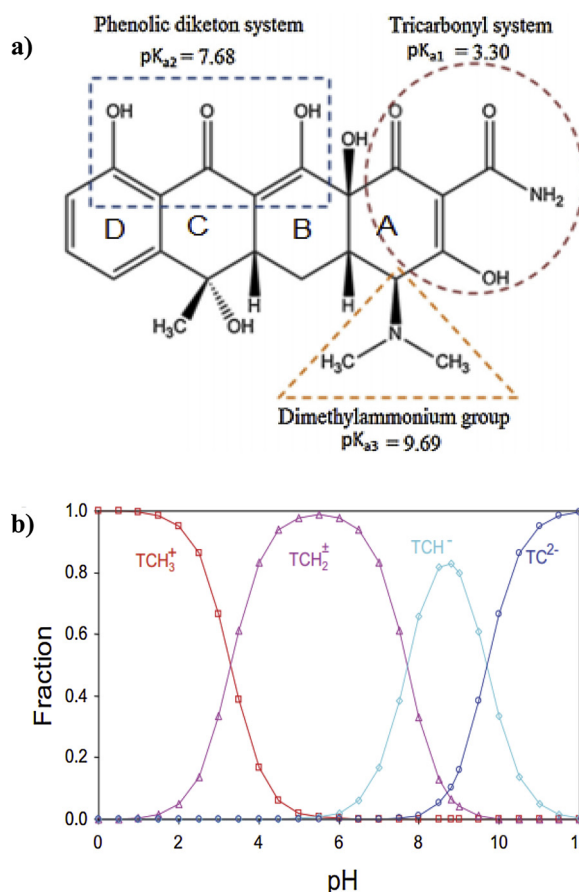


Fig. 13. a) Detailed chemical structure of tetracycline (C₂₂H₂₄N₂O₈), b) Molar fraction of cationic, neutral and anionic forms of TC [according to 43,44].

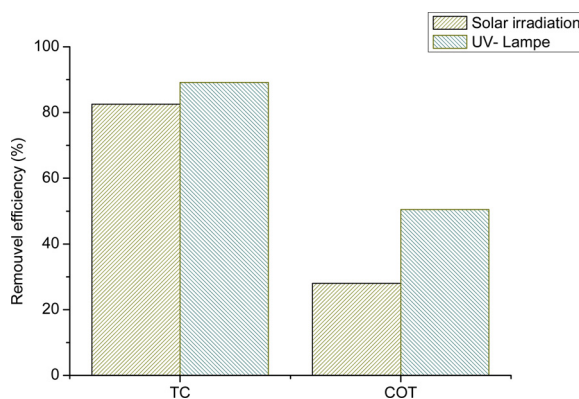
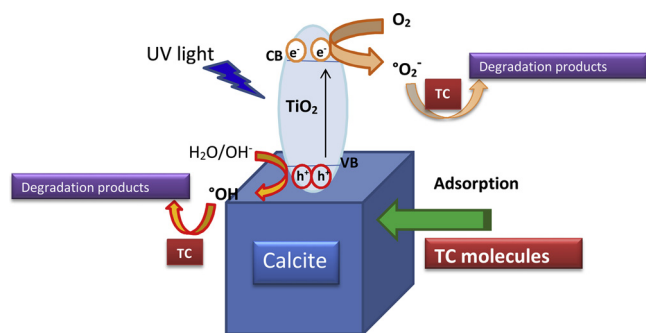


Fig. 14. Temporal variation of TC mineralization during the photodegradation by measuring TOC. [Exp. Cond.: pH ≈ 7, [CAL30] = 1.5 g.L⁻¹, Irradiation time = 300 min, and [TC]_i = 50 mg.L⁻¹].

under solar irradiation, in the same time close to 50% of TOC and 30% were eliminated respectively under UV light and solar irradiation (Fig. 14). Based on this result, it can be concluded that CAL30 is able to ensure full mineralization of TC whatever the conditions. However, the nature of the intermediate seems to be different, particularly, because under artificial light, TOC evolution follows the efficiency of TC degradation and the by-products in this case are probably more easily oxidized. The difference between TC and TOC removal evolution can be attributed to the decomposition of TC molecules into small intermediate metabolites of lower molecular weight than the original TC [40,45]. The overall intermediates competes with the degradation of



Scheme 1. Schematic representation of the photocatalytic process of calcite/titania/TC system.

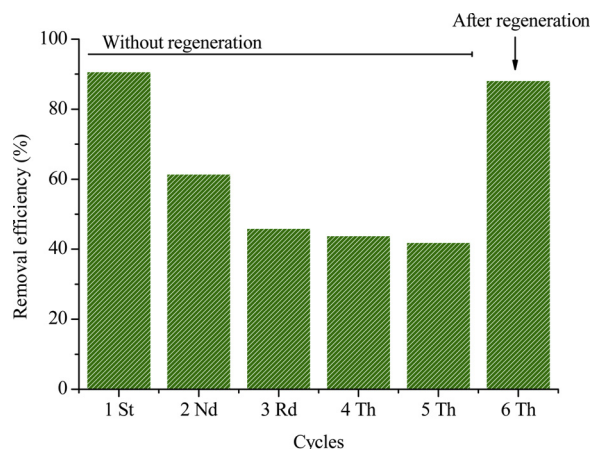


Fig. 15. Reuse cycles of CAL30.

[Exp.Cond.: pH ~7, [CAL30] = 1.5 gL⁻¹, [TC]_i = 50mgL⁻¹, Irradiation time = 4 h/cycle and UV-lamp: 24 W].

the starting molecule [46]. These would be responsible for the reduction of only 50% in the initial TOC. Furthermore, the maximal band absorption of TC was 360 nm, which was originated from aromatic rings B–D (Fig. 13), comprising the extended chromophores [47]. This absorption band gradually decreased with the irradiation time, which suggested that the fragmentation of phenolic groups connected to aromatic ring B [48].

In other works, it was observed that the mineralization fractions of TC photolysis and ozonation were only 15% and 5%, respectively, in spite of rapid removal of TC [49,50]. Accordingly, the oxidation efficiency of CAL30 under UV irradiation is much more attractive since the final objective is commonly to convert massif organic molecule (C₂₂H₂₄N₂O₈) to inorganic small molecules (CO₂, NH₃) [51]. Scheme 1 resumes the photocatalytic process of calcite/titania/TC system.

f) Life time of CAL30

The life time of the catalyst CAL30 was investigated under hard conditions, i.e, after each run the catalyst was just recovered by centrifugation to be used with a new contaminated solution. In this case, any process that can help to regenerate the catalyst such as filtration, water washing and heat treatment was not used. In this respect, Fig. 15 shows the efficiencies achieved after five cycles of reuse. It has been observed that the activity decreased gradually from 90.6% to 41.9% after five cycles of reuse, which correspond to 20 h under irradiation. The decrease of the efficiency is probably due to a poisoning effect of the byproduct of degradation which occupies the active sites. By contrast, when CAL30 was regenerated by water washing and heat treatment under the same conditions of the synthesis, 88.2% of efficiency was recovered indicating a loss of only 2.4%.

The recent advances in terms of tetracycline removal impose to compare CAL30 with other original catalysts. For instance, interesting

results were obtained using the nanocomposite Ag/Ag₃PO₄/BiVO₄/RGO which has the advantage to be photoactive under visible light and lead to 94.96% removal of TC (10 mg. L⁻¹) in 60 min [52]. However, at 50 mg L⁻¹ of TC, an important decrease of the efficiency was observed [52]. Fe-based MOFs also were applied to TC degradation under visible light, and such system combines both the adsorption and photocatalytic capability [53]. Due to the high contribution of the adsorption (for instance ~58% of TC for Fe-MIL-101), blocking effect of the active sites can take place, thus reducing the photocatalytic capability. Note that the adsorption phenomenon is considered as a displacement of the pollution and not a remediation. CAL30 is part of this promising catalyst evolution and demonstrates its effectiveness even under low UV irradiation.

4. Conclusion

Titania and new calcite-titania composite materials were successfully synthesized using the Sol-Gel technique. The phase identification demonstrated that calcite carbonate and slight content of palygorskite clay are the constituent of the raw material, while TiO₂ is in anatase. The specific surface area is augmented with increasing TiO₂ content into the CAL/TiO₂ system, however, the pore sizes diminished gradually. TiO₂ has also as an effect to increase the rugosity as well as the heterogeneity of the materials. CAL30 is the best prepared catalyst toward the degradation of TC and the mineralization takes place efficiently under UV-light as well as under solar irradiation. The current study constitutes a real alternative to decrease a cost-effective treatment of polluted water by using an Algerian natural material widely available and economically affordable.

References

- [1] M. Troell, R.L. Naylor, M. Metian, et al., Does aquaculture add resilience to the global food system? *Proceed. Nat. Acad. Sci.* 111 (2014) 13257–13263, <https://doi.org/10.3390/su6020836>.
- [2] J. van Rijn, Waste treatment in recirculating aquaculture systems, *Aquacult. Eng.* 53 (2013) 49–56, <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2012.11.010>.
- [3] A. Turcios, J. Papenbrock, Sustainable treatment of aquaculture effluents—what can we learn from the past for the future? *Sustainability* 6 (2014) 836–856, <https://doi.org/10.3390/su6020836>.
- [4] E.J. Peeler, N.G. Taylor, The application of epidemiology in aquatic animal health—opportunities and challenges, *Vet. Res.* 42 (2011) 94, <https://doi.org/10.1186/1297-9716-42-94>.
- [5] J. Romero, C.G. Feijóo, P. Navarrete, *Antibiotics in aquaculture—use, abuse and alternatives, Health and Environment in Aquaculture, InTech, 2012.*
- [6] F.C. Cabello, H.P. Godfrey, A. Tomova, L. Ivanova, H. Dolz, A. Millanao, A.H. Buschmann, Antimicrobial use in aquaculture re-examined: its relevance to antimicrobial resistance and to animal and human health, *Environ. Microbiol.* 15 (2013) 1917–1942, <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12134>.
- [7] V.J. Rejish Kumar, V. Sukumaran, C. Achuthan, V. Joseph, R. Phillip, I.S. Bright Singh, Molecular characterization of the nitrifying bacterial consortia employed for the activation of bioreactors used in brackish and marine aquaculture systems, *Int. Biodeter. Biodegrad.* 78 (2013) 74–81, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.01.002>.
- [8] A. Neori, T. Chopin, M. Troell, A.H. Buschmann, G.P. Kraemer, C. Halling, M. Shpigel, C. Yarish, Integrated aquaculture: rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture, *Aquaculture* 231 (2004) 361–391, <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2003.11.015>.
- [9] F. Saadati, N. Keramati, M.M. Ghazi, Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 757–782, <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1159093>.
- [10] Q. Zhao, J. Chen, F. Luo, L. Shen, Y. Wang, K. Wu, M. Lu, Assembly of ordered polyaniline-graphene hybrid nanomaterials based on poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) functionalized graphene nanosheets, *Synth. Met.* 221 (2016) 103–113, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.08.010>.
- [11] M. Minella, D. Fabbri, P. Calza, C. Minerò, Selected hybrid photocatalytic materials for the removal of drugs from water, *Current Opin. Green Sustain. Chem.* 6 (2017) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.05.002>.
- [12] D.E. Bayraktepe, Z. Yazan, K. Polat, Sensitive and selective voltammetric determination of anti-cancer agent shikonin on sepiolite clay/TiO₂ nanoparticle/MWCNTs composite carbon paste sensor and investigation of its electro-oxidation mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 780 (2016) 38–45, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.035>.
- [13] R. Liu, J. Wang, J. Zhang, S. Xie, X. Wang, Z. Ji, Honeycomb-like micro-mesoporous structure TiO₂/sepiolite composite for combined chemisorption and photocatalytic elimination of formaldehyde, *Microporous Mesoporous Mater.* 248 (2017)

- 234–245, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.029>.
- [14] Y. Kameshima, Y. Tamura, A. Nakajima, K. Okada, Preparation and properties of TiO₂/montmorillonite composites, *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 20–23, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.03.005>.
- [15] H. Liang, Z. Wang, L. Liao, L. Chen, Z. Li, J. Feng, High performance photocatalysts: montmorillonite supported-nano TiO₂ composites, *Optik – Internat. J. Light Electron Optics* 136 (2017) 44–51, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.018>.
- [16] Y. Jia, W. Han, G. Xiong, W. Yang, Layer-by-layer assembly of TiO₂ colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 326–331, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.020>.
- [17] Q. Sun, H. Li, B. Niu, X. Hu, C. Xu, S. Zheng, Nano-TiO₂ immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu²⁺ removal from aqueous solution, *Procedia Eng.* 102 (2015) 1935–1943, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.334>.
- [18] K. Dedkova, K. Matejova, J. Lang, P. Peikertova, K.M. Kutlakova, L. Neuwirthova, K. Frydrysek, J. Kukutschova, Antibacterial activity of kaolinite/nano TiO₂ composites in relation to irradiation time, *J. Photochem. Photobiol. B* 135 (2014) 17–22, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.04.004>.
- [19] J. Zhang, L. Zhang, S. Zhou, H. Chen, H. Zhong, Y. Zhao, X. Wang, Magnetically separable attapulgite–TiO₂–FexOy composites with superior activity towards photodegradation of methyl orange under visible light radiation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3884–3889, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.094>.
- [20] J. Kontrec, M. Ukrainczyk, B.N. Džakula, D. Kralj, Precipitation and characterization of hollow calcite nanoparticles, *Cryst. Res. Technol.* (2013), <https://doi.org/10.1002/crat.201300178>.
- [21] B. Wang, F.C. de Godoi, Z. Sun, Q. Zeng, S. Zheng, R.L. Frost, Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: natural porous diatomite supported titania nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 438 (2015) 204–211, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.064>.
- [22] L.R. Guidi, F.A. Santos, A.C.S.R. Ribeiro, C. Fernandes, L.H.M. Silva, M.B.A. Gloria, Quinolones and tetracyclines in aquaculture fish by a simple and rapid LC-MS/MS method, *Food Chem.* 245 (2018) 1232–1238, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.094>.
- [23] Y. Bessekhouad, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, UV–vis versus visible degradation of acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductor suspension, *J. Photochem. Photobiol., A* 183 (2006) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.03.025>.
- [24] S. Li, P. Leroy, F. Heberling, N. Devau, D. Jougnot, C. Chiaberge, Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 262–275, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.075>.
- [25] J. You, F. Chen, X. Zhao, Z. Chen, Preparation, characterization and catalytic oxidation property of CeO₂/Cu²⁺-attapulgite (ATP) nanocomposites, *J. Rare Earths* 28 (2010) 347–352, [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(10\)60328-6](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(10)60328-6).
- [26] J.Y. Chen, C.Y. Yang, P.Y. Chen, Synthesis of hierarchically porous structured CaCO₃ and TiO₂ replicas by sol-gel method using lotus root as template, *Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl.s* 67 (2016) 85–97, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.092>.
- [27] S.K. Padmanabhan, S. Pal, E. Ul Haq, A. Licciulli, Nanocrystalline TiO₂-diatomite composite catalysts: effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B, *Appl. Catal., A* 485 (2014) 157–162, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.002>.
- [28] S. Yang, G. Liang, A. Gu, H. Mao, Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intra-gallery templating method, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3948–3954, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.019>.
- [29] G. Zhang, B. Wang, Z. Sun, S. Zheng, S. Liu, A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 17512–17522, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085449>.
- [30] M. Hema, A.Y. Arasi, P. Tamilselvi, R. Anbarasan, Titania nanoparticles synthesized by sol-gel technique, *Chem. Sci. Trans.* 2 (2012) 239–245, <https://doi.org/10.7598/cst2013.344>.
- [31] D. Papoulis, S. Komarneni, D. Panagiotaras, A. Nikolopoulou, H. Li, S. Yin, S. Tsugio, H. Katsuki, Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: part I. Synthesis and characterization, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 191–197, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.003>.
- [32] G. Zhang, B. Wang, Z. Sun, S. Zheng, S. Liu, A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 17512–17522, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085449>.
- [33] Z. Li, C. Huang, L. Guo, L. Cui, B. Zhou, Mass production and application of TiO₂@CaCO₃ composites in interior emulsion coatings, *Colloids Surf., A* 498 (2016) 98–105, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.038>.
- [34] C.W. Loy, K. Amin Matori, W.F. Lim, S. Schmid, N. Zainuddin, Z. Abdul Wahab, Z. Nadakkavil Alassan, M.H. Mohd Zaid, Effects of calcination on the crystallography and nonbiogenic aragonite formation of ark clam shell under ambient condition, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016) 1–8, <https://doi.org/10.1155/2016/2914368>.
- [35] J. Niu, S. Ding, L. Zhang, J. Zhao, C. Feng, Visible-light-mediated Sr-Bi₂O₃ photocatalysis of tetracycline: kinetics, mechanisms and toxicity assessment, *Chemosphere* 93 (2013) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.043>.
- [36] L. Bouna, B. Rhouta, F. Maury, A. Jada, F. Senocq, M.C. Lafont, Photocatalytic activity of TiO₂/stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions, *Clay Miner.* 49 (2014) 417–428, <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.3.05>.
- [37] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 156–159, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.016>.
- [38] M. Ahmadi, H. Ramezani Motlagh, N. Jaafarzadeh, A. Mostoufi, R. Saeedi, G. Barzegar, S. Jorfi, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>.
- [39] G.H. Safari, M. Hoseini, M. Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A.H. Mahvi, Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2014) 603–616, <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0706-9>.
- [40] A. Nezamzadeh-Ejhi, A. Shirzadi, Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline, *Chemosphere* 107 (2014) 136–144, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.015>.
- [41] A. Ibbadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218, <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [42] A. Durán-Álvarez, M. Maldonado-Domínguez, O. González-Antonio, C. Durán-Valencia, M. Romero-Ávila, F. Barragán-Aroche, Sn. López-Ramírez, Experimental–theoretical approach to the adsorption mechanisms for anionic, cationic, and zwitterionic surfactants at the Calcite–Water interface, *Langmuir: ACS J. Surf. Colloids* 32 (2016) 2608–2616, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04151>.
- [43] Z. Li, V.M. Kolb, W.-T. Jiang, H. Hong, FTIR and XRD investigations of tetracycline intercalation in smectites, *Clays Clay Miner.* 58 (2010) 462–474, <https://doi.org/10.1346/ccmn.2010.0580402>.
- [44] V.H. Tran Thi, B.K. Lee, Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 329–339, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.066>.
- [45] F. Chen, Q. Yang, J. Sun, F. Yao, S. Wang, Y. Wang, X. Wang, X. Li, C. Niu, D. Wang, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by AgI/BiVO₄ heterojunction under visible-light irradiation: mineralization efficiency and mechanism, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 32887–32900, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12278>.
- [46] C.V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J.J. López-Peñalver, Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 89–95, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.096>.
- [47] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhang, C. Lu, Q. Huang, J. Wu, F. Liu, Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 35–43, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.086>.
- [48] Y. Wang, H. Zhang, L. Chen, Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor, *Catal. Today* 175 (2011) 283–292, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.001>.
- [49] I. Dalmazio, M.O. Almeida, R. Augusti, T.M. Alves, Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 18 (2007) 679–687, <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2006.12.001>.
- [50] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen, Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria, *Chemosphere* 73 (2008) 377–382, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.042>.
- [51] C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M.A. Mondaca, C. Zoror, S. Malato, H.D. Mansilla, Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A* 184 (2006) 141–146, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.007>.
- [52] F. Chen, Q. Yang, X. Li, G. Zeng, D. Wang, C. Niu, J. Zhao, H. An, T. Xie, Y. Deng, Hierarchical assembly of graphene-bridged Ag₃PO₄/Ag/BiVO₄ (040) Z-scheme photocatalyst: an efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation, *Appl. Catal., B* 200 (2017) 330–342, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.021>.
- [53] D. Wang, F. Jia, H. Wang, F. Chen, Y. Fang, W. Dong, G. Zeng, X. Li, Q. Yang, X. Yuan, Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018) 273–284, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.067>.

Annexe II

Détermination des constantes de vitesse d'élimination photocatalytique de la tétracycline (TC)

I. Détermination des k_i pour les catalyseurs élaborés

Les tracés des graphes $\ln(C_t/C_0)=f(t)$

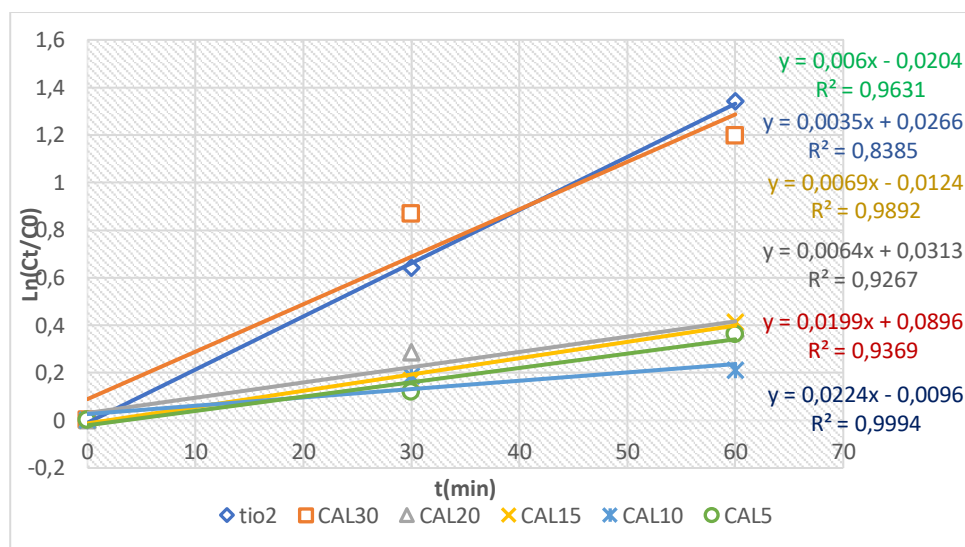


Figure 1 détermination de la constante de vitesse d'élimination de la TC par les catalyseurs élaborés

I.1 Calcul des vitesses de dégradation de la TC pour chaque catalyseur élaboré

Tableau 1 Paramètres cinétiques de la dégradation de la TC par les catalyseurs élaborés

Catalyseur	Photolyse	CAL	CAL5	CAL10	CAL15	CAL20	CAL30	TiO ₂
%R (1h OBS)	3,27	54,89	23,97	18,96	27,61	31,95	55,98	9,62
C _{eq} (mg, L ⁻¹)	48,36	22,7	39,96	40,51	36,19	34,02	22,008	45,18
K _i (min ⁻¹)	0,0006	0,0003	0,006	0,0035	0,0069	0,0064	0,02	0,0224
r (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0290	0,0068	0,2397	0,1417	0,2497	0,2177	0,4401	1,0120
r.10 ² (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	2,90	0,68	23,97	14,17	24,97	21,77	44,01	101,20

II. Détermination des k_i des paramètres influençant la dégradation de la TC par le CAL30

II.1 Influence de la masse du CAL30

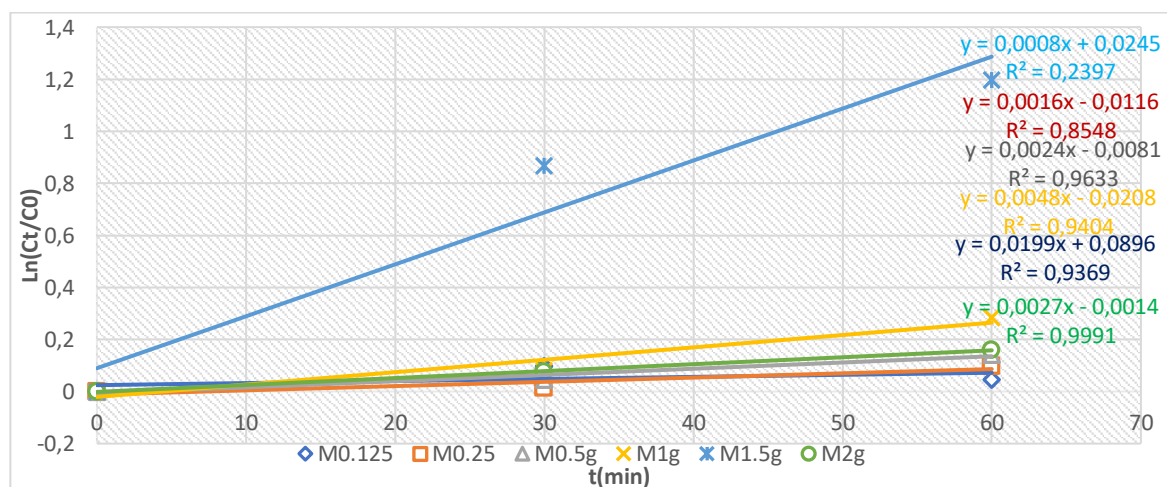


Figure 2 détermination de la constante de vitesse d'élimination de la TC en fonction de la masse de CAL30 mise en jeu

Tableau 2 Paramètres cinétiques de la dégradation de la TC par en fonction de la masse du CAL30

MASSE de CAL30(g. L ⁻¹)	0,125	0,25	0,5	1	1,5	2
C _{eq} (mg. L ⁻¹)	40,37	26,23	35,92	24,43	22	14,81
K _i (min ⁻¹)	0,0008	0,0016	0,0024	0,0048	0,0199	0,0027
r (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0322	0,042	0,0862	0,1172	0,4378	0,0399
r*100 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	3,22	4,12	8,62	11,72	43,78	3,99

II.2 Influence de la concentration initiale en TC

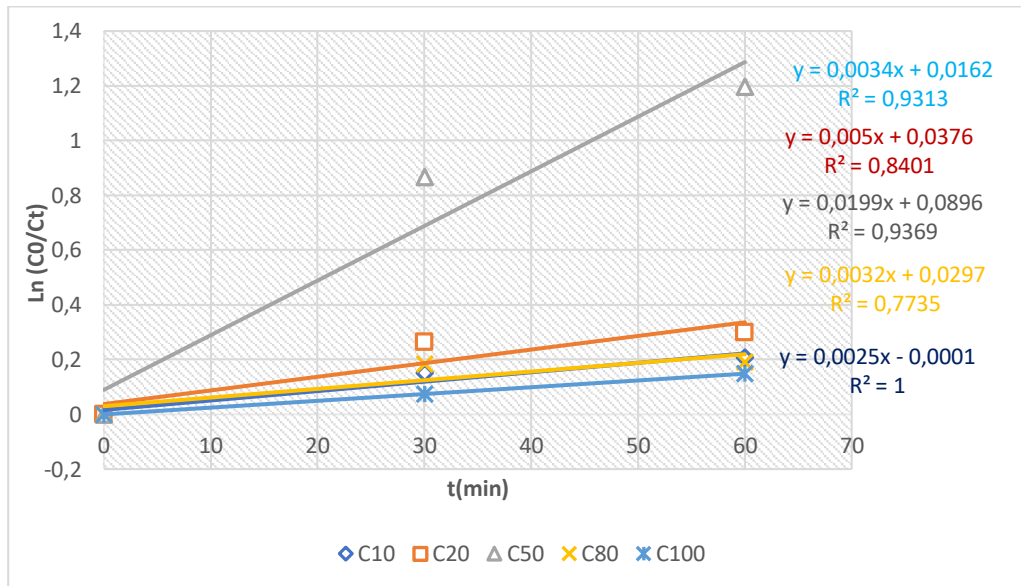


Figure 3 Détermination de la constante de vitesse d'élimination de la TC en fonction de la concentration initiale de la TC

Tableau 3 Tableau 4 Paramètres cinétiques de la dégradation de la TC par en fonction de la concentration initiale de la TC

C ₀ (mg. L ⁻¹)	10	20	50	80	100
C _{eq} (mg. L ⁻¹)	2,43	4,84	22	44,13	58,81
K _i (min ⁻¹)	0,0034	0,005	0,0199	0,0032	0,0025
R (mg. L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0082	0,0242	0,4378	0,1412	0,1470
R*100(mg. L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,8262	2,42	43,78	14,12	14,70

II.3 Influence du pH de la solution

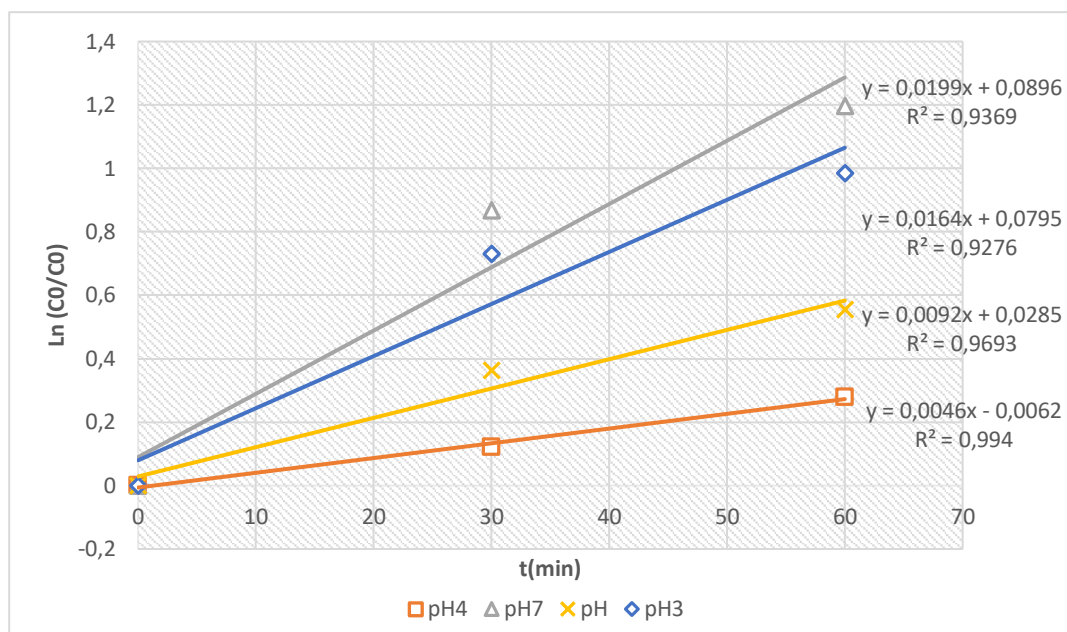


Figure 4 Détermination de la constante de vitesse d'élimination de la TC en fonction du pH

Tableau 5 Paramètres cinétiques de la dégradation de la TC par en fonction du pH de la solution

pH	3	4	7	9
C_{eq} (mg. L ⁻¹)	24,92	33,8	22	19,42
K_i (min ⁻¹)	0,0164	0,0046	0,0199	0,0092
R (mg. L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,4086	0,1554	0,4378	0,1786
$R*100$ (mg. L ⁻¹ .min ⁻¹)	40,86	15,54	43,78	17,86

Détermination des constantes de vitesse d'élimination photocatalytique des NH_4^+

III. Détermination des k_i des paramètres influençant la dégradation de la TC par le CAL30

III.1 Influence de la masse du CAL20

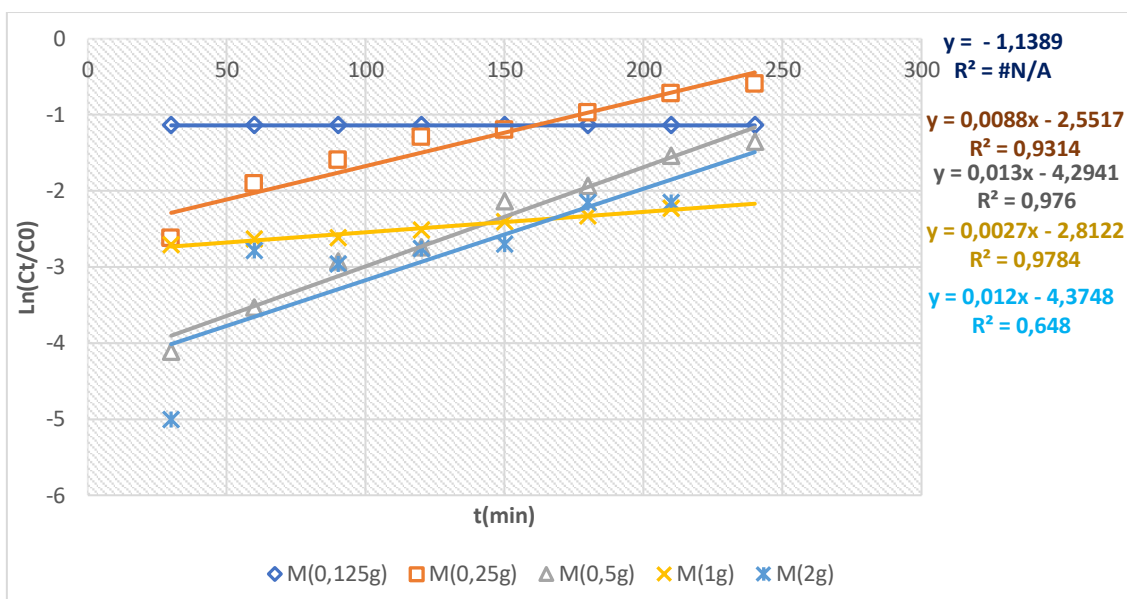


Figure 5 détermination de la constante de vitesse d'élimination des NH_4^+ en fonction de la masse de CAL20 mise en jeu

III.2 Influence de la concentration initiale en TC

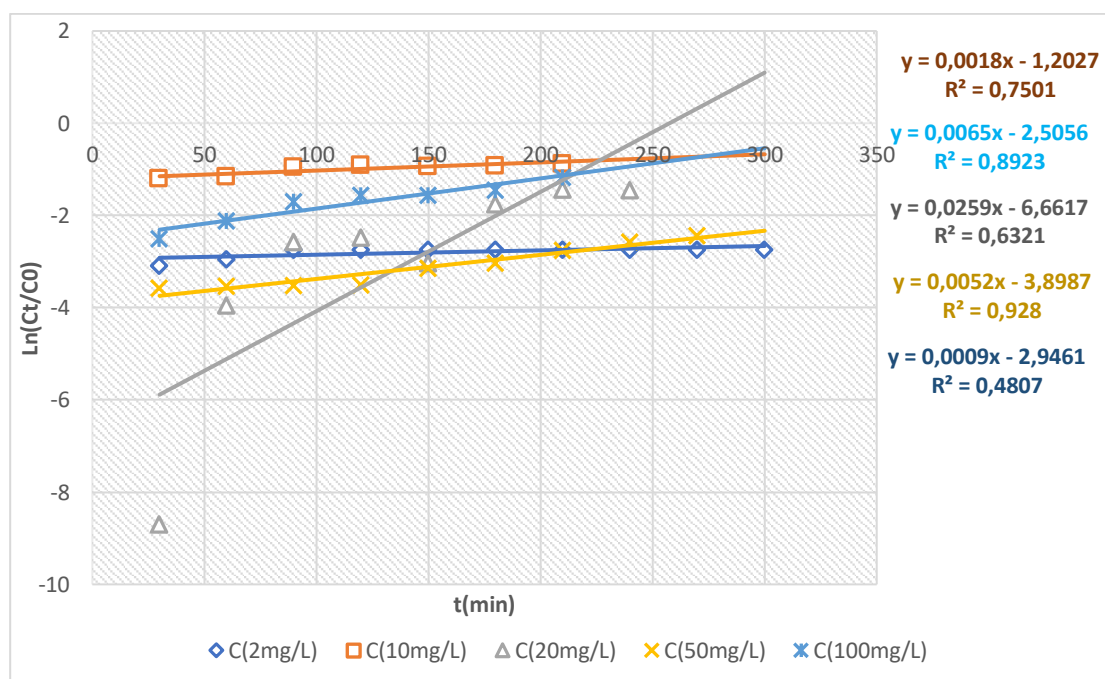


Figure 6 Détermination de la constante de vitesse d'élimination des NH_4^+ en fonction de la concentration initiale en NH_4^+

III.3 Influence du pH de la solution

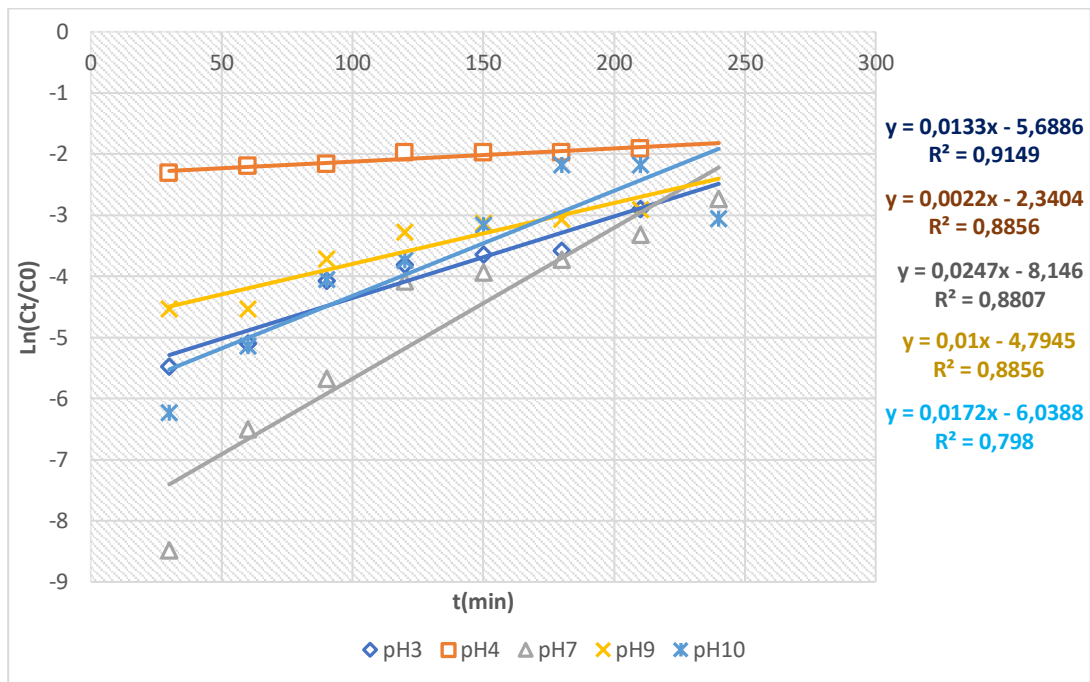


Figure 7 Détermination de la constante de vitesse d'élimination des NH_4^+ en fonction du pH

Détermination des constantes de vitesse pour la détermination de la masse optimale pour l'oxydation photocatalytique des ions ammonium NH₄⁺

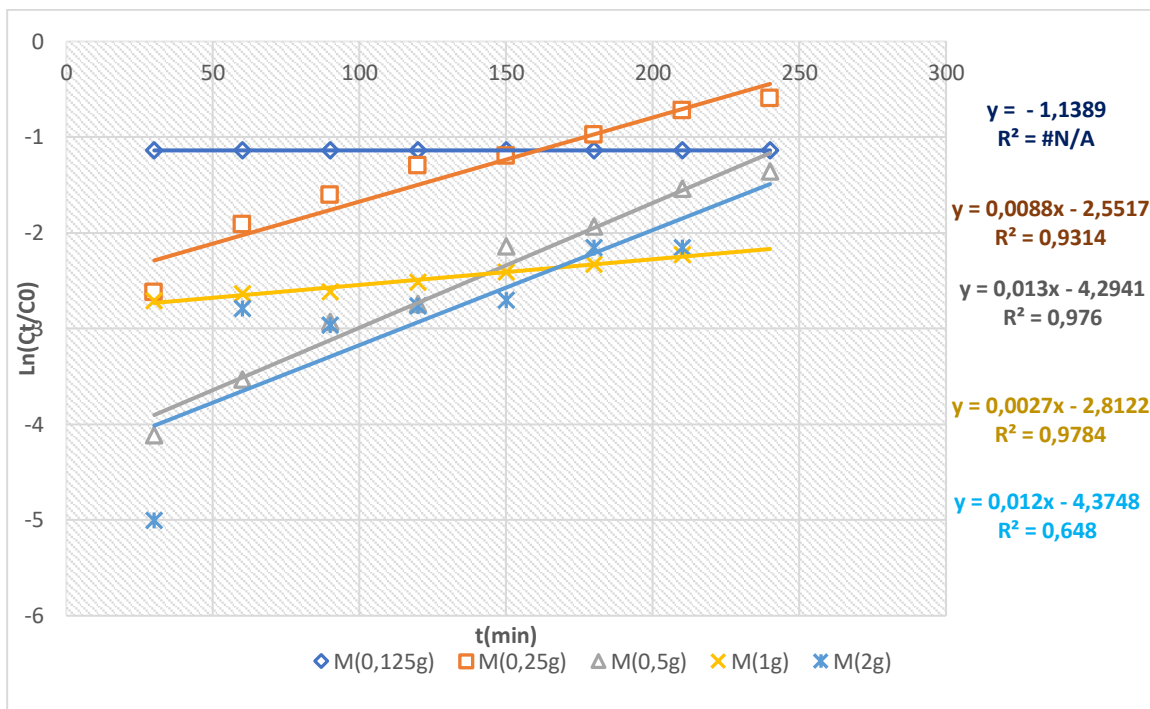


Figure 1 détermination des k_i en fonction de la concentration initiale du CAL20

1- Détermination des constantes de vitesse pour la détermination de la concentration optimale pour l'oxydation photocatalytique des ions ammonium NH₄⁺

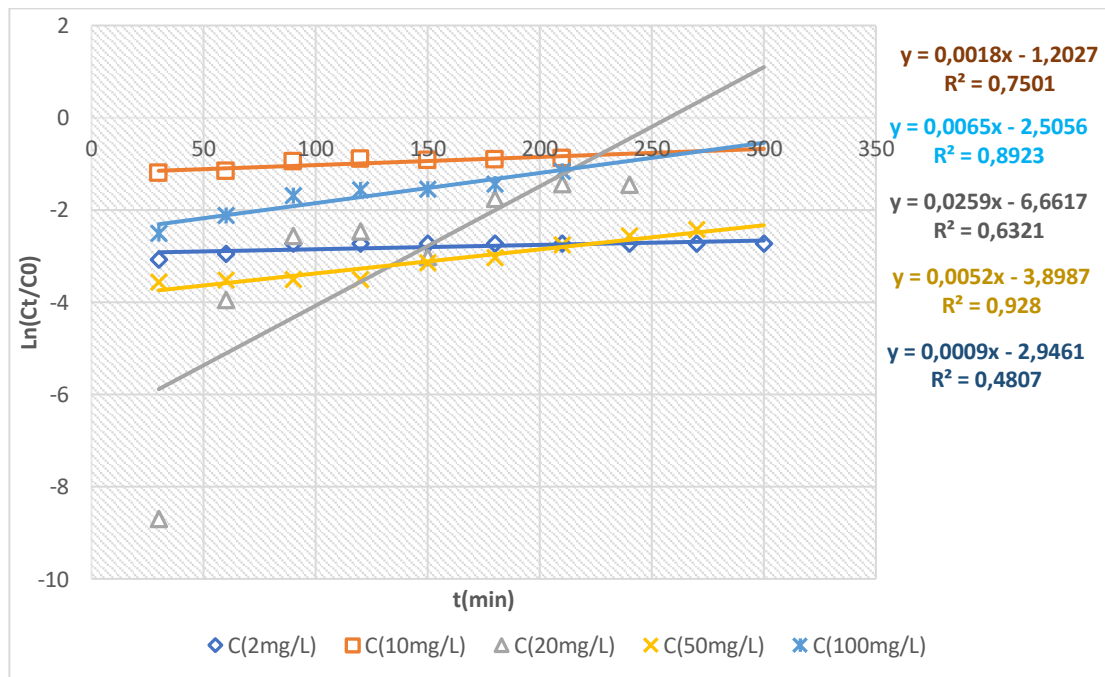


Figure 2 détermination des k_i en fonction de la concentration en NH₄⁺ mise en réaction

2- Détermination des constantes de vitesse pour la détermination du pH optimale pour l'oxydation photocatalytique des ions ammonium NH_4^+

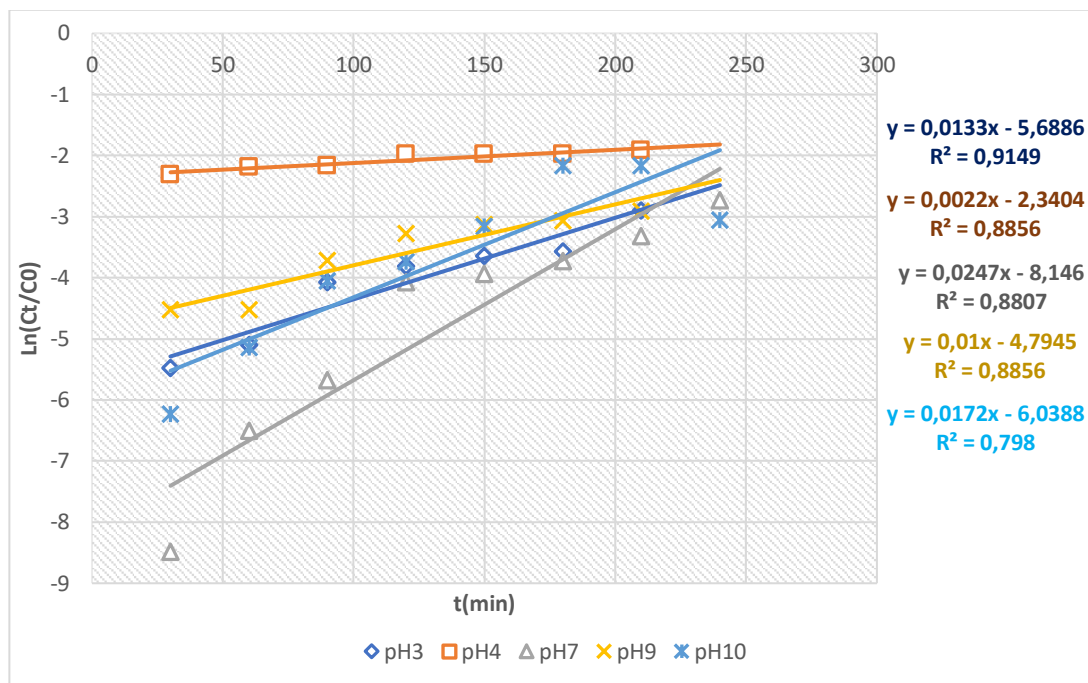


Figure 3 Détermination des k_i en fonction du pH de la solution