



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés de l'environnement

Option: Génie Chimique

Thème

**Photodégradation catalytique d'un produit pharmaceutique en
présence d'une argile modifiée**

Présenté par

1-BENGHALI Nesrine

2-BENANI Yasmina

Soutenu le 4/7/ 2022 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	DRIOUCH-BAGHDAD Aouatif	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	KHELIFA Mounir	doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M) dirigée par Madame NEMCHi Fadéla, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude de nous avoir accueillies au sein du labo.

La présentation de ce travail nous offre l'occasion d'exprimer notre profonde gratitude à Madame MAROUF Kheira, Professeure à l'Université de Mostaganem, d'être à l'origine du thème de ce mémoire de fin d'études de master en génie des procédés option génie chimique, et qui a bien voulu diriger ce travail pendant toute la durée de l'expérimentation et la mise en forme du document final. Nous sommes heureuses de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous sommes reconnaissantes à Madame DRIOUCH-BAGHEDAD Aouatif, Maître de conférences A à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepter d'examiner ce mémoire malgré ses nombreuses occupations

Un grand merci, par ailleurs, à notre co-encadrant, Monsieur KHELIFA Mounir, doctorant à l'Université de Mostaganem, pour sa disponibilité infinie et sa précieuse contribution à la réalisation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier Mademoiselle HALLOUI Latifa, doctorante 3ème cycle à l'Université de Mostaganem, pour son suivi constant et ses encouragements.

Nos remerciements vont également au personnel de laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M).

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance envers nos amis et nos familles qui nous ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de notre démarche.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
Références Bibliographique.....	03
CHAPITRE I. CONSIDERATIONS THEORIQUES.....	05
I.1.INRODUCTION.....	05
I.2.PHOTODEGRADATION.....	05
I.2.1. Photocatalyse.....	06
I.2.1.1. Introduction.....	06
I.2.1.2. Photocatalyse hétérogène.....	06
I.3.LES ARGILES.....	08
I.3.1. Introduction	08
I.3.2. Définition.....	08
I.3.3 Structure des argiles.....	08
I.4. HALLOYSITE.....	09
I.4.1. Structure de l'halloysite.....	09
I.4.2. Halloysite algérienne ou le DD3.....	10
I.4.3. Utilisations de l'halloysite dans le domaine de la catalyse.....	11
I.5. CHLORAMPHENICOL.....	12
I.5.1. Introduction.....	12
I.5.2. Définition.....	12
I.5.3. Propriétés physico-chimiques.....	13
I.5.4. Utilisation du chloramphénicol.....	14

I.5.5. Toxicité du chloramphénicol.....	14
I.5.6. Méthode d'élimination.....	15
I.5.7. Photodégradation de Chloramphénicol.....	16
I.6. CONCLUSION.....	16
Références Bibliographique.....	17
CHAPITRE. II. PHOTODEGRADATION DU CHLORAMPHENICOL.....	23
II.1. INTRODUCTION.....	23
II.2. TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN ABSENCE DE CATALYSEUR.....	23
II.2.1. Courbe d'étalonnage.....	23
II.2.2. Mode opératoire.....	25
II.2.3. Analyse par spectrophotométrie UV.....	26
II.2.4. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO).....	31
II.3. TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN PRESENCE DE CATALYSEUR	32
II.3.1. Introduction.....	32
II.3.2. Modification de l'halloysite par l'acide sulfurique.....	33
II.3. 3. Photocatalyse de CAP en présence de l'halloysite modifiée	34
II.3.3.1. Optimisation de la quantité du catalyseur.....	34
II.3.3.2. Photodégradation catalytique de CAP en présence de H-10M.....	36
II.3.3.3. Effet de Ph.....	36
II.3. 4. Photocatalyse de CAP en présence de H-10M combiné à TiO ₂	38
II.3.4.1. Introduction.....	38

II.3.4.2. Principe.....	38
II.3.5. Photocatalyse en présence de H-10M et de TiO ₂	39
II.3.5.1. Effet de la concentration de TiO ₂	39
II.3.5.2. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO).....	43
II.3.6. Effet de la concentration initiale de CAP.....	44
II.4. ACTIVITE CATALYTIQUE DE H-10M.....	47
II.5. CONCLUSION.....	48
Références Bibliographique.....	49
CHAPITRE III. PLAN D'EXPERIENCE.....	51
III.1. INTRODUCTION.....	51
III.2. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES.....	51
III.2.1. Notion d'espace expérimental.....	51
III.2.2. Notion de surface de réponse.....	52
III.2.3. Notion de modélisation mathématique.....	53
III.3. PLAN FACTORIEL COMPLET à 2 NIVEAUX.....	54
III.4. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS.....	55
III.4.1. Influence des effets.....	55
III.4.1.1. Graphique de contour.....	59
III.4.2. Modèle mathématique.....	60
III.4.3. Adéquation du modèle.....	60
III.4. CONCLUSION.....	61
Références Bibliographique.....	62
CONCLUSION GENERALE.....	63

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, le nombre de composés pharmaceutiques actifs découverts dans l'environnement naturel à travers le monde a augmenté en raison de leur utilisation considérable dans la vie quotidienne. Ces produits considérés comme contaminants émergents sont continuellement rejetés dans l'environnement aquatique sans aucune restriction, posant des risques potentiels pour la santé publique et l'environnement.

Les antibiotiques ont été le plus détectés dans les eaux usées, les eaux naturelles, les eaux de surface et les eaux souterraines [1]. Ces derniers que ce soit à usage humain et/ou vétérinaire offrent de nombreux avantages dans le traitement des maladies d'origine bactérienne. Parmi ces produits, nous avons le chloramphénicol, un antibiotique à large spectre et un agent très efficace dans le traitement des infections oculaires superficielles et les otites externes. Il est, également, prescrit dans le cas des infections sévères, telles que les rickettsies, les méningites causées par *Haemophilus Influenza*, *Neisseria meningitidis*, ou *Streptococcus pneumoniae*... Cependant, le chloramphénicol présente des effets néfastes pour l'environnement et la santé humaine. En effet, cet antibiotique a un effet toxique direct sur les mitochondries humaines et peut provoquer des dysfonctionnements de la moelle osseuse au cours du traitement. Cet effet se manifeste d'abord par une chute du taux d'hémoglobine lorsque le patient reçoit une dose cumulative de 20 g [2-3].

L'élimination de ce produit des eaux usées est donc primordiale. C'est ainsi qu'un certain nombre de chercheurs ont proposé différentes méthodes de traitement, citons l'adsorption sur charbon actif [5], la biodégradation [6], l'électrochimie [7] la photocatlyse [8]. La photodégradation catalytique est le procédé qui a attiré l'attention de plusieurs scientifiques, étant donné qu'il ne nécessite pas de moyens coûteux et facile à mettre en œuvre. Il fait partie des procédés d'oxydation avancée faisant appel à des espèces radicalaires très réactives et très oxydantes. Ainsi, la photodégradation catalytique du chloramphénicol a été réalisée en présence de TiO_2 [9], oxydes bimétalliques cuivre-cobalt dopés au soufre [10], nanocomposite à base de TiO_2 modifié par des polyènes [11]...

Actuellement, la communauté scientifique s'est tournée vers la recherche de nouveau matériau avec des propriétés catalytiques intéressantes et bon marché. C'est ainsi qu'il y a un certain

INTRODUCTION GENERALE

nombre d'années que le laboratoire SEA2M s'intéresse à la valorisation de matière première locale telles que la dolomie et l'halloysite. Si ces deux matériaux ont fait l'objet de plusieurs études couronnées par des publications [12-14] quant à leur emploi en tant qu'adsorbants, il existe peu de travaux consacrés à leur utilisation en tant que catalyseur [15].

Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes intéressées à la photodégradation du chloramphénicol en utilisant une halloysite modifiée chimiquement comme catalyseur. Ainsi, notre travail est divisé en trois chapitres :

Le chapitre I porte sur des considérations théoriques sur le principe de la photodégradation, l'halloysite et son utilisation, le chloramphénicol, sa toxicité et les méthodes d'élimination. Le chapitre II, expérimental, est consacré à la photodégradation de chloramphénicol en absence et présence de l'halloysite en tant que catalyseur. Au préalable, cette dernière subira une modification chimique via une attaque acide. Le troisième chapitre, est dédié à la planification des expériences en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres expérimentaux tels que le temps de traitement, concentrationainsi que leur influence sur la photodégradation de chloramphénicol.

Références Bibliographiques

- [1] J. Li, W. Cheng, L. Xu, Y. Jiao, A.S. Baig, H. Chen, Occurrence and removal of antibiotics and the corresponding resistance genes in wastewater treatment plants: effluents' influence to down-stream water environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, (2016) 6826–683.
- [2] DH. Paris, JS. Dumler, State of the art of diagnosis of rickettsial diseases: the use of blood specimens for diagnosis of scrub typhus, spotted fever group rickettsiosis, and murine typhus, *Curr. Opin Infect. Dis.* 29(5), (2016) 433-9.
- [3] A. Mirecka, Etiological agents of bacterial meningitis in adults and antibiotic susceptibility of *Streptococcus pneumoniae* isolated between 2009-2016 from patients of Regional Specialist Hospital of Dr Wł. Biegański in Łódź, *Przegl Epidemiol.* 72(3), (2018) 313-324.
- [4] Wang X, Xie Y, Tong W, Hu W, Wang Y, Zhang Y Photochemical degradation of chloramphenicol over jarosite/oxalate system: performance and mechanism investigation. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 2021, 104570.
- [5] Diaw AKD M.L., D. Gningue-Sall, S. Efremova Aaron, J-J Aaron, Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 2020, 29927–29942.
- [6] T. Zhang, Y. Yang, X. Li, Y. Jiang, X. Fan, P. Du, H. Li, N. Wang, Z. Zhou, Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound. *Environ Technol (united Kingdom)* 42, 2021, 571–583.
- [7] Q. Xiong, L.X. Hu, Y.S. Liu, T.T. Wang, G.G. Ying, New insight into the toxic effects of chloramphenicol and roxithromycin to algae using FTIR spectroscopy. *Aquat Toxicol* 207, 2019, 197–207.
- [8] R. Parthasarathy, M. Chandrika, H.C. Yashavantha Rao, S. Kamalraj, C. Jayabaskaran, A. Pugazhendhi, Molecular profiling of marine endophytic fungi from green algae: Assessment of antibacterial and anticancer activities. *Process Biochem* 96, 2020, 11–20.
- [9] Cao Y, Qiu W, Zhao Y, Li J, Jiang J, Yang Y, Pang S-Y, Liu G, The degradation of chloramphenicol by O₃/PMS and the impact of O₃-based AOPs pre-oxidation on dichloroacetamide generation in post-chlorination. *Chem. Eng. J.* 401, 2020, 126146.
- [10] Luo L, Gu C, Li M, Zheng X, Zheng F (2018) Determination of residual 4-

INTRODUCTION GENERALE

nitrobenzaldehyde in chloramphenicol and its pharmaceutical formulation by HPLC with UV/Vis detection after derivatization with 3-nitrophenylhydrazine. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 156, 2018, 307–312.

- [11] D. Chen, J-M Delmas, D. Hurtaud-Pessel, E. Verdon, Development of a multi-class method to determine nitroimidazoles, nitrofurans, pharmacologically active dyes and chloramphenicol in aquaculture products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chem.* 311, 2020, 125924.
- [12] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sc. Techn.* 77, (2018) 1921.
- [13] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf Khelifa, A. Çoruh & A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, (2019) 4253–4260.
- [14] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415, (2021) 125656.
- [15] I. Belarbi, A. Çoruh, R. Hamacha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Development and characterization of a new dolomite based catalyst: application to the photocatalytic degradation of pentachlorophenol, *Water Sc. Technol.* 79, (2019) 741-752.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.1. INTRODUCTION

Depuis quelques années, la présence de médicaments, notamment d'antibiotiques, dans le milieu aquatique est devenue de plus en plus préoccupante [1]. Les substances antibiotiques ne sont pas facilement biodégradables, soit passent intacts dans les stations d'épuration biologiques, soit s'adsorbent sur les boues activées avec désorption et s'accumulent dans l'environnement [2-3]. Ces derniers comprennent le chloramphénicol (CAP) qui est un antibiotique unique parce qu'il a été le premier produit naturel trouvé contenant un groupe nitro avec une structure relativement simple. Cependant, sa présence dans les milieux aquatiques peut menacer l'écosystème car c'est un polluant organique très toxique [4]. Donc il est urgent de développer une méthode efficace pour l'éliminer des eaux usées. Parmi ces méthodes se trouve la photodégradation catalytique ou la photocatalyse.

I.2. PHOTODEGRADATION

La photo-dégradation est due à l'absorption de photons $h\nu$ provenant d'une source de lumière que ce soit le visible ou l'ultra-violet. La plupart des composés organiques sont sensibles à cette dégradation initiée par les UV ou la lumière visible [5].

La photo-dégradation est l'un des procédés d'oxydation avancée (POA). Elle fait référence à un ensemble de processus d'oxydation, utilisant des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux OH^\bullet ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [6]. Ces derniers sont mis à contribution afin de détruire les composés organiques complexes non biodégradables et plus récalcitrants.

Lorsque l'eau liquide est exposée à un rayonnement UV avec des longueurs d'onde supérieures à 200 nm, les phénomènes les plus probables résultant de son absorption sont la rupture homolytique des deux liaisons $O - H$ et la génération de radicaux hydroxyles (Eq. I.1) [7].





La photodégradation peut être directe c'est-à-dire une simple photolyse correspondant à l'irradiation de la molécule à détruire en passant par un état excité favorisant sa décomposition. Elle peut être également réalisée en présence de catalyseur lorsque la photolyse ne suffit pas.

I.2.1 Photocatalyse

I.2.1.1. Introduction

La photocatalyse ou photodégradation catalytique est un moyen très efficace pour l'élimination des composés organiques, tels que les phénols, les produits pharmaceutiques, les colorants....Ce type de procédé intervient lorsque la molécule considérée ne peut être directement dégradée par les rayons UV (la photolyse). Ce procédé nécessite, ainsi, l'utilisation d'un catalyseur. Il s'agit généralement d'un semi-conducteur dont l'irradiation par les rayonnements UV conduit à la formation d'espèces très réactives [8]. On peut distinguer deux types de photocatalyse:

- La photocatalyse homogène où le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.
- La photocatalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment des phases différentes [9]. Il s'avère que la photocatalyse hétérogène est le procédé le plus utilisé dans la dégradation des différentes substances polluantes.

I.2.1.2. Photocatalyse hétérogène

Principe :

La photocatalyse hétérogène est l'action simultanée d'une substance appelée catalyseur (à l'état solide) et celle de la source lumineuse (UV ou visible) permettant la dégradation d'une substance à liquide. Ce ci a pour conséquence l'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

Lors de l'excitation d'un semi-conducteur (catalyseur) par une énergie lumineuse suffisante c'est à dire supérieure à l'énergie de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), il se crée une paire d'électron (e^-)/trou positif (h^+). Il se produit alors un déplacement d'électron de la bande de

valence (niveau bas) vers la bande de conduction (niveau supérieur). Les électrons et les trous positifs vont réagir, à leur tour, avec les espèces du milieu aqueux (O_2, H_2O, OH^-) via des réactions d'oxydo-réduction et produire d'autres espèces chimiques très réactives ($OH^\bullet, HO_2^\bullet, OH^{\bullet-}$) qui vont contribuer à la dégradation des polluants organiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène se décompose en 5 étapes indépendantes [10]:

- 1 - transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;
- 2 - adsorption d'au moins un réactif à la surface ;
- 3 - réactions des réactifs à la surface du semi -conducteur ;
- 4.- désorption des produits intermédiaires et/ou finaux ;
- 5 - transfert de ces produits de la surface vers la phase fluide.

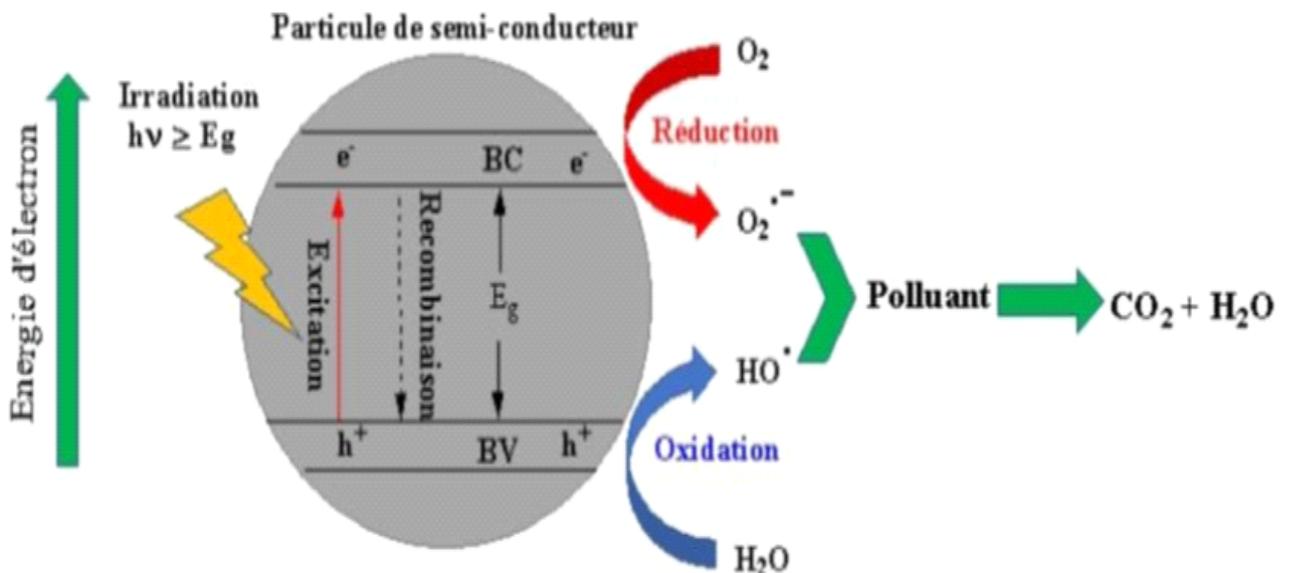


Figure I.1: Schéma illustrant le principe de la photocatalyse.

Pour réaliser une bonne photocatalyse, il faut un bon catalyseur. Les photocatalyseurs les plus courants sont des matériaux semi-conducteurs tels que, $TiO_2, ZnO, Bi_2WO_6, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, CdS, ZnS$ etc... [11]. Le dioxyde de titane (avec des tailles allant des amas et des colloïdes aux poudres et aux grands monocristaux) est l'un des

matériaux les plus populaires et les plus prometteurs pour la décomposition des composés organiques en raison de sa forte propriété photocatalytique, de son inertie chimique et biologique, de sa stabilité photochimique élevée et de son prix bas [12].

I.3. LES ARGILES

I.3.1. Introduction

Une attention considérable a été portée à une large variété de réactions en présence d'argiles comme catalyseurs. Les minéraux argileux sont des particules colloïdales inorganiques les plus abondantes sur la surface de la terre. Ces minéraux atteignent l'environnement soit par vieillissement naturel, soit par libération industrielle en raison de leurs nombreuses applications dans les charges polymères, comme les dispersants et les sorbants en nanocéramique [13]. En effet, la catalyse hétérogène utilise des argiles modifiées qui diminuent l'énergie d'activation, dirige et accélère la réaction chimique. Elle étudie de nouvelles réactions sélectives en synthèse organique, pharmaceutique et industrielle répondant souvent aux exigences de la chimie.

I.3.2. Définition

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou du latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [14].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux de dimension moyenne de l'ordre de 2μ [15]. Elles possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre qu'une argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K).

I.3.3 Structure des argiles

Les argiles sont caractérisées par une structure en feuillets appelée aussi structure phylliteuse, La structure des minéraux argileux est constituée par un empilement de plans hexagonaux et plans compacts [16]. Ces deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution du feuillet dont l'épaisseur est d'ailleurs une des caractéristiques essentielles [17]. La première couche est constituée de tétraèdres SiO_4 , sa projection sur le plan XOY fait apparaître des motifs hexagonaux des empilements des oxygènes dont les centres sont occupés par les ions OH^- [18].

La deuxième couche est constituée d'octaèdres formés par deux ions oxygènes et quatre ions OH . Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe); divalent (Mg, Fe, Zn,...) ou même monovalent (Li...). Ces éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets consécutifs s'appelle espace interfoliaire [19].

I.4. HALLOYSITE

I.4.1. Structure de l'halloysite

Le nom halloysite (H) a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. Il s'agit d'une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par des molécules d'eau (figure I.2). Des ions, ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure I.2. Elle se forme généralement à la suite de l'alternance hydrothermale de diverses roches volcaniques et carbonatées et se présente sous forme de nanotubes, de plaques ou de sphéroïdes, la forme nanotube étant dominante.

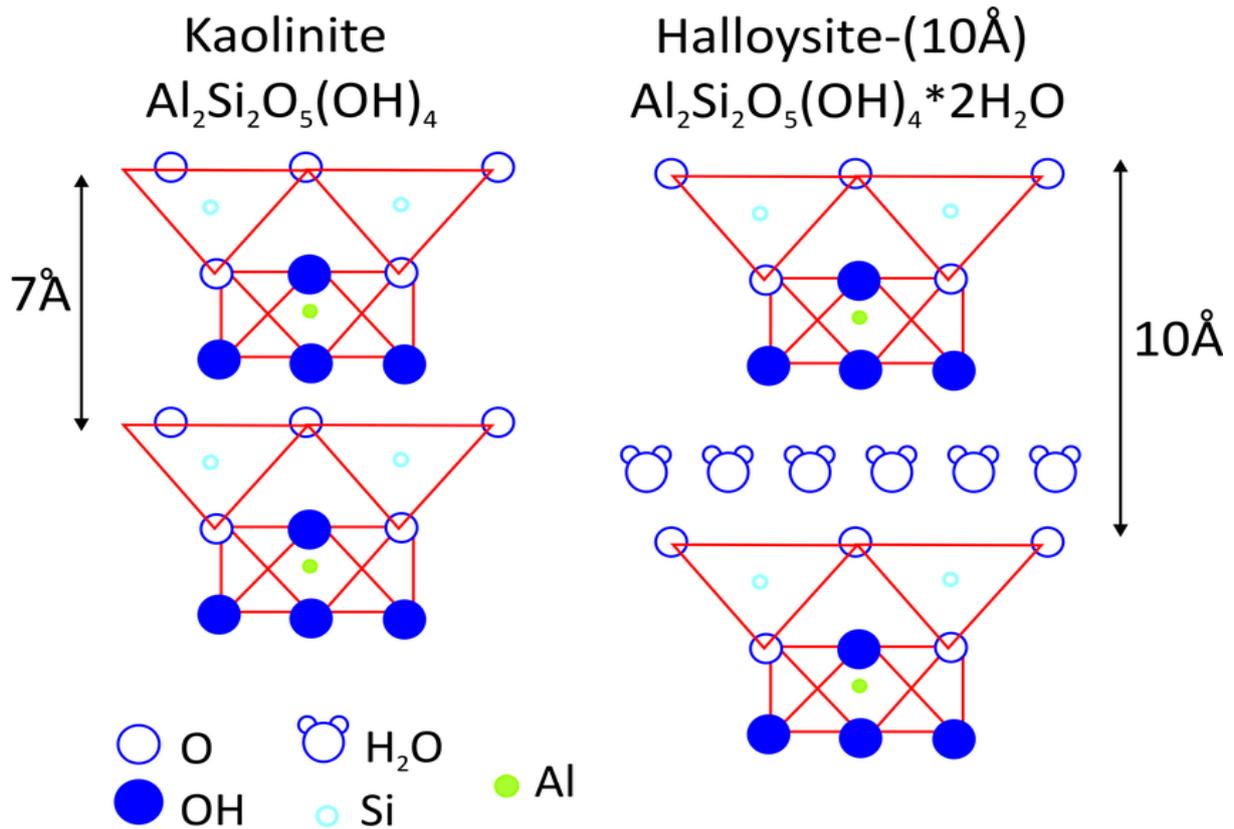


Figure I.2 : Structure de l’halloysite [20].

I.4.2. Halloysite algérienne ou le DD3

L’halloysite, utilisée dans ce travail, est connue sous le nom de DD3 est une argile de couleur grise, onctueuse au toucher, elle provient de Djebel Debbagh situé à Guelma, gisement n°3.

Sa composition chimique est mentionnée dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Analyse chimique de l’halloysite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F
45,08	39,22	0,05	0 ,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

Connue par sa structure tubulaire ; nommée HNT, c’est un aluminosilicate de type 1:1 , caractérisé par un feuillet constitué d’une couche tétraédrique (Te) et d’une couche octaédrique (Oc), il est qualifié de T-O. Sa structure tubulaire lui confère des applications potentielles comme charges de microfibres, supports pour l’apport et la libération contrôlée ou

prolongée d'agents actifs pour l'administration médicamenteuse ou encore, des revêtements anticorrosion, dans les nanoréacteurs. Sa nature tubulaire avec une structure cristalline la rendent facilement dispersable dans beaucoup de matrices telles que les polymères, par rapport aux autres nano-argiles [21].

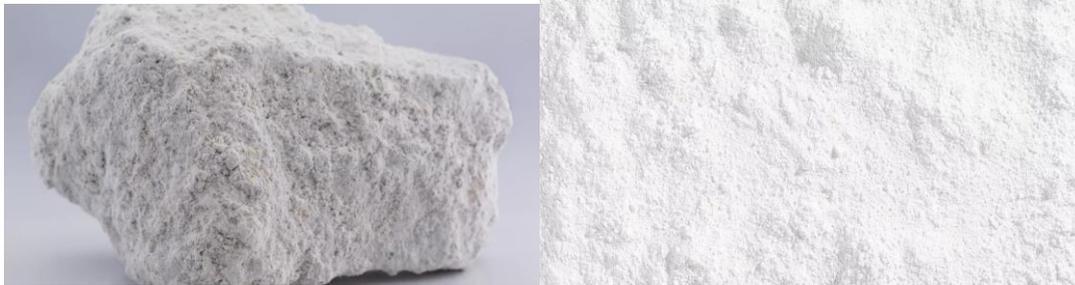


Figure I.3 : Halloysite en bloc et en poudre.

I.4.3. Utilisations de l'halloysite dans le domaine de la catalyse

La catalyse hétérogène bénéficie de certains avantages tels que la séparation facile du catalyseur et la recyclabilité. Dans ce contexte, l'utilisation de l'halloysite qui est une argile naturelle a reçu une attention croissante au cours de la dernière décennie, de nombreux catalyseurs hétérogènes à base d'halloysite ont été développés [22]. Il existe un intérêt croissant pour ces minéraux argileux en raison de leur biocompatibilité, de leur disponibilité et de leurs applications potentielles dans le domaine de la catalyse. La structure et les propriétés des halloysites nonotubulaires (HNT) dépendent principalement du gisement dont ils sont extraits [23-24]. Leur structure nanotubulaire leur permet d'être utilisés comme nanoconteneurs pour le chargement et la libération de divers matériaux fonctionnels tels que des médicaments, des inhibiteurs de corrosion, des vaccins et des antioxydants [25] ; comme supports pour l'immobilisation d'enzymes et de catalyseurs métalliques [26-27]; et comme agents de renforcement dans divers nanocomposants époxy.

Ces matériaux peuvent être modifiés dans le but d'améliorer leur propriétés texturale et structurale. Ces modifications peuvent être de type fonctionnalisation, intercalation, traitement thermique ou chimique ou les deux à la fois. Ces dernières confèrent à l'halloysite une porosité élevée et une grande surface lui permettant ses innombrables applicabilités dans le domaine de la catalyse [28]. A titre d'exemple, l'oxydation de l'alcool benzylique catalysée par HNT modifiée par des particules d'or [29], l'oxydation de toluène en présence d'oxydes

de cuivre et de cobalt supportés sur une halloysite [30], la photodégradation catalytique de pesticide en présence d'halloysite modifiée par le rose Bengal [31]. Les halloysites sont des supports appropriés pour l'immobilisation d'enzymes grâce à la différence de charge présente dans les nanotubes. Les enzymes anioniques ou cationiques peuvent être immobilisées soit dans lumen, soit sur la surface externe. C'est ainsi que les HNT ont été utilisées pour immobiliser diverses substances biochimiques comme la métalloporphyrine [32], l'insuline [33] et des enzymes comme la lipase et l'uréase [34].

I.5. CHLORAMPHENICOL

I.5.1. Introduction

Le Chloramphénicol est un antibiotique populaire ayant des substituants nitro et chlore [35] il a longtemps été l'antibiotique de choix pour contrer les bactéries à l'origine de plusieurs pathologies : méningite, salmonellose, fièvre typhoïde, abcès cérébral en sont des exemples. La résistance développée par certaines de ces bactéries [36-37]. Cependant, en raison de l'utilisation déraisonnable et de l'élimination inappropriée, le CAP a été identifié dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable, ce qui nuit inévitablement à la santé humaine [38] et la plupart des méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées ne fonctionnent pas pour l'éliminer.

I.5.2. Définition

Le chloramphénicol est un antibiotique, de la famille des phénicols. C'est le seul antibiotique possédant un groupement nitro, il a une structure relativement simple et fut le premier antibiotique à large spectre découvert.

Les caractéristiques chimiques du CAP sont assurées par le groupement nitro (NO_2) en position para du cycle benzoïque, ainsi que par la chaîne dérivée de l'acide dichloroacétique, qui est directement responsable de son activité antimicrobienne [39-40]. À l'état solide, il se présente sous forme de cristaux blancs, incolores, et d'un goût très amer. Pour cette raison, une forme estérifiée de la molécule est utilisée en suspension orale, en pédiatrie.

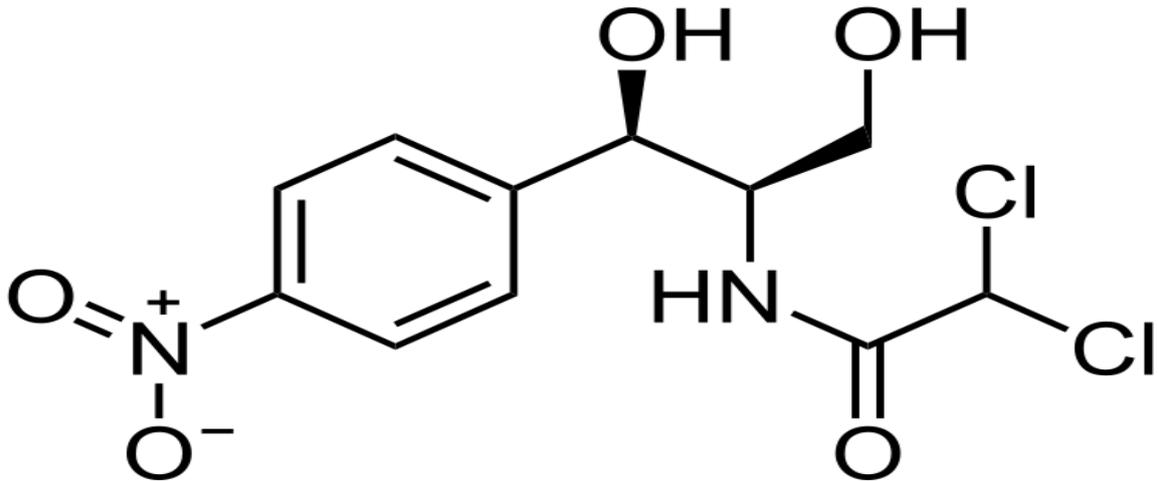


Figure I.4 : Structure du chloramphénicol.

I.5.3. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques du Chloramphénicol [41].

Name	Chloramphénicol
Formule brute	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$
Nom commercial	Alficetyn, Amphicol, Biomycin, Chlornitromycin, Chloromycetin, Fenicol, Phenicol, Medicom, Nevimycin, Vernacetin, Veticol [42]
IUPAC nom	2,2-dichloro-N-[(1R,2R)-1,3-dihydroxy-1-(4-nitrophenyl)propan-2-yl]acetamide
Masse molaire (g/mol)	323,13
Solubilité (mg/L), 25°C	2500
LogK	1,14
pKa	5,5

Numéro CAS	56-75-7
------------	---------

I.5.4. Utilisation du chloramphénicol

Le chloramphénicol (CAP), un antibiotique efficace à large spectre, est encore largement utilisé dans les pays à faible revenu en raison de son faible prix et sa disponibilité. Ainsi, le chloramphénicol est préférable au traitement des maladies concernant les bactéries gram-positives, gram-négatives et anaérobies chez l'homme et les animaux [43]. C'est une d'une substance appartenant à la famille des phénicols.

Ce médicament peut être administré par :

- Voie orale (capsules, comprimés).
- Voie oculaire (sont administrés dans l'œil).
- Voie auriculaires (sont administrés dans l'oreille).
- Voie parentérale (intramusculaire ou intraveineuse).

I.5.5. Toxicité du chloramphénicol

Les substances pharmaceutiques sont fabriquées et consommés en très grande quantité et leur rejet dans les eaux constitue un réel problème. Parmi ces deniers, nous trouvons le chloramphénicol (CAP). Il s'agit d'un antibiotique très efficace à large spectre. Il est généralement utilisé en aquaculture ou en traitement vétérinaire. Néanmoins, ses effets secondaires sont néfastes pour l'environnement et la santé humaine. Il s'avère être à l'origine du syndrome de cyanose grisâtre chez les nouveau-nés, souvent fatal pour le fœtus chez la femme enceinte. Parmi ses effets entre autres, l'anémie aplasique et des troubles sanguins... Un antibiotique qui aurait été détecté à un niveau de concentration significatif de 28 ng/L dans les approvisionnements en eau urbains. Ce qui va engendrer une contamination de l'ensemble des milieux aquatiques, y compris le milieu marin et les sédiments. La raison pour laquelle, il a été interdit par certains pays. Cependant, il est toujours utilisé illégalement en raison de ses avantages tels que sa disponibilité facile et son faible coût [44].

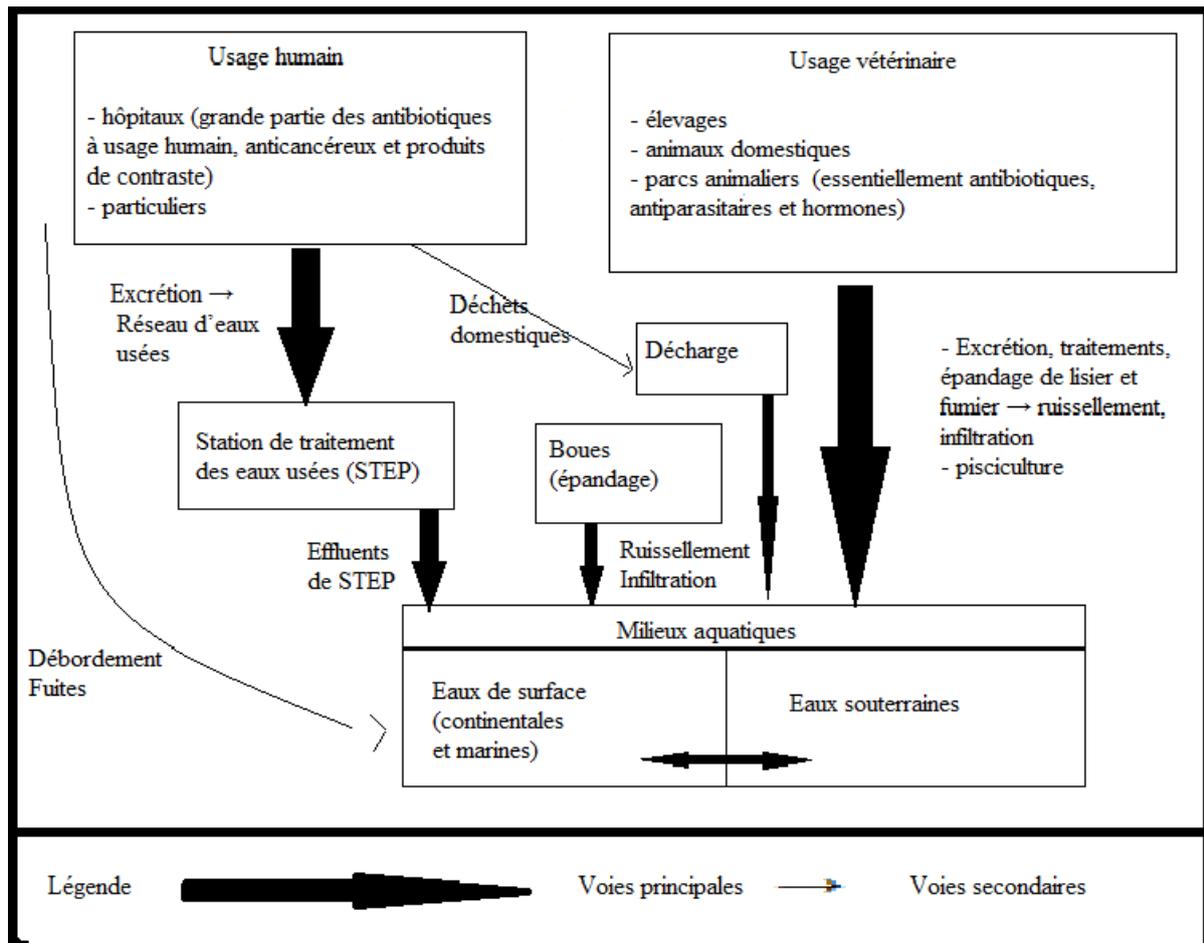


Figure I.5: Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques [44].

I.5.6. Méthode d'élimination

Les antibiotiques à l'instar de chloramphénicol, sont toxiques et non biodégradables, même à faible concentration en raison de leur capacité à endommager les génomes et, par conséquent, à provoquer des mutations génétiques. A cet effet, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'élimination de chloramphénicol par adsorption sur charbon actif [45] et différents adsorbants tels que les zéolithes, MOF, composites, polymères [46], sa biodégradation [47-49], son élimination par floculation et les procédés membranaires [50]. En général, ces méthodes d'élimination ne sont pas ou peu efficaces pour une concentration si élevée d'antibiotiques, donc un prétraitement (pour améliorer la biodégradabilité des eaux usées) ou une étape de post-traitement doit être utilisée pour minimiser efficacement le rejet d'antibiotiques dans l'environnement [51]. Les procédés d'oxydation avancés (AOP), parmi lesquels les ultraviolets combinés à H_2O_2 (UV/H_2O_2), le photo-Fenton et la photocatalyse en présence de

O_2 , ont été largement étudiés pour l'élimination des contaminants récalcitrants (RC) des eaux usées tels que le CAP [51].

I.5.7. Photodégradation de Chloramphénicol

L'application de la photocatalyse a été découverte au Japon, par le professeur Akira Fujishima, où les premières réalisations utilisant le procédé ont été développées dans les années 90 [52]. Depuis, un certain nombre de biochimistes et de physiologistes ont été encouragés à travailler dessus, ce qui a donné lieu à un grand nombre d'études intéressantes. C'est ainsi que Shokri et al. ont étudié la photo-dégradation de CAP en utilisant des nanoparticules de TiO_2 dopées en argent dans une suspension aqueuse [53], Xiong et al. ont réalisé la photodégradation en employant un réacteur à plaque inclinée à couche mince circulatoire [54]. La photocatalyse a été, également, entreprise par Chen et al. en utilisant des oxydes bimétalliques cuivre-cobalt dopés au soufre [42].

I.6. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entamer notre travail. La photodégradation catalytique est un procédé d'oxydation faisant appel à des espèces oxydantes très réactives qui réagissent avec le polluant à la surface d'un semi-conducteur. La photocatalyse se présente comme une technique efficace pour l'élimination d'un certain nombre de substances toxiques. Un aperçu bibliographique sur l'halloysite, une argile de type 1:1 connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) ainsi que son emploi en tant que catalyseur.

Au final, notre intérêt s'est porté sur les produits pharmaceutiques, particulièrement, le chloramphénicol, un antibiotique, utilisé dans le traitement des infections mais qui s'avère très toxique. Pour le travail expérimental, nous allons tenter de dégrader ce colorant en présence de l'halloysite comme catalyseur. Au préalable, l'halloysite subira un traitement chimique via une attaque acide par H_2SO_4 .

Références Bibliographique

- [1] D. Klauson, M. Krichevskaya, M. Borissova, S. Preis, Aqueous photocatalytic oxidation of sulfamethizole, *Environ. Technol.* 31 (2010) 1547–1555.
- [2] T. Herberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17.
- [3] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment— a review, *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.
- [4] C.X. Yan, Y. Yang, J.L. Zhou, M. Liu, M.H. Nie, H. Shi, L.J. Gu, Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment, *Environ. Pollut.* 175 (2013) 22–29.
- [5] R. Amanna, Z. Mahal, E. C. Silverio Vieira, M. Samavi, S. Kumar Rakshit, 26-Plastics: Toward a Circular Bioeconomy, *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (2021) 781-811.
- [6] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Process for Water-Treatment. *Chemical Reviews*, 93, (1993) 671-698.
- [7] C. Von Sonntag, Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview, *Radiat. Phys. Chem.* 67, (2003) 353–359.
- [8] P.M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté (2007) 339.
- [9] M. Thomas, Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2012).
- [10] W.W. Eckenfelder, Chemical oxidation : technology of nineties, Ed. Wesly Eckenfelre, A.R. Bowers, J.A. Roth, Lancaster, 2, (1992).
- [11] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et

- bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), Thèse de doctorat, Lyon (2012).
- [12] B, Szczepanik, Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review, Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University, Swietokrzyska 15G, 25-406 Kielce, Poland (2017).
- [13] G.S. Gupta, V. D. Senapati, A. Hawan, V. Shanker, Heteroagglomeration of zinc oxide nanoparticles with clay mineral modulates the bioavailability and toxicity of nanoparticle in *Tetrahymena pyriformis*, *J. Colloid Inter. Sc.* 495, (2017) 9-18.
- [14] S. Caillere, S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Bulletin du Groupe français des Argiles 14, (1964) 164-165.
- [15] G. Millot, *Géologie des argiles, altérations, sédimentologie, géochimie*, Tome1, Masson. In: *Norvois*, 499, (1965) 387-388.
- [16] R. Morel, *Les Sols cultivés*, Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris (1989).
- [17] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles, Structure et propriétés physico-chimiques*, Paris ; New York ; Barcelone... etc. : Masson; (1982).
- [18] A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, *L'analyse minéralogique des sols argileux*, Ed. Eyrolles Paris (1971).
- [19] F.E Bear, *chemistry of the soil*, *Soil Science*: - Issue 1 Williams & Wilkins 98, (1964) 70.
- [20] B. Bauluz Lázaro, halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance, *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza* 70, (2015) 7–38.
- [21] M. Massaro, C. Viseras Iborra, G. Cavallaro, C.G. Colletti, F. García-Villén, G. Lazzarad, S. Riela, Advanced material based on halloysite and hectorite clay minerals covalently linked with complementary properties, *Appl. Clay Sci.* 186, (2020) 1235–1246.

- [22] S. Sadjadi, Halloysite-based hybrids/composites in catalysis, *Appl. Clay. Sci.* 189, (2020) 105537.
- [23] M. Makaremi, P. Pasbakhsh, G. Cavallaro, G. Lazzara, Y.K. Aw, S.M. Lee, S. Milioto, Effect of Morphology and size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food packaging applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, (2017) 17476-88.
- [24] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence, *Appl. Clay Sci.* 160, (2018) 71–80.
- [25] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Adv. Mater.* 28, (2016) 1227–50.
- [26] G. Pandey, D.M. Munguambe, M. Tharmavaram, D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Halloysite nanotubes - an efficient 'nano-support' for the immobilization of α -amylase, *Appl. Clay Sci.* 136, (2017) 184–91.
- [27] M. Massaro, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, S. Riela, Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications, *J. Mater. Chem. B* 5, (2017) 2867–82.
- [28] A. Mahajana, P. Gupta, Halloysite nanotubes based heterogeneous solid acid catalysts, *New J. Chem.* 30, (2020).
- [29] A. Philip, J. Lihavainen, M. Keinänen, T.T. Pakkanen, Gold nanoparticle-decorated halloysite nanotubes–Selective catalysts for benzyl alcohol oxidation. *Appl. Clay Sci.* 143, (2017) 80–8.
- [30] A.M. Carrillo, J.G. Carriazo, Cu and Co oxides supported on halloysite for the total

- oxidation of toluene. *Appl. Catal. B Environ.* 164, (2015) 443–52.
- [31] D. Bielska, A. Karewicz, T. Lachowicz, K. Berent, K. Szczubiałka, M. Nowakowska, Hybrid photosensitizer based on halloysite nanotubes for phenol-based pesticide photodegradation. *Chem. Eng. J.* 262, (2015) 125–32.
- [32] G.S. Machado, KAD de Freitas Castro, F. Wypych, S. Nakagaki Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* 283, (2008) 99–107.
- [33] E. Abdullayev, Y. Lvov, Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release. *J. Mater. Chem. B* 1, (2013) 2894.
- [34] R. Zhai, B. Zhang, Y. Wan, C. Li, J. Wang, J. Liu, Chitosan–halloysite hybrid-nanotubes: Horseradish peroxidase immobilization and applications in phenol removal. *Chem. Eng. J.* 214, (2013) 304–9.
- [35] X. Ma, N. Guo, S. Ren, S. Wang, Y. Wang, Response of antibiotic resistance to the co-existence of chloramphenicol and copper during bio-electrochemical treatment of antibiotic-containing wastewater, *Environ. Int.* 126, (2019) 127–133.
- [36] M. Pedersen, V. Klausen, L.P. Olesen, Confirmation of Chloramphenicol in Tissue, Milk and Honey by GC-MS. The Danish Veterinary and Food Administration, Institute of Food Safety and Nutrition, 2003.
- [37] S. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley and Sons, 2ème ed., New York, 1979.
- [38] E. Walters, K. McClellan, R.U. Halden, Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms, *Water Res.* 44, (2010) 6011–6020.
- [39] R. Willoughby, E. Sheehan, S. Mitrovich, *A Global View of LC/MS*. 1ère édition, Global View, Pittsburgh, 1998.

- [40] F. W. McLafferty, *Tandem Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [41] M. Shokri , A. Jodat , N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Environ. Technol.* 34, (2013) 1161-1166.
- [42] C. Chen, L Liu, J. Guo, L. Zhou, Y. Lan, Sulfur-doped copper-cobalt bimetallic oxides abundant Cu(I): A novel peroxymonosulfate activator for chloramphenicol degradation, *Chem. Eng. J.* 361, 2019 1304-1316.
- [43] L.M. Nguyen, N.T.Thao Nguyen, T.T. Thanh Nguyen, T. Thi Nguyen, D.T. Cam Nguyen, T. Van Tran Occurrence, toxicity and adsorptive removal of the chloramphenicol antibiotic in water: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20, (2022) 1929–1963.
- [44] Y. Zhang, P. Guo, M. Wang, Y.Wu, Y. Sun, H. Su, J. Deng, Mixture toxicity effects of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol in *Daphnia magna* under different temperatures, *Ecotoxicology* 30, (2021) 31-42.
- [45] T. Zhang, Y. Yang, X. Li, Y. Jiang, X. Fan, P.Du, H. Li, N. Wang, Z. Zhou, Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound, *Environ. Technol.* 42, (2021) 571-583.
- [46] L. M. Nguyen, N. T. Thao Nguyen, T. T.Thanh Nguyen, T. T. Nguyen, T. Van Tran, Occurrence, toxicity and adsorptive removal of the Chloramphenicol antibiotic in water: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20, 2022, 1929-1963.
- [47] H. Duo Xu, L. Lei Xiao, S. Ling Zheng, Y. Chao Zhang, J.Jia Li, F. Hua Liu, Reductive degradation of chloramphenicol by *Geobactermetallireducens*, *Sci. China Technol. Sci.* 62, 2019, 1688–1694.
- [48] L. Xiao, F. Liu, P. Senthil Kumar, Y. Wei, J. Liu, D. Han, S. Shan, X. Wang, R. Dang,

- J. Yu, Rapid removal of chloramphenicol via the synergy of *Geobacter* and metal oxide nanoparticles, *Chemosphere* 286, (2022) 131943.
- [49] Z. Tan, X. Yang, L. Chen, Y. Liu, H.J. Xu, Yongtao Li, B. Gong, Biodegradation mechanism of chloramphenicol by *Aeromonas media* SZW3 and genome analysis, *Bioresour. Technol.* 344, (2022) 126280.
- [50] M. Sagaseta de Ilurdoz, J. Jaime Sadhwani, J. Vaswani Reboso, Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment - a review, *J. Water Process Eng.* 45 (2022) 102474.
- [51] L. Rizzo, G. Lofrano, C. Gago, T. Bredneva, P. Iannece, M. Pazos, N. Krasnogorskaya, M. Carotenuto, Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid, *J. Clean. Prod.* 205, (2018) 67-7.
- [52] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 1972, (238), 37–38.
- [53] M. Shokri, A. Jodat, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Environ. Technol.* 34, (2013) 1161-6.
- [54] R. Xiong, X. Wei, W. Jiang, Z. Lu, Q. Tang, Y. Chen, Z. Liu, J. Kang, Y. Ye, D. Liu, Photodegradation of chloramphenicol in micro-polluted water using a circulatory thin-layer inclined plate reactor, *Chemosphere* 291, (2022) 132883.

CHAPITRE II : PHOTODEGRADATION DE CHLORAMPHENICOL**II.1. INTRODUCTION**

Le rejet d'antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques à partir des effluents (des usines de traitement des eaux usées) est très préoccupant c'est dernières décennies, en raison des effets toxiques chroniques possibles ainsi que la contribution à la propagation de la résistance aux antibiotiques [1]. Le chloramphénicol (CAP) un antibiotique à large spectre, utilisé pour traiter les pathologies : méningite, salmonellose, fièvre typhoïde, ...Ce polluant organique appartenant à cette catégorie représente alors une menace pour les écosystèmes aquatiques. Diverses approches ont été utilisées pour le traiter, telles que l'adsorption [2], la floculation [3], les procédés membranaires [4] et la dégradation photo catalytique [5] ...

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la photo-dégradation du chloramphénicol avec et sans catalyseur. Le suivi de la dégradation s'effectuera par une analyse spectrophotométrique UV/Vis et par la mesure de la DCO.

II.2. TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN ABSENCE DE CATALYSEUR**II.2.1. Courbe d'étalonnage**

Dans le but de déterminer la longueur d'onde caractéristique du chloramphénicol, nous avons effectué un balayage de longueur d'onde entre 200 et 400 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus. Le spectre d'absorption de CAP est représenté sur la figure II.1.

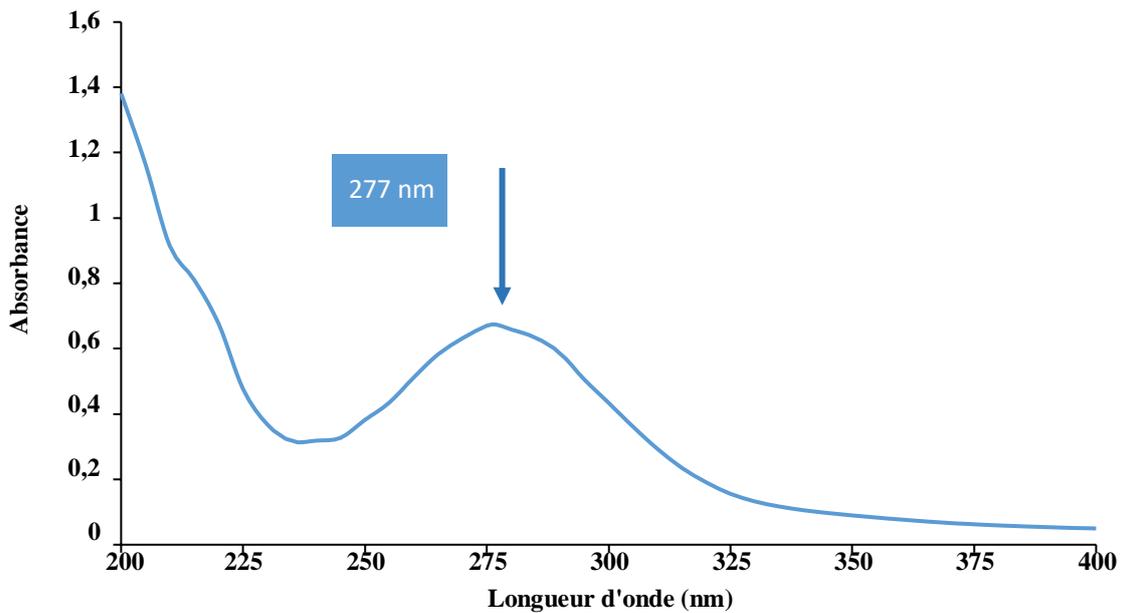


Figure II.1 : Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé l'existence d'une bande d'absorption, caractéristique du chloramphénicol, se situant à 277 nm. Le spectre (figure II.1) trouvé est similaire à celui obtenu par Yugatama et al. qui ont également observé une bande d'absorption à 278 nm (Figure II.2) [6].

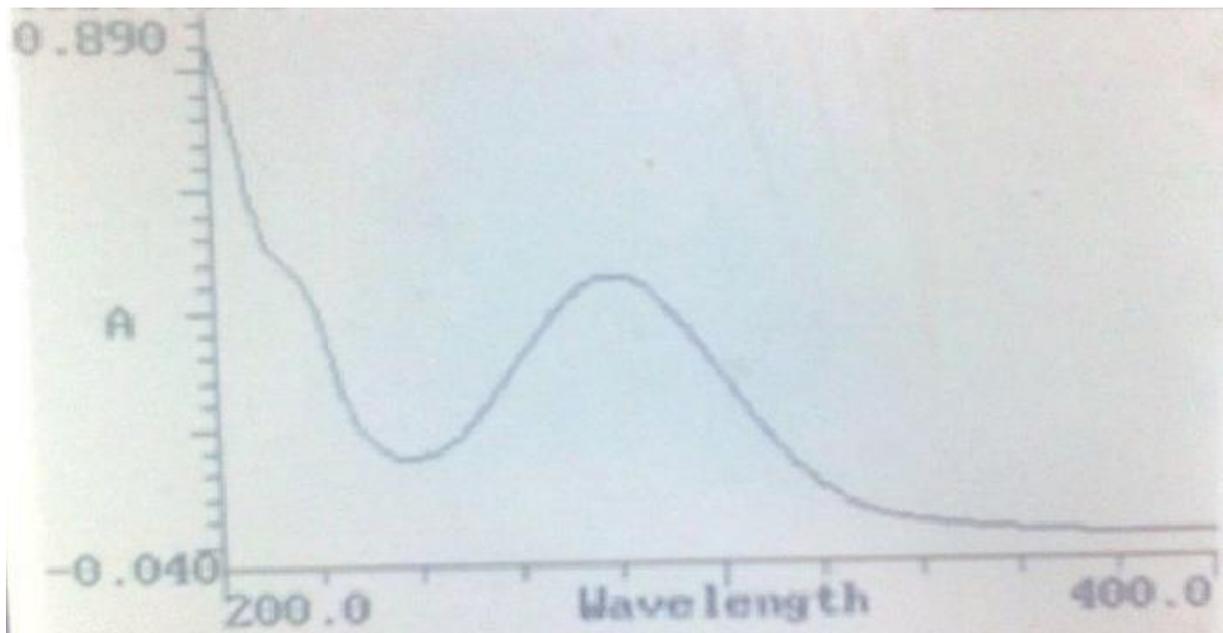


Figure II.2 : Evolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde [6].

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons considéré les solutions étalons : 5, 7, 10, 15 et 20 mg/L. Le dosage du CAP a été effectué à $\lambda = 277$ nm, le tracé obtenu est représenté sur la figure II.3.

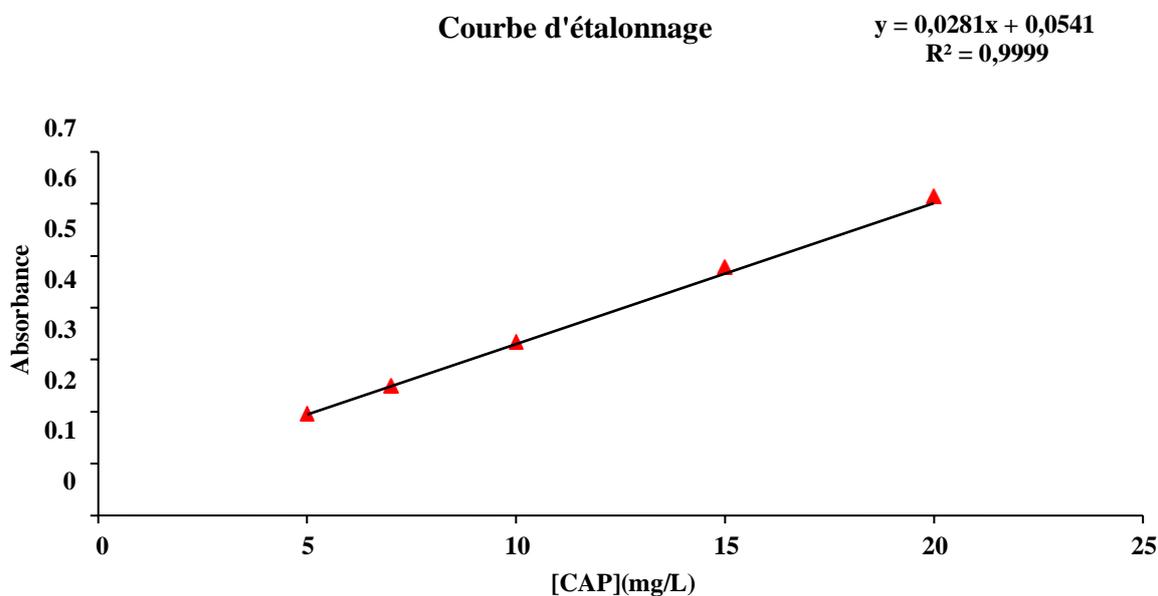


Figure II.3: Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration de CAP.

L'équation de la courbe standard obtenue étant $y = 0,0281x + 0,0541$ et le coefficient de détermination R^2 est de 0,9999. Basé sur l'exigence que R^2 doit être supérieur à 0,997, on déduit que le tracé de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire [7].

II.2.2. Mode opératoire

20 ml de solution de CAP (20 mg/l) a été exposé à la lumière UV avec des durées de traitement variables. Le pH de la solution est égal à 5,8.

Après chaque traitement, l'échantillon est centrifugé, filtré et analysé par spectrophotométrie UV/VIS. Le schéma du dispositif est illustré sur la figure II.4 et la photo de la chambre est illustrée sur la Figure II.5. La source lumineuse utilisée en traitement photochimique est une lampe UV de 60 W qui est protégée par un tube de quartz et émet de la lumière à une longueur d'onde de 365 nm. Le photo-réacteur utilisé est un simple béccher de 50 ml placé dans une enceinte fermée.

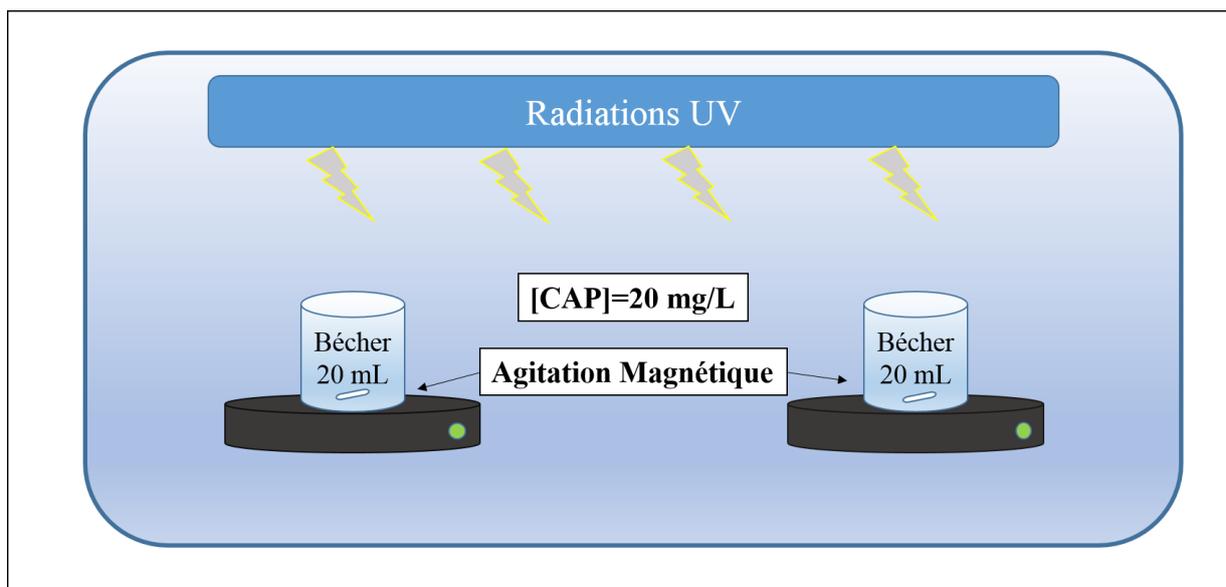


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental.



Figure II.5: Photo du dispositif expérimental.

II.2.3. Analyse par spectrophotométrie UV

La dégradation de CAP à raison de 20 mg/L a été entreprise, pour un pH de solution, en variant le temps d'irradiation. Le spectre obtenu est illustré sur la figure II.6.

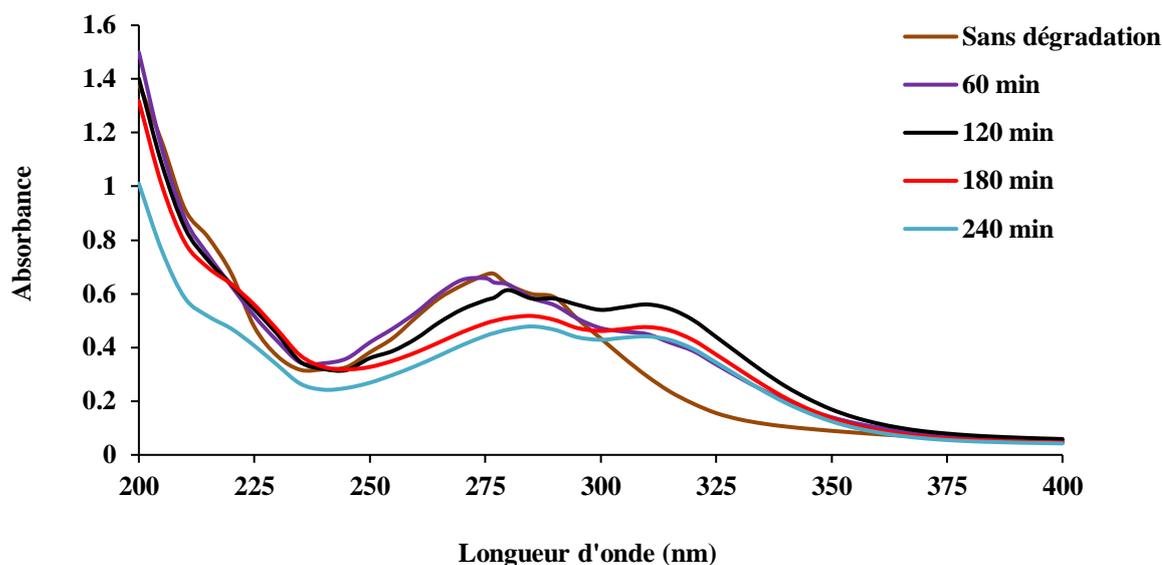


Figure II.6: Evolution de l'absorbance du CAP en fonction de la longueur d'onde

A partir de l'analyse spectrale de la photodégradation du CAP sans catalyseur et en fonction du temps d'irradiation, comme le montre la figure II.6, nous avons remarqué que le CAP se dégrade peu car le taux de dégradation obtenu est très faible, soit 35,45% pour une durée de traitement de 4 heures. Ce résultat est la conséquence d'une légère diminution de l'intensité de la bande à 277 nm. Les allures des différents balayages sont presque similaires. Mais on remarque l'apparition d'une nouvelle bande à 320 nm qui peut être due à des sous produits de dégradation.

L'allure des spectres obtenus dans la photodégradation du CAP est similaire à celle trouvée par Palma et al. (figure II.7) [8].

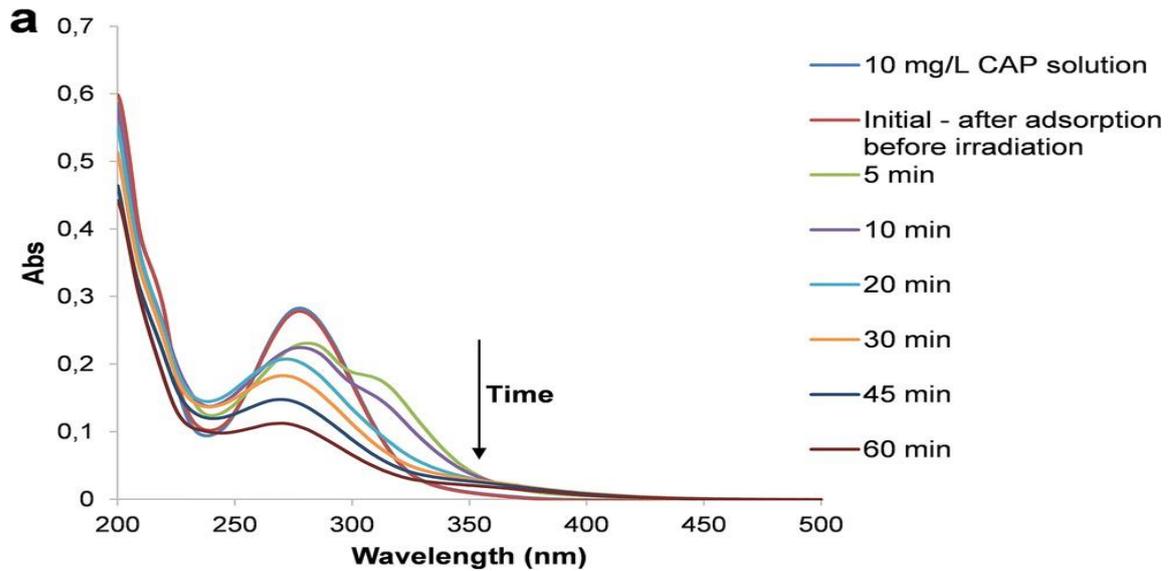


Figure II.7: Evolution de l'absorbance du CAP en fonction de la longueur d'onde [8].

Nous avons calculé, par la suite, le taux de dégradation en fonction du temps, afin de confirmer le résultat obtenu par analyse spectrophotométrique UV/Vis (Figure II.8).

❖ Le taux de dégradation est calculé à partir de la formule suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{[CAP]_0 - [CAP]_t}{[CAP]_0} * 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$[CAP]_0$: Concentration initiale du chloramphénicol (mg/L)

$[CAP]_t$: Concentration du chloramphénicol à l'instant t (mg/L)

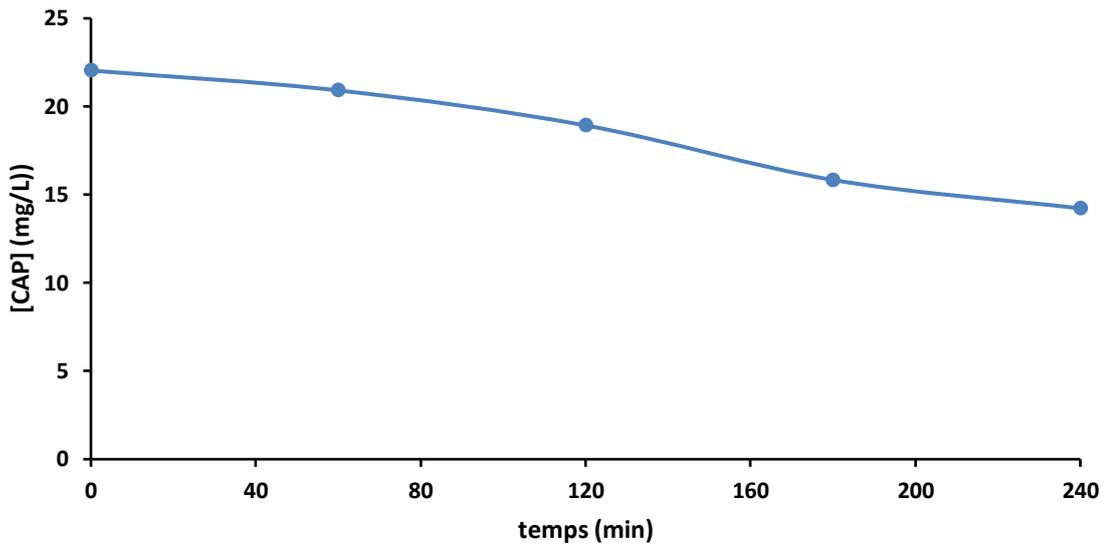


Figure II.8 : Evolution de la concentration du CAP en fonction du temps.

La figure II.8 montre une légère diminution de la concentration qui conduit à un taux de dégradation de 35,45% pour une durée de 4 heures d'irradiation. Ce résultat est dû à la dégradation partielle de CAP.

Un taux de dégradation de 61% pour une durée de 60 minutes et pour une concentration de 10 mg/L, a été obtenu par Palma et al. [8].

La dégradation de CAP est due à la présence des radicaux HO^\bullet générés lors du processus d'irradiation selon la réaction :



Pour connaître la cinétique de disparition du CAP, nous avons tracé la variation de $\ln(CAP_0/[CAP])$ en fonction du temps (figure II.9), en supposant l'ordre 1. En général, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$v = \frac{dC}{dt} = kC^\alpha \quad (II.4)$$

Avec C : la concentration de CAP en mg/L

$$\text{Si } \alpha = 1, \text{ on aura } \frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \frac{dC}{C} = k dt \quad (\text{II.5})$$

$$\ln C = kt + \ln C_0 \quad (\text{II.6})$$

Si l'ordre est 1, on obtiendra des droites lorsqu'on trace $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps.

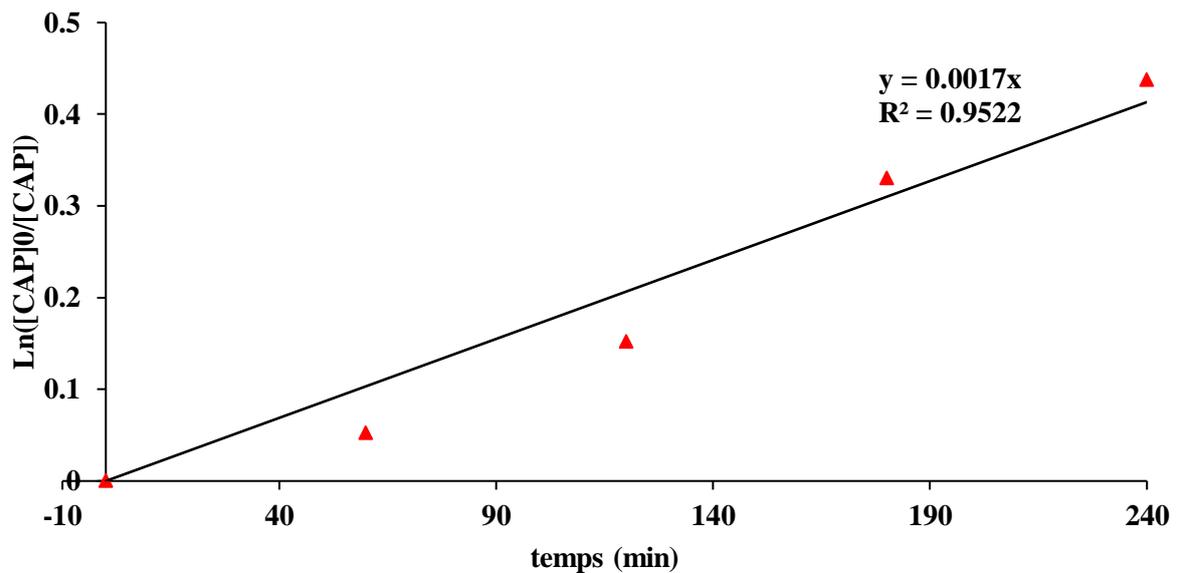


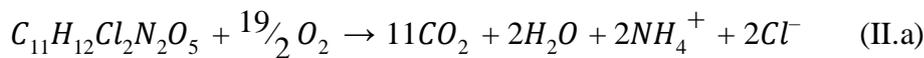
Figure II.9: Variation de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps.

L'évolution de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps est linéaire, ce qui confirme que la réaction de dégradation de CAP est de pseudo ordre 1. Ce résultat est conforté par celui de Tan et al. dans le cas de la photodégradation de CAP de l'ion persulfate [9].

II.2.4. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

Afin de confirmer la dégradation de chloramphénicol, nous avons également suivi l'évolution de traitement par la mesure de la DCO. La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration en oxygène exprimée en mg/L. C'est un paramètre qui indique la présence de matière organique, sa valeur est calculée en fonction de la concentration de celle-ci. Sa mesure est effectuée via un dosage volumétrique de l'excès de bichromate ayant servi à l'oxydation de la matière organique.

En théorie, la réaction de combustion de chloramphénicol s'écrit :



❖ Pour calculer la DCO théorique, on procède comme suit :

$$1 \text{ mole de } C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5 \rightarrow 19/2 O_2$$

$$\frac{20}{323,13} \rightarrow x \Rightarrow x = \frac{20 \times 19}{323,13 \times 2} \text{ mole}$$

Sachant que :

$$\frac{20}{323,13} \text{ nombre de mole de chloramphénicol}$$

$$1 \text{ mole de } O_2 \rightarrow 32 \text{ g}$$

$$m = \frac{20 \times 19 \times 32}{323,13 \times 2} = 18,82 \Rightarrow DCO_{thé} = 18,82 \text{ mg d}'O_2/L$$

Sachant que pour une concentration de 20 mg/L, on a obtenu une absorbance de 0,6734 qui donne une concentration réelle de 22,03 mg/L. Cette dernière correspond à une DCO expérimental égale à 28,8 mg d'O₂/L.

Une solution de 20 mg/L de CAP a été soumise aux radiations UV en variant le temps de traitement. Pour chaque échantillon traité, nous avons mesuré la DCO. Les résultats sont regroupés sur la figure II.10.

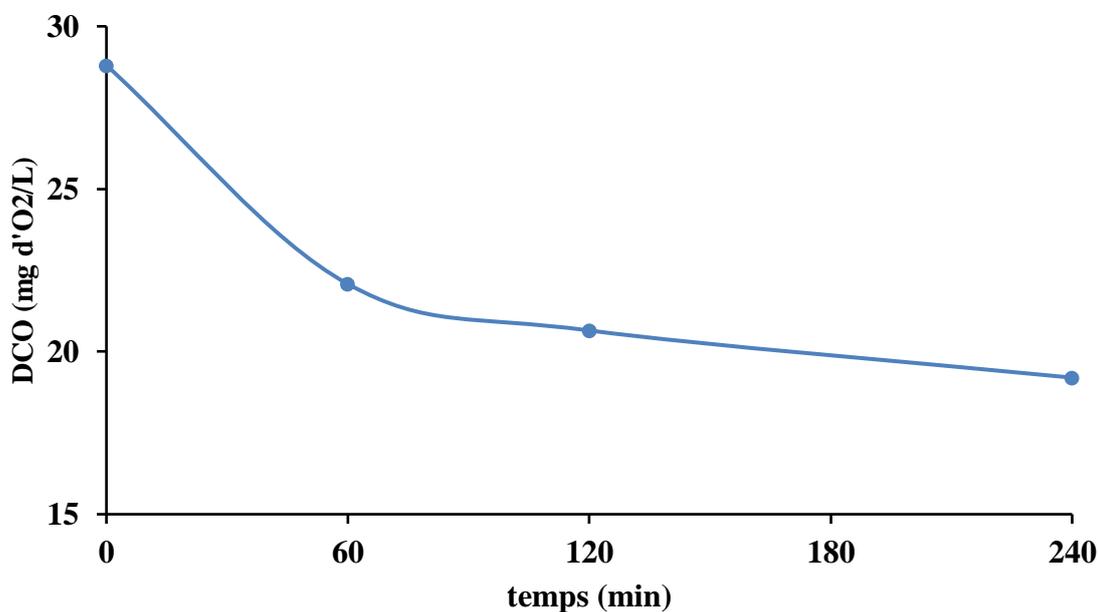


Figure II.10: Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement.

La DCO diminue avec le temps de traitement. Elle passe de 28,8 à 19,2 mg d'O₂/L atteignant un taux de 33%.

II.3. TRAITEMENT DE CHLORAMPHENICOL EN PRESENCE DE CATALYSEUR

II.3.1. Introduction

La pollution de l'eau reste un problème majeur à résoudre en améliorant non seulement les industries conventionnelles, mais également les nouvelles technologies éco-conçues, pour le traitement des eaux polluées. Plusieurs matériaux à base d'argile ont été utilisés dans la photocatalyse, notamment des argiles modifiées ... Pour notre cas, nous avons choisi le traitement par l'halloysite (H-10M, H-3M), une argile modifiée par l'acide sulfurique, comme catalyseur.

II.3.2. Modification de l'halloysite par l'acide sulfurique

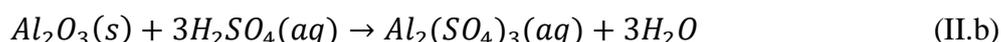
L'halloysite a subi une attaque acide en faisant réagir, sous agitation magnétique, différents échantillons de cette poudre avec une solution de H_2SO_4 de molarité croissante, pendant 4 h et à 70 °C ; le rapport solide/liquide étant de 1/25.

Les échantillons sont, par la suite, filtrés et lavés 4 fois avec une quantité d'eau distillée, puis placés dans une étuve toute une nuit à 80 °C. Les conditions du traitement chimique sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Conditions opératoires de l'attaque acide [10].

Echantillons	Masse (g)	Rapport Solide/Solution	Température solution (°C)	Agitation (h)	Concentration H_2SO_4 (M)	Perte de masse %
H-3M	60	1/25	70	4	3	44,17
H-10M	60	1/25	70	4	10	39,17

La modification chimique de l'halloysite conduit à l'élimination de l'aluminium [11] selon la réaction :



Cette élimination de l'aluminium conduit à une libération d'espace à l'intérieur de l'halloysite. Si c'est le cas, la surface spécifique des échantillons modifiés sera plus grande. Le calcul de la surface spécifique par la méthode BET a conduit aux valeurs regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Aire spécifique selon la méthode de BET [10].

Echantillon	Surface spécifique (BET) ($m^2 g^{-1}$)
Halloysite brute	63,0
H-3M	176
H-10M	239,8

Nous remarquons l'augmentation de la surface spécifique qui est passée de 63 à 239,8 m²/g soit un rapport d'environ 4 fois. Il a été également montré que l'attaque de l'halloysite conduit à l'augmentation de la porosité. La surface spécifique et la porosité sont les propriétés recherchées chez un bon catalyseur.

Pour la suite de notre travail, nous allons mettre à contribution H-3M et H-10M en tant que catalyseurs dans la photodégradation de chloramphénicol. Il est à noter qu'il n'existe aucun travail ayant trait à l'utilisation de l'halloysite modifiée comme catalyseur dans la photodégradation.

II.3. 3. Photocatalyse de CAP en présence de l'halloysite modifiée

II.3.3.1. Optimisation de la quantité du catalyseur

Pour déterminer la masse de catalyseur optimum, nous avons varié la concentration de (H- 10M/ H-3M). Pour chaque concentration, une solution de 20 mg/L de CAP pour un volume de 20 ml, a été soumise à l'irradiation par le rayonnement UV ; le temps de traitement étant fixé à 2 heures. Les échantillons sont, ensuite filtrés. L'évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration de (H-10M / H-3M) est illustrée sur la figure II.11.

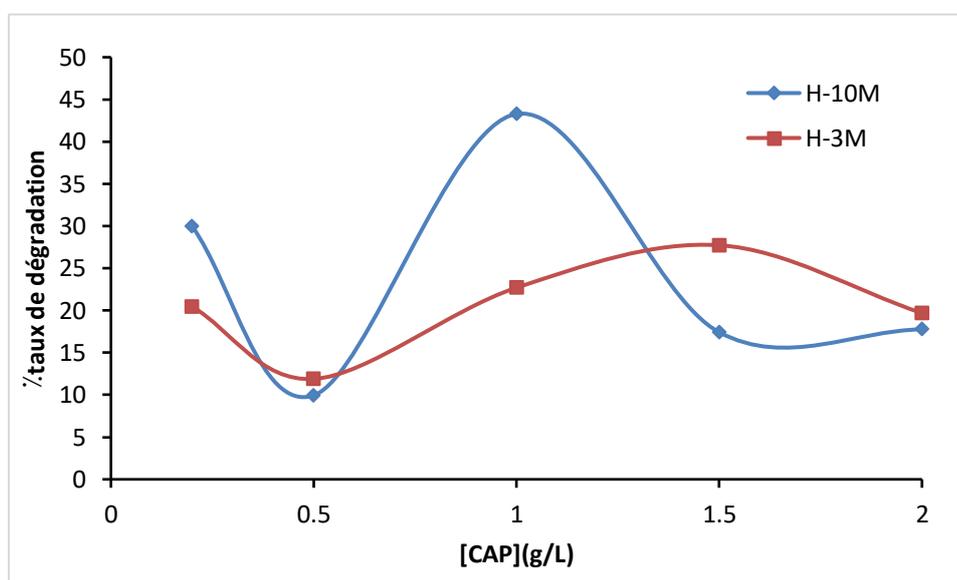


Figure II.11 : Variation du taux de dégradation en fonction de la concentration de H-10M/H-3M.

Au préalable, le mélange réactionnel est maintenu dans l'obscurité sous agitation continue pendant

1h pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption et éliminer la contribution de l'adsorption à la dégradation pour le H-10M et le H-3M. 21,28 mg/L devient la nouvelle concentration initiale à dégrader.

Pour le H-10M (figure II.11) on remarque une augmentation du taux de dégradation jusqu'à un maximum, au-delà duquel le taux diminue. Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une concentration égale à 1 g/L, correspondant à 43,28% d'élimination.

Pour le H-3M (figure II.11) le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une concentration égale à 1,5 g/L, correspondant à 27,72% d'élimination.

Dans le but de choisir le meilleur catalyseur entre les deux, nous avons tracé l'évolution du taux de dégradation pour (H-10M/ H-3M) à raison de 1 g/L.

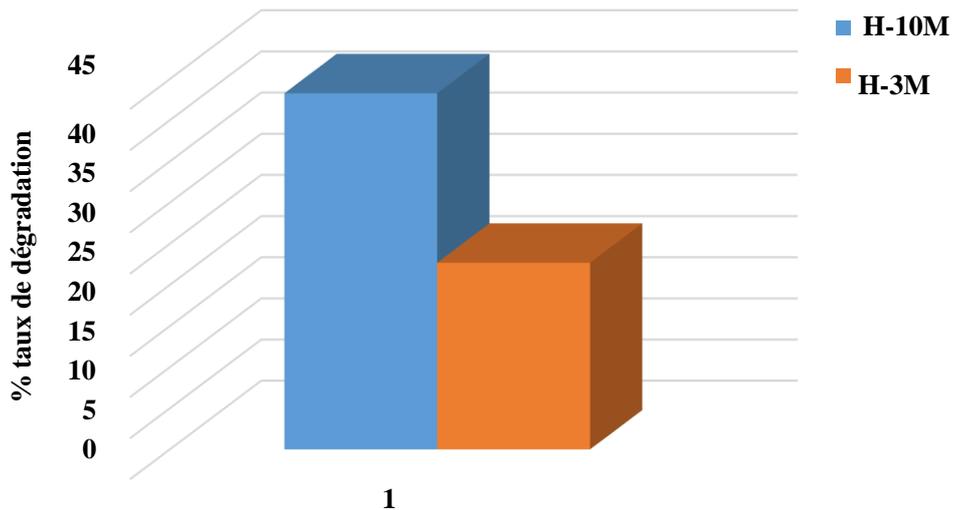


Figure II.12 : Comparaison du taux de dégradation (H-10M/H-3M).

Pour une telle différence de taux de dégradation entre le 1 g/L pour H-10M et H-3M, le traitement du CAP sera effectué en présence de 1 g/L de H-10M pour le reste du travail.

II.3.3.2. Photo-dégradation catalytique de CAP en présence de H-10M

Nous avons procédé à la dégradation de CAP en présence de H-10M à raison de 1 g/L et en considérant un temps de traitement de 2 heures. L'analyse par spectrophotométrie UV a conduit aux spectres regroupés dans la figure II.13.

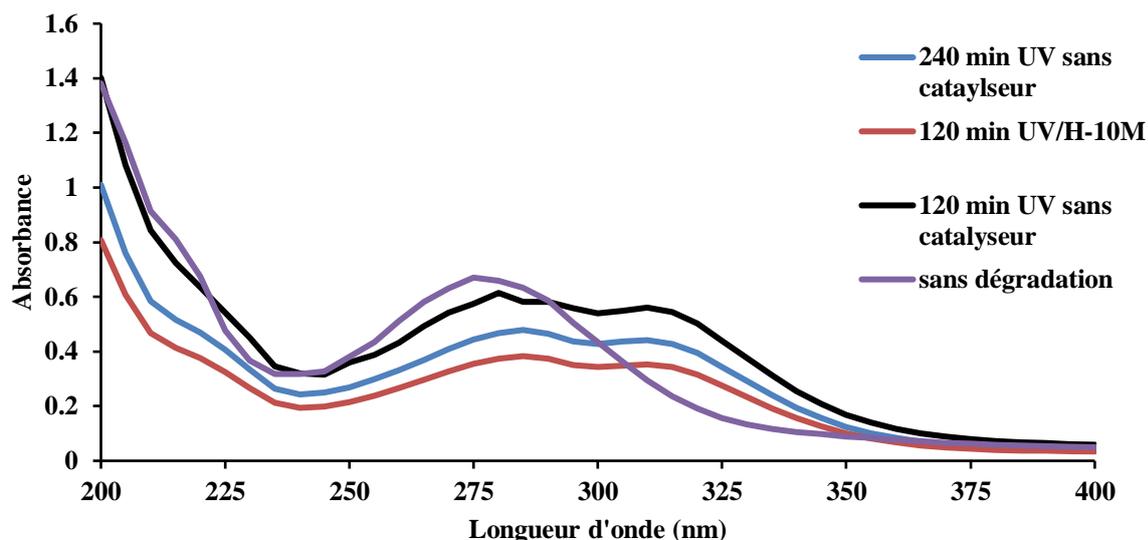


Figure II.13 : Spectre d'absorption de CAP avant et après dégradation en absence et présence de catalyseur.

On remarque l'abaissement de la bande caractéristique de CAP après 2 h de traitement avec catalyseur par comparaison à celle obtenue sans catalyseur. En calculant les concentrations et le taux de dégradation à $\lambda = 277$ nm avec et sans catalyseur, on trouve respectivement 12,07 mg/L (43,28%) et 14,22 mg/L (14,11 %).

II.3.3.3. Effet de pH

Afin de déterminer la valeur de pH approprié pour avoir le meilleur taux de dégradation, nous avons varié le pH de la solution de CAP en considérant un temps de traitement de 2 heures. La figure II.14 met en évidence l'évolution du taux de dégradation en fonction du pH.

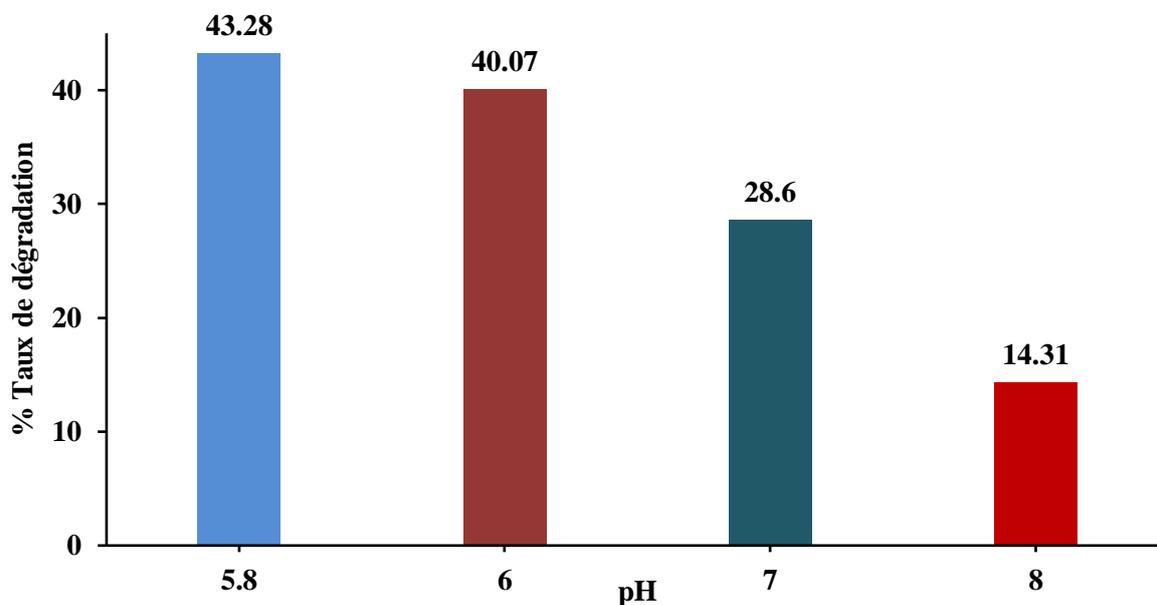


Figure II.14 : Taux de dégradation en fonction du pH (durée de traitement = 2 h).

L'étude comparative des résultats montre que le taux de dégradation pour un pH de 5,8 est de 43,28%, il est de 14,31 %, 28,6 % et 40,07% pour un pH de 6, 7 et 8 respectivement. Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré le pH approprié celui de la solution c'est-à-dire pH=5,8. Marson et al. ont trouvé le meilleur taux de dégradation pour un pH de solution égale à 5,7 [12].

Bien que le taux de dégradation s'est amélioré en présence de H10M comme catalyseur car il est passé de 35 à 43 % soit un rapport de 1,23 fois. Beaucoup d'auteurs mentionnent que la combinaison de plusieurs substances chacune avec son activité catalytique est bénéfique et rentable. A ce effet, pour améliorer le taux de dégradation, nous avons choisi de combiner H-10M avec TiO₂.

bande de valence (h^+) sont générés. Les trous photo générés peuvent réagir avec OH^- ou H_2O en les oxydant en radicaux OH^\bullet

Puisque l'oxygène est une substance facilement réductible, la réduction de l'oxygène adsorbé sur la surface du TiO_2 ou dissous dans l'eau par le photoélectron de la bande de conduction entraîne la génération d'anions de radicaux superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ qui réagissent à leur tour avec H^+ pour générer des radicaux de dioxyde d'hydrogène (HO_2^\bullet , hydroxyle). Lors de collisions ultérieures avec un électron, un anion hydrogénodioxyde (1-) (HO_2^- , hydrogène peroxyde (1)) est produit et H_2O_2 est finalement formé [15].

Afin d'augmenter le taux de dégradation, on va entamer la photo-catalyse en présence de TiO_2 .

II.3.5. Photocatalyse en présence de H-10M et de TiO_2

Pour améliorer le taux de dégradation, nous avons ajouté le TiO_2 afin d'avoir une dégradation supérieure. Nous allons faire la photo-catalyse du chloramphénicol de concentration de 20 mg/L en présence de 1 g/L de H-10M combiné à TiO_2 , en variant la concentration de TiO_2 .

Au préalable, le mélange réactionnel est maintenu dans l'obscurité sous agitation continue pendant 1h pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption et éliminer la contribution de l'adsorption à la dégradation pour le H-10M et le TiO_2 . 13 mg/L est la concentration restante après adsorption.

II.3.5.1. Effet de la concentration de TiO_2

Pour étudier l'effet de la concentration de TiO_2 sur la photo-dégradation catalytique du CAP, nous avons considéré 5 concentrations 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 g/L de TiO_2 . A un volume de 20 ml, contenant 20 mg/L de CAP + 1 g/L de H-10M+ TiO_2 à différentes concentrations, a été soumis à l'irradiation par le rayonnement UV pendant une durée de 2 heures. Le résultat est représenté sur la figure II.16.

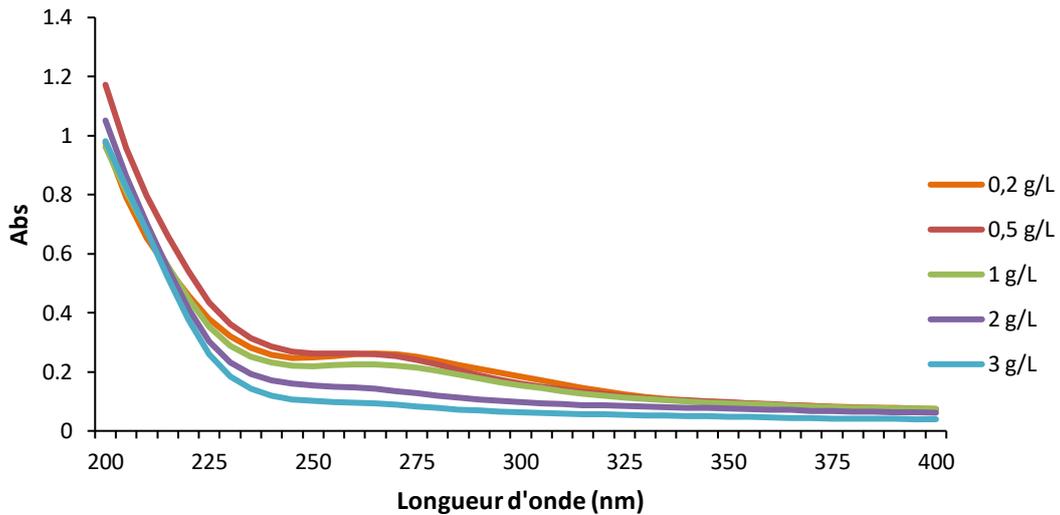


Figure II.16 : Spectre d'absorption de CAP en présence de H-10M/TiO₂

La figure II.16 met en évidence l'abaissement significatif de la bande caractéristique de CAP en fonction de la concentration de TiO₂ utilisée. Nous déduisons que la concentration optimale de TiO₂ est de 3 g/L car elle a donné le meilleur taux de dégradation égale à 92,65% comme le montre la figure II.17. Pour la suite du travail, le traitement du CAP sera effectué en présence de 3 g/L de TiO₂ + 1 g/L de H-10M.

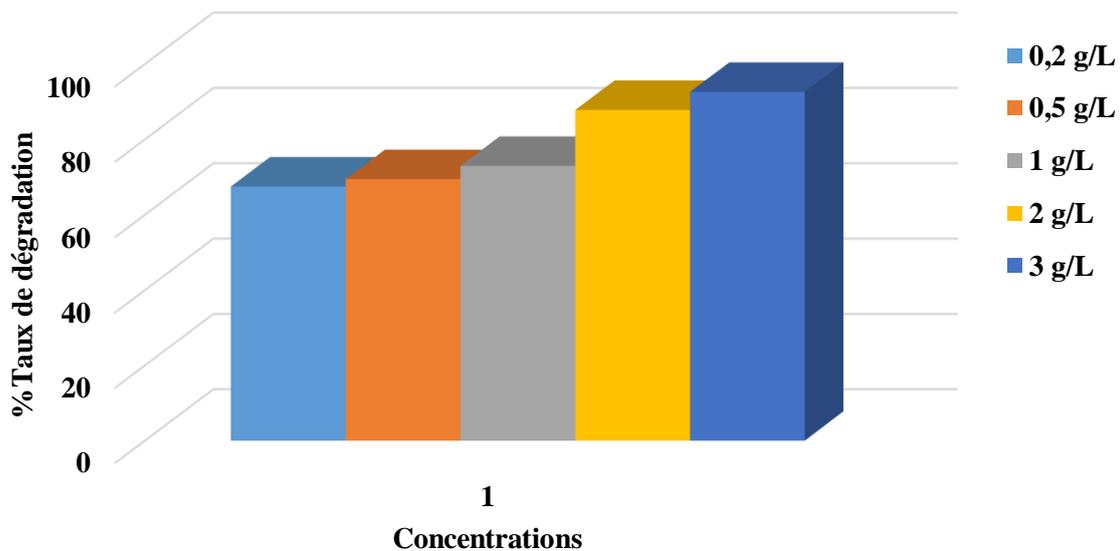


Figure II.17 : Taux de dégradation de CAP en fonction de la concentration de TiO₂ + 1 g/L H-10M.

La dégradation photocatalytique en présence de H-10M combiné à TiO_2 a abouti au spectre illustré sur la figure II.18. Ce dernier est comparé à celui trouvé par photolyse et photocatalyse avec H-10M seulement.

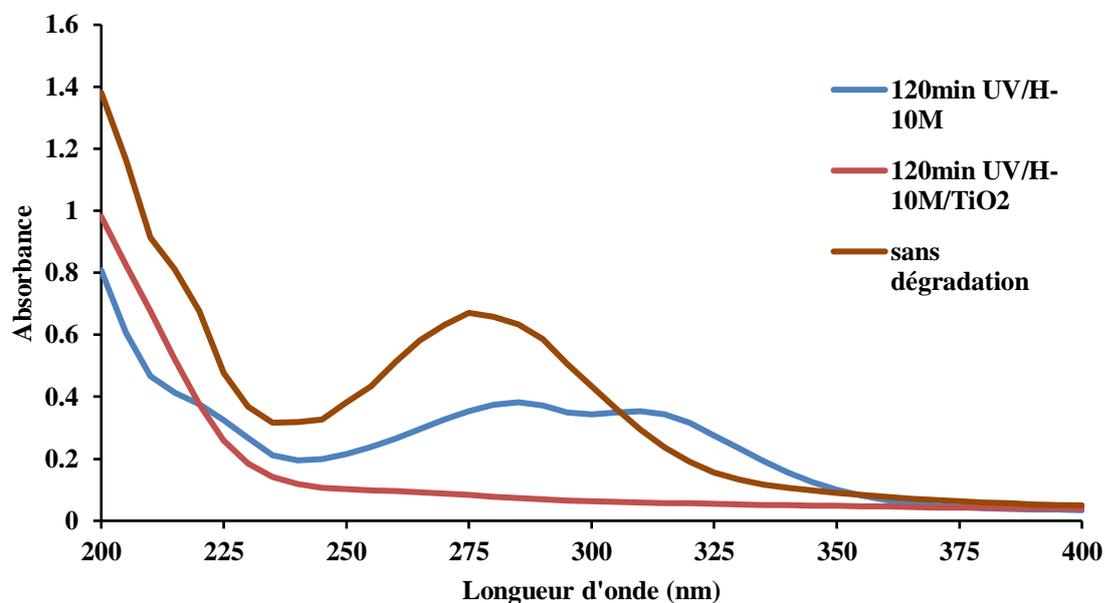


Figure II.18 : Spectre d'absorption de CAP après dégradation en présence des 2 catalyseurs

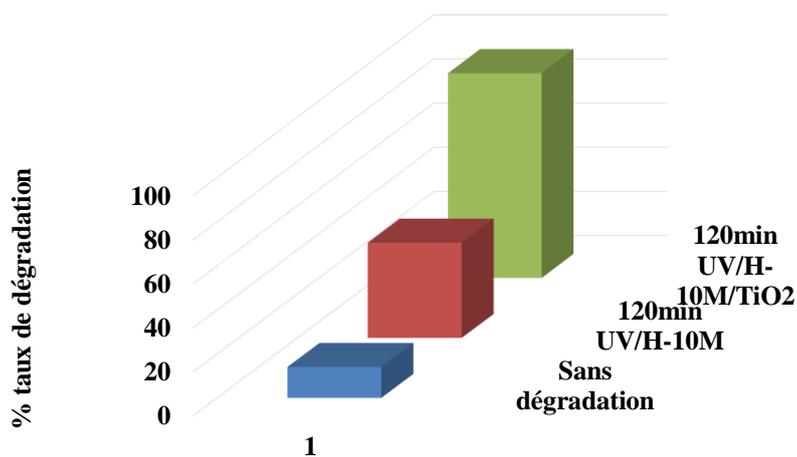


Figure II.19 : Evolution du taux de dégradation de CAP en présence de H-10M, en absence et en présence de TiO_2 .

D'après la figure II.19, On remarque une différence dans les résultats par rapport à l'utilisation de H-10M en présence et en absence de TiO_2 . En calculant le taux de dégradation, nous trouvons que la meilleure valeur du taux, soit 92,65%, est attribuée au traitement en présence de H-10M + TiO_2 . La dégradation pour un traitement de 2 heures, en considérant les différentes combinaisons, suit la séquence suivante :



Pour déterminer la cinétique de dégradation, nous avons entamé le traitement en présence de 1 g/L de H-10M en présence de 3 g/L de TiO_2 en variant le temps. Le tracé de [CAP] en fonction de temps est illustré sur la figure II.20.

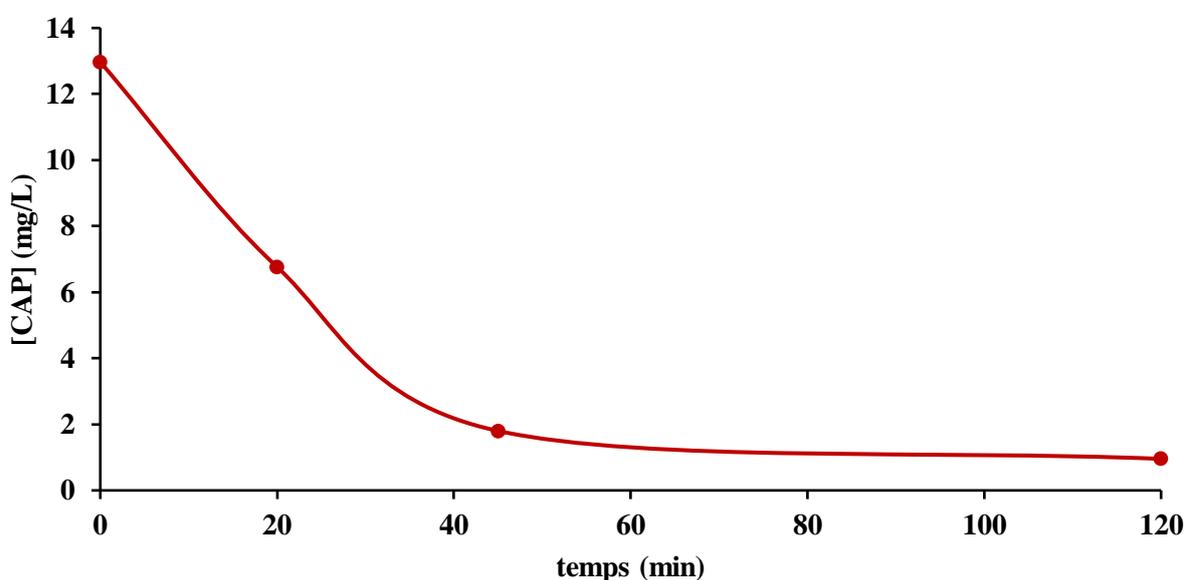


Figure II.20 : Evolution de la concentration du CAP en fonction du temps, en présence de H-10M/ TiO_2 .

La concentration de chloramphénicol diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. 2 heures sont nécessaires pour atteindre un taux de dégradation de 92,65%. La dégradation photocatalytique en présence de H-10M additionné de TiO_2 a nettement amélioré le taux.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé $1/[\text{CAP}]$ en fonction du temps (figure II.21). Nous avons essayé de tracer $\text{Ln}([\text{CAP}]_0/[\text{CAP}])$ en fonction du temps mais il s'avère que le pseudo premier ordre ne convient pas cette fois-ci à nos résultats.

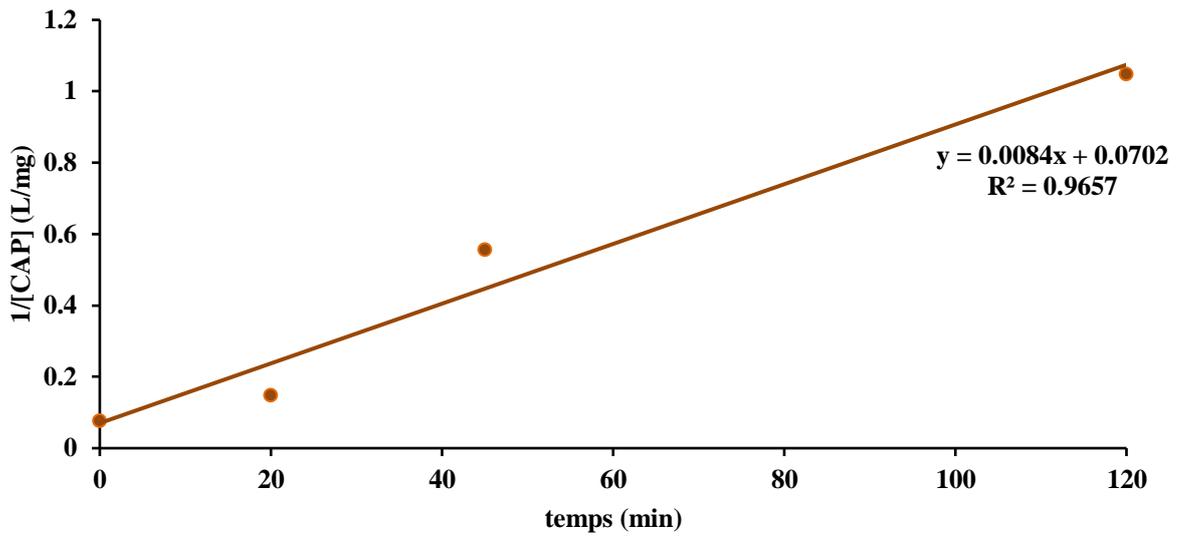


Figure II.21 : Variation de $1/[CAP]$ en fonction du temps.

L'évolution de $1/[CAP]$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,9657. Ce résultat montre que la dégradation dans ce cas suit une cinétique de pseudo deuxième ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à 0,0084 L/mol.min.

II.3.5.2. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

Une solution de 20 mg/L de CAP en présence de 1 g/L de H-10M additionnée à 3 g/L de TiO_2 a été soumise aux radiations UV en variant le temps de traitement. Pour chaque échantillon traité, filtré, nous avons mesuré la DCO. Les résultats sont reportés sur la figure II.22.

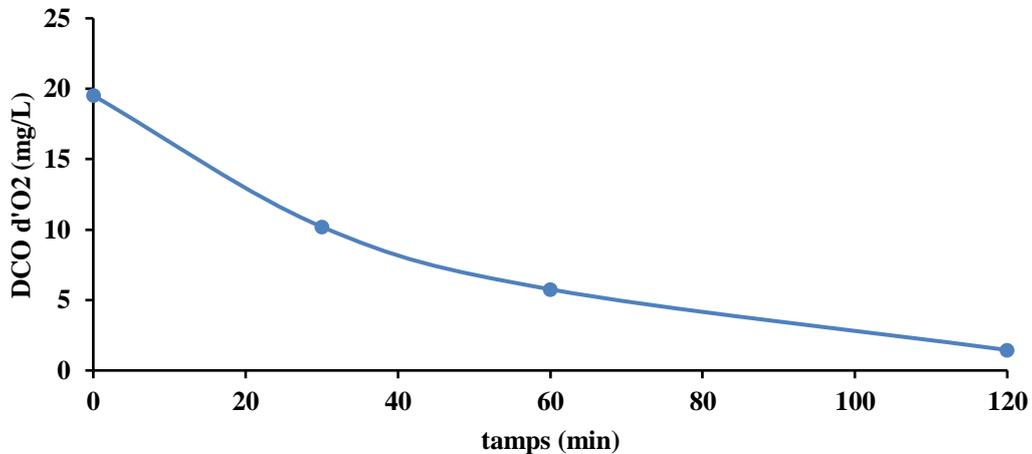


Figure II.22 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement.

Nous remarquons que la DCO diminue au cours du traitement. Le taux de dégradation obtenu est de 92,57 %. Nous déduisons que la dégradation du CAP est accélérée, en présence H-10M et TiO_2 ce qui confirme les résultats trouvés précédemment. Guo et al. ont obtenu un taux de dégradation de 88,1 % dans la dégradation plasmagène de Chloramphénicol en présence de TiO_2 combiné à WO_3 pour une durée de 60 minutes [16].

II.3.6. Effet de la concentration initiale de CAP

L'effet de la concentration initiale du Chloramphénicol, nous allons faire l'étude de dégradation de différentes concentrations qui sont 5, 10, 15, 20 et 25 mg/L en considérant les mêmes conditions : $[\text{TiO}_2] = 3 \text{ g/L} + [\text{H-10M}] = 1 \text{ g/L}$ avec 2 h. Au préalable, tous les échantillons sont mis à l'obscurité pour l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption (1h). Les concentrations initiales sont déduites après soustraction de celle adsorbée.

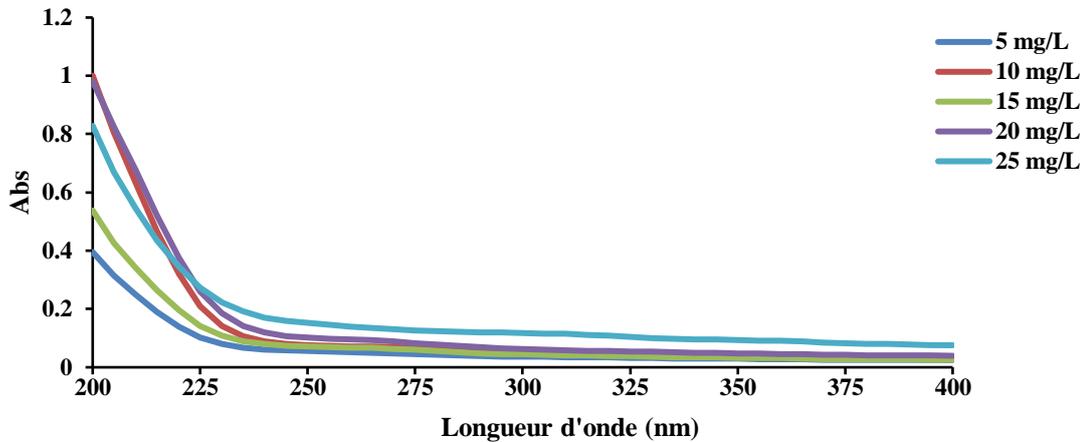


Figure II.23 : Spectre d'absorption de CAP en fonction des concentrations initiales

Le tracé de la variation de concentration en fonction du temps (figure II.24).

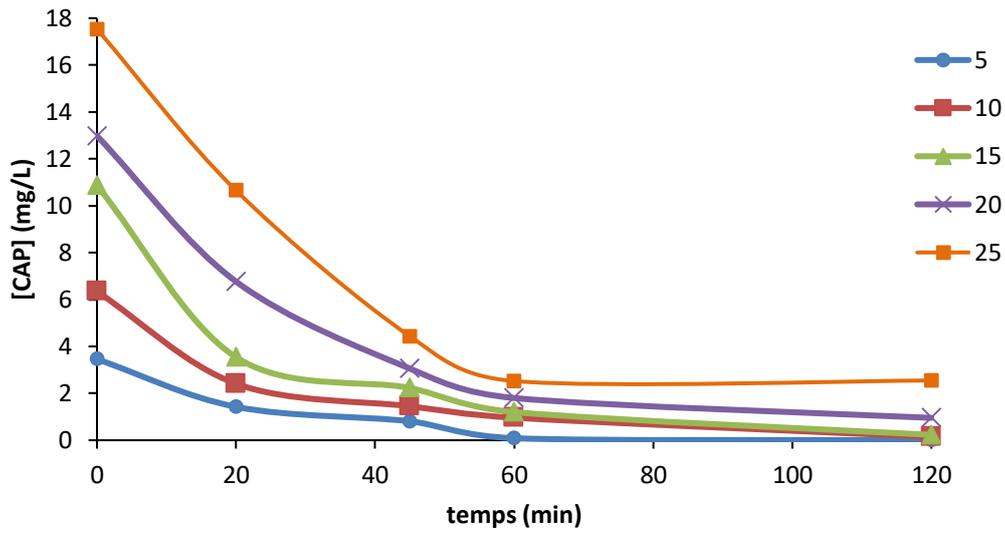


Figure II.24 : Variation de la concentration de CAP en fonction du temps de traitement.

Pour déterminer la cinétique de dégradation catalytique de CAP à différentes concentrations, on a tracé les figures suivantes :

❖ $[CAP]=5, 10 \text{ mg/l} + [H10M]=1 \text{ g/L} + [TiO_2]=3 \text{ g/L}$

Le tracé de la variation de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps, les radicaux HO^\bullet étant considérés en excès, est illustré sur figure II.25.

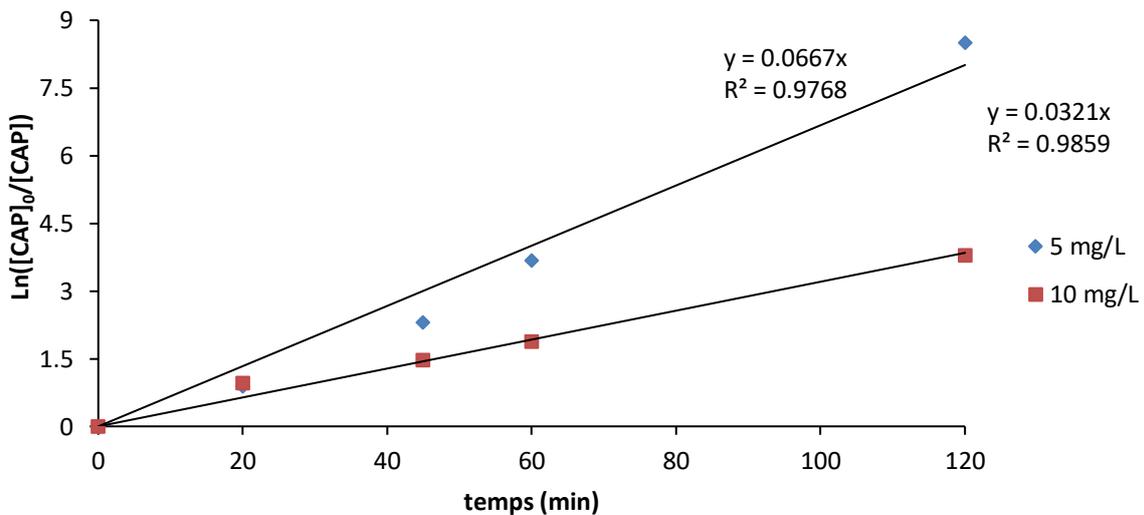


Figure II.25: Variation de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps.

L'évolution de $\ln([CAP]_0/[CAP])$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,9852 pour 10 g/L et 0,9459 pour 5 g/L. Ces résultats montrent que la dégradation dans ce cas suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à $0,0344 \text{ min}^{-1}$ et $0,079 \text{ min}^{-1}$ respectivement.

❖ $[CAP]= 15, 20 \text{ et } 25 \text{ mg/l} + [H10M]= 1 \text{ g/L} + [TiO_2]=3 \text{ g/l}$

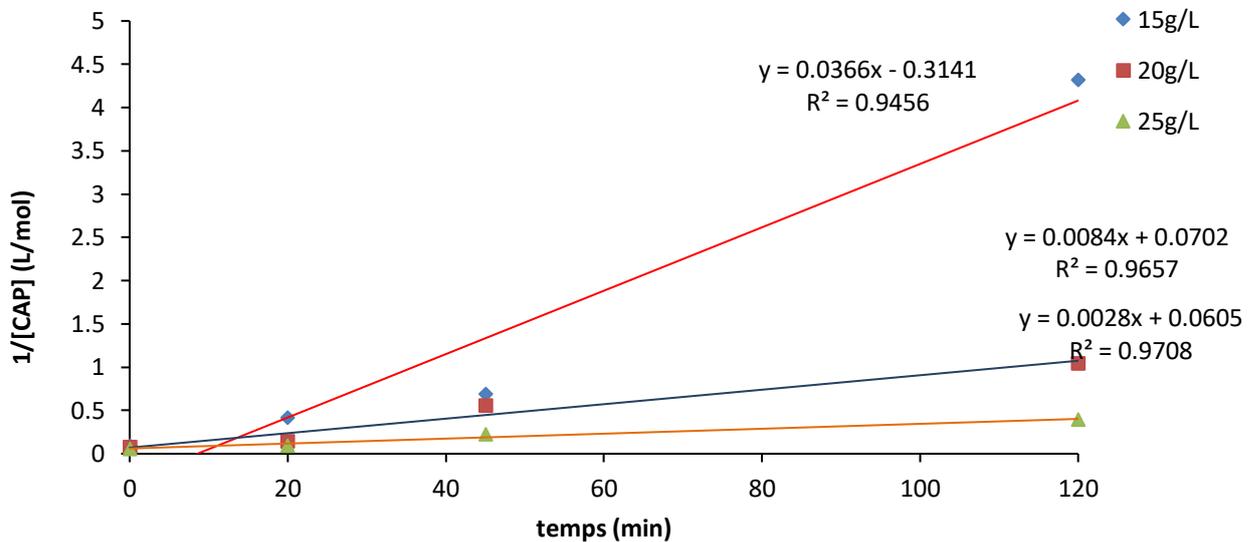


Figure II.26 : Variation de $1/[CAP]$ en fonction du temps.

L'évolution de $1/[CAP]$ pour 15, 20 et 25 mg/L en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,9456 pour 15 mg/L et 0,9657 pour 20 mg/L et de 0,9708 pour 25 mg/L. Ces résultats montrent que la dégradation, dans ce cas, suit une cinétique de pseudo deuxième ordre, avec une constante apparente de vitesse, k_{app} , égale à 0,0366 ; 0,0084 et 0,0028 L/mg.min successivement.

En présence de H-10M et de TiO_2 , la photo-dégradation du CAP a conduit à un taux d'élimination de 92,65%, à l'issue de 2 heures, avec une constante de vitesse apparente égale à $0,0084 \text{ L/mg.min}$, alors que sans catalyseurs, le taux d'élimination a atteint 35,45% pendant 4 heures avec une cinétique de pseudo ordre 1. Ceci confirme l'efficacité de l'argile modifiée avec

le TiO_2 comme catalyseurs. En augmentant la concentration du chloramphénicol en présence de H-10M et de TiO_2 , la constante de vitesse diminue et l'ordre de la réaction change.

II.4. ACTIVITE CATALYTIQUE DE H-10M

Lorsque la surface de H-10M est irradiée par des photons UV, un électron e^- de la bande de valence, se déplace vers la bande de conduction, générant des trous positifs (h^+). En milieu aqueux, il se produit alors, les réactions suivantes :



Les radicaux HO^\bullet peuvent également être produits par l'action de h^+ sur l'eau adsorbée à la surface



L'apport simultané des radicaux HO^\bullet de H-10M et de TiO_2 et également les UV a participé à la dégradation du chloramphénicol, un composé considéré très récalcitrant. Le mécanisme de l'activité catalytique est représenté sur la figure II.27.

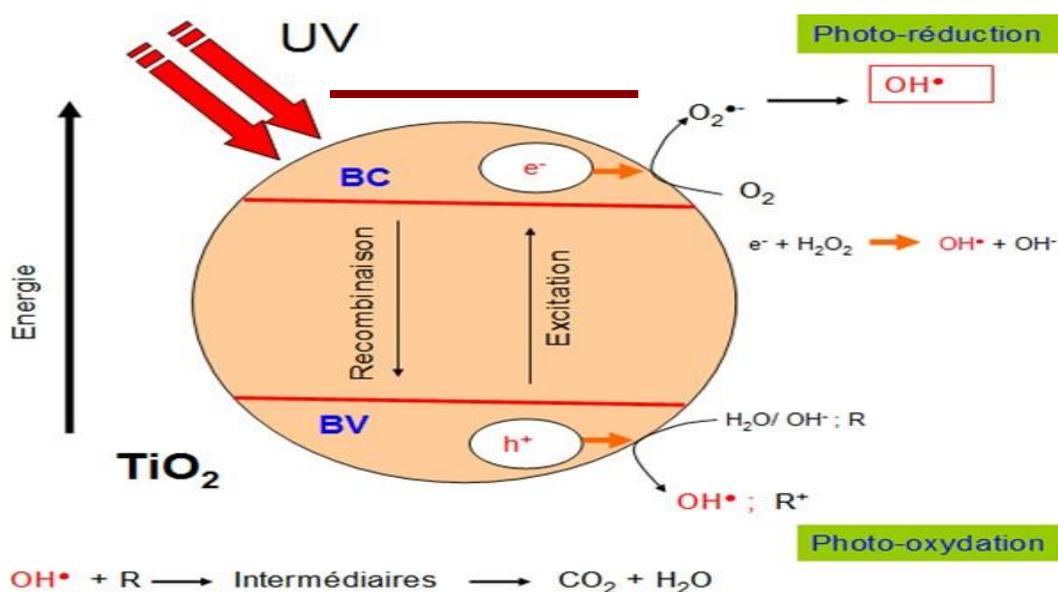


Figure II.27 : Mécanisme de l'activité catalytique.

II.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation de chloramphénicol. Le traitement a été entrepris en absence et en présence de catalyseur. En absence de catalyseur, la photolyse du CAP a nécessité une durée de 4 heures pour un taux de dégradation de 35%. En présence de H-10M comme catalyseurs, le taux obtenu, pour un temps de traitement de 2h seulement, est de 42 %.

Dans le but d'augmenter le taux de dégradation, nous avons combiné avec H10-M, un autre catalyseur connu pour ses propriétés catalytiques. Il s'agit de TiO_2 , dont la concentration optimale a été obtenue suite à une optimisation. La présence de H-10M ajoutée à TiO_2 a nettement amélioré le taux qui a atteint la valeur 93%.

L'étude cinétique a conduit à une réaction de pseudo ordre 1 en absence de catalyseur et pour les faibles concentrations en CAP et pseudo second ordre en sa présence. Par ailleurs, il a été montré que plus la concentration de CAP est faible, plus sa dégradation est facile avec une constante supérieure qui évolue selon la séquence suivante : 5>10>15>20>25 mg/L.

Références Bibliographique

- [1] L. Rizzo, G. Lofrano, C. Gago, T. Bredneva, P. Iannece, M. Pazos, N. Krasnogorskaya, M. Carotenuto, Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes : Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peracetic acid, *J. Clean. Prod.* 205, (2018) 67-7.
- [2] A. Rodriguez-Calvo, G.A. Silva-Castro, D.R. Olicón-Hernández, J. González-López, C. Calvo, *Appl. Sci.* 10, (2020) 841.
- [3] Y. C. Ho, in *Handbook of Research on Resource Management for Pollution and Waste Treatment*, Ed. Y. C. Ho, IGI Global, Malaysia, Ch. 18 (2020) 432–457.
- [4] M. Sagaseta de Ilurdoz, J. Jaime Sadhwani, J. Vaswani Reboso, Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment – a review, *J. Water Process Eng.* 45 (2022) 102474.
- [5] A. Kumar, A.Kumari, G. Sharma, B. Du, M. Naushad, F. J. Stadler, Carbon quantum dots and reduced graphene oxide modified self-assembled S@C₃N₄/B@C₃N₄metal-free nano-photocatalyst for high performance degradation of chloramphenicol, *J. Mol. Liq.* 300, (2020) 112356.
- [6] A Yugatama, R Nurmalinda, S Rohmani, D E Ermawati, F Prihapsara , Effect of Temperature and Length of Storage to Chloramphenicol Eye Drop's Concentration, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 578, (2019) 012055.
- [7] C.C. Chan, H. Lam, Y.C. Lee, X.M. Zhang, *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification* (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.) 2004.
- [8] T.L. Palma, B. Vieira, J. Nunes, J.P. Lourenço, O.C. Monteiro, M. C. Costa, Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO₂ nanocomposites produced by green synthesis. *J. Iran. Chem. Soc.* 17, (2020) 2013–2031.
- [9] C. Tan, D. Fu, N. Gao, Qingdong Qin, Y. Xu, H. Xiang, Kinetic degradation of

- chloramphenicol in water by UV/persulfate system, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 332 (2017) 406-412.
- [10] M. Khelifa, Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile de type 1 :1 modifiée, mémoire de master, université de Mostaganem, 2019.
- [11] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415, (2021) 125656.
- [12] E.O. Marson, C. E. S. Paniagua, N. M. Costa Serge, R. M. F. Sousa, G.D. Silva, R. W. Becker, C. Sirtori, M.C.V.M. Starling, S.R. Carvalho, A.G. Trovó, Chemical and toxicological evaluation along with unprecedented transformation products during photolysis and heterogeneous photocatalysis of chloramphenicol in different aqueous matrices, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, (2021) 23582–23594.
- [13] J.L. Hébrard, Évolution thermique des poudres de dioxyde de titane anatase de grande surface spécifique, thèse de doctorat, Grenoble, 1987.
- [14] Don T. Cromer, K. Herrington, The Structures of Anatase and Rutile, *J. Am. Chem. Soc.* 77, (1955) 4708–4709.
- [15] H. K. Paumo, R. Das, M. Bhaumik and A. Maity, in *Green Methods for Wastewater Treatment*, Ed. M. Naushad, S. Rajendran and E. Lichtfouse, Springer, Cham, America, 2020, vol. 35, pp. 1–29.
- [16] H. Guo, N. Jiang, H. Wang, N. Lu, K. Shang, J. Li, Y. Wu, Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO₂/WO₃ composites: mechanism and degradation pathway, *J. Hazard Mater.* 371, (2019) 666–676.

Chapitre III

III.1. INTRODUCTION

Fisher, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence d'essais ni l'efficacité des résultats. Il donna naissance aux plans d'expériences. Ce sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation [1].

La mise en œuvre de ces plans comporte trois étapes :

1. Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus) ;
2. Définir un plan d'expériences, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
3. Faire les essais, identifier les coefficients et conclure.

III.2. METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [2].

III.2.1. Notion d'espace expérimental

Un chercheur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Fig. III.1). Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. Les valeurs données à un facteur pour réaliser un essai sont appelées **niveau**. La borne inférieure est le niveau bas (-1), tandis que la borne supérieure est le niveau haut (+1).

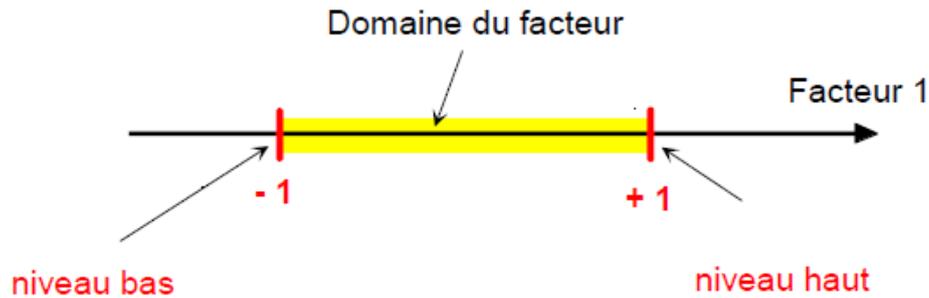


Figure III.1. Domaine de variations du facteur compris entre les niveaux bas (-1) et haut (+1).

Un deuxième facteur peut être représenté sur un deuxième axe perpendiculaire au premier. Le repère obtenu est un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. L'espace expérimental, à 2 facteurs, est montré sur la figure III.2.

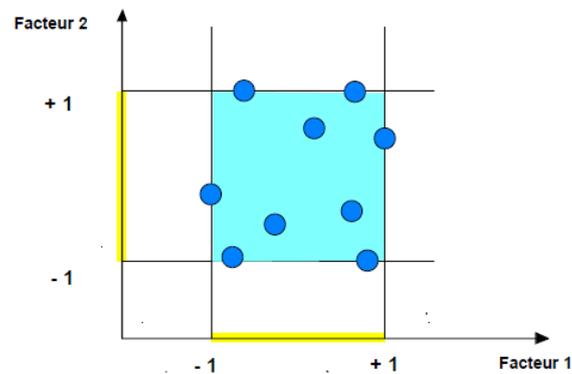


Figure III.2. Points expérimentaux disposés dans le domaine d'études défini par l'expérimentateur (espace expérimental en couleur bleue).

III.2.2. Notion de surface de réponse

La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les deux facteurs. La figure III.3 représente une surface de réponse.

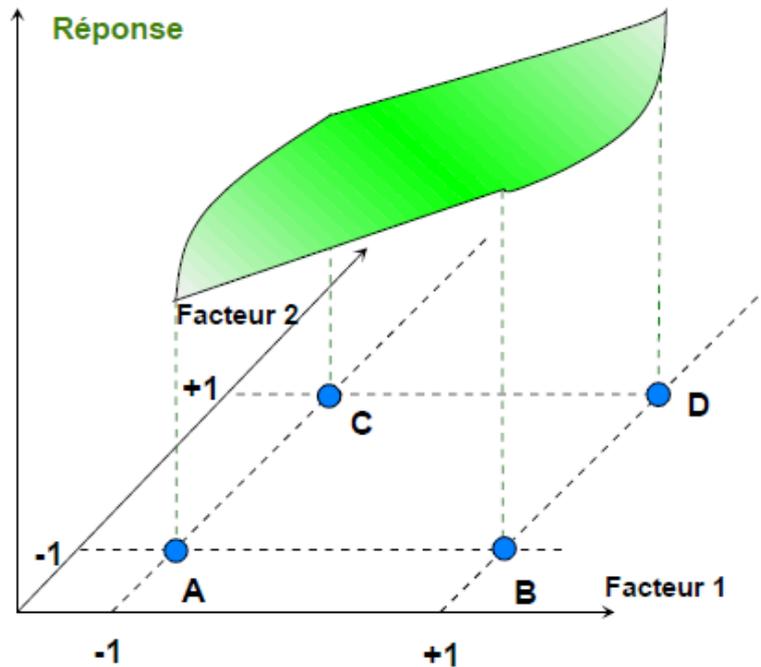


Figure III.3. Réponses associées aux points du domaine d'études.

Les réponses associées aux points du domaine d'études forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

III.2.3. Notion de modélisation mathématique

La modélisation, c'est l'ensemble du processus qui permet l'intervention des mathématiques dans une science basée sur l'expérience ou l'observation [3]. Elle peut servir dans différentes disciplines de la science : en physique par exemple, la modélisation va traduire en équations les variations du son suivant la longueur en considérant les équations mécaniques, la forme des vibrations, etc. En chimie, on peut s'intéresser, par exemple, aux lois de vitesses qui déterminent la cinétique de la réaction chimique. En économie, le marché financier, la bourse ou encore le taux des banques constituent un terrain favorable et prioritaire à la modélisation permettant ainsi de prédire le rapport bénéfices par investissements.

En modélisation, deux approches s'opposent en liant une réponse (les résultats expérimentaux) aux facteurs (les variables d'études considérées).

- Le modèle sans interactions :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3 \text{ (III.1)}$$

La formule III.1 suppose que l'influence d'un facteur sur la réponse est toujours dans le même sens. Si a_i est positif, alors la réponse sera toujours croissante en fonction de X_i . C'est une approche simpliste, car les facteurs agissent rarement indépendamment sur la réponse. Ils influencent souvent en dépendant les uns des autres : ce phénomène est dit « interactions entre facteurs ».

- Le modèle avec interactions :

En prenant en compte les interactions, la formule III.1 devient :

$$F(X_1, X_2, X_3) = Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{23}.X_2.X_3 \text{ (III.2)}$$

Où :

a_0 : Effet moyen général (ou terme libre).

a_1, a_2 et a_3 : Effets linéaires.

a_{12}, a_{13} et a_{23} : Effets d'interactions.

X_1, X_2, X_3 : Variables (facteurs) 1, 2 et 3, respectivement.

III.3. PLAN FACTORIEL COMPLET à 2 NIVEAUX

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Pour un plan comportant l'étude de k facteurs prenant chacun deux niveaux, le plan est dit 2^k .

- le k en exposant signifie qu'il y a deux facteurs étudiés ;
- le 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

Dans ce travail, 3 facteurs ont été considérés. La concentration de la solution initiale, le temps de dégradation et la masse du catalyseur, H-10M-TiO₂ ajoutée. Chaque facteur prenant 2 niveaux : -1 et +1. La réponse est le pourcentage de dégradation.

Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à la dégradation du chloramphénicol.

Tableau III.1. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Facteurs	Symbole	Domaine et niveau	
-1	+1		
Masse du Catalyseur	H-10M-TiO ₂ (mg)	m0	60
Temps de contact (heure)	t	1	2
Concentration (mg L ⁻¹)	C	10	20

Le tableau III.2 représente la matrice du plan factoriel à 2 niveaux.

Tableau III.2. Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à la dégradation du CAP.

Essais	Concentration	temps	Masse du Catalyseur	% Dégradation
1	-1	-1	-1	11,47
2	+1	-1	-1	5,11
3	-1	+1	-1	17,63
4	+1	+1	-1	14,11
5	-1	-1	+1	86,12
6	+1	-1	+1	71,10
7	-1	+1	+1	97,75
8	+1	+1	+1	92,65

Afin d'étudier cette expérience en détail, une régression factorielle est réalisée en tenant compte des effets des trois facteurs ainsi que de leurs six interactions.

III.4. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent la dégradation par l'halloysite traitée chimiquement.

III.4.1. Influence des effets

La valeur de la différence de la réponse entre les niveaux +1 et -1, pour chaque paramètre, est notée « Effet » dans le tableau III.3. La figure III.4 montre l'effet de chaque facteur sur la réponse.

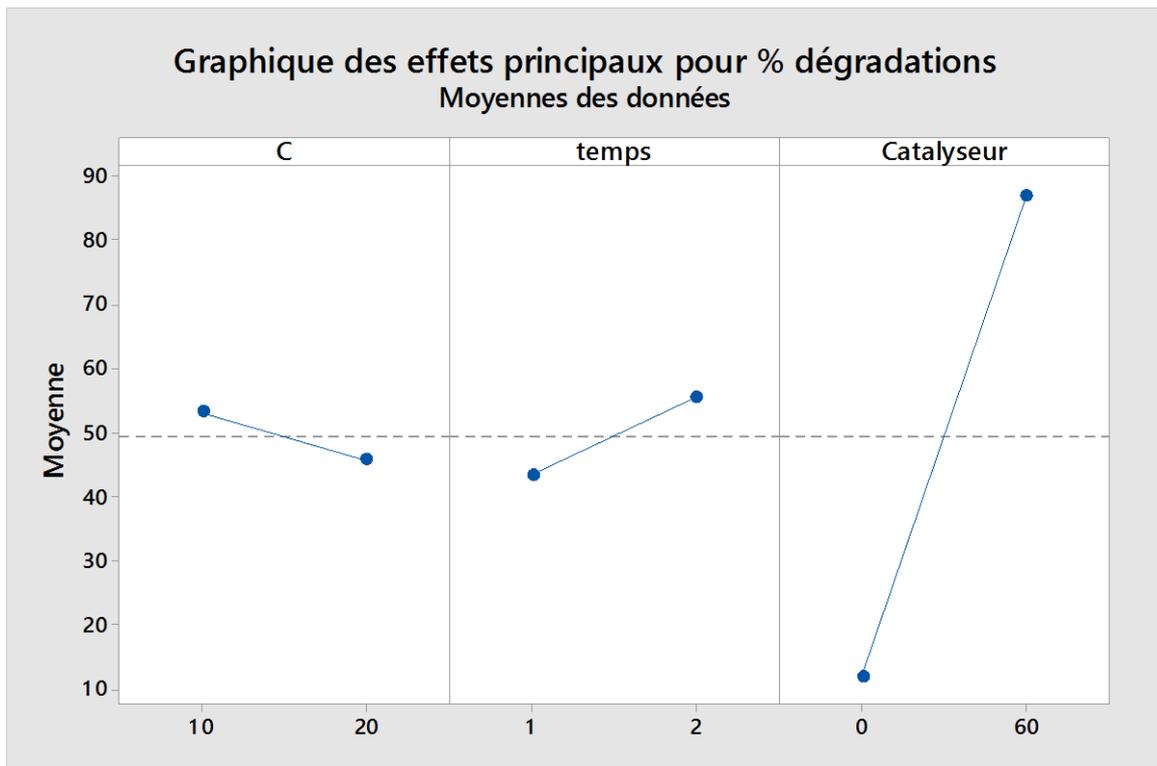


Figure III.4. Influence de chaque effet sur la réponse.

La figure III.4 montre que l'effet du catalyseur est le plus influent sur la quantité dégradée. C'est-à-dire que l'écart créé entre le niveau -1 et +1 est le plus grand parmi les 3 facteurs étudiés. La dégradation du CAP est décroissante de 10 à 20 mg L⁻¹. Par conséquent, la concentration a un effet négatif. Ceci s'explique par le fait qu'une plus grande concentration empêche la pénétration de la lumière, ce qui diminue le travail efficace du catalyseur [4]. L'effet du temps est positif, le pourcentage de dégradation augmente avec un temps plus conséquent. Le facteur le plus influent entre le temps de dégradation et la concentration de la solution de CAP n'est pas évident à déterminer d'après le graphique des effets. Afin d'obtenir une classification précise, le diagramme de Pareto est présenté dans la figure III.5.

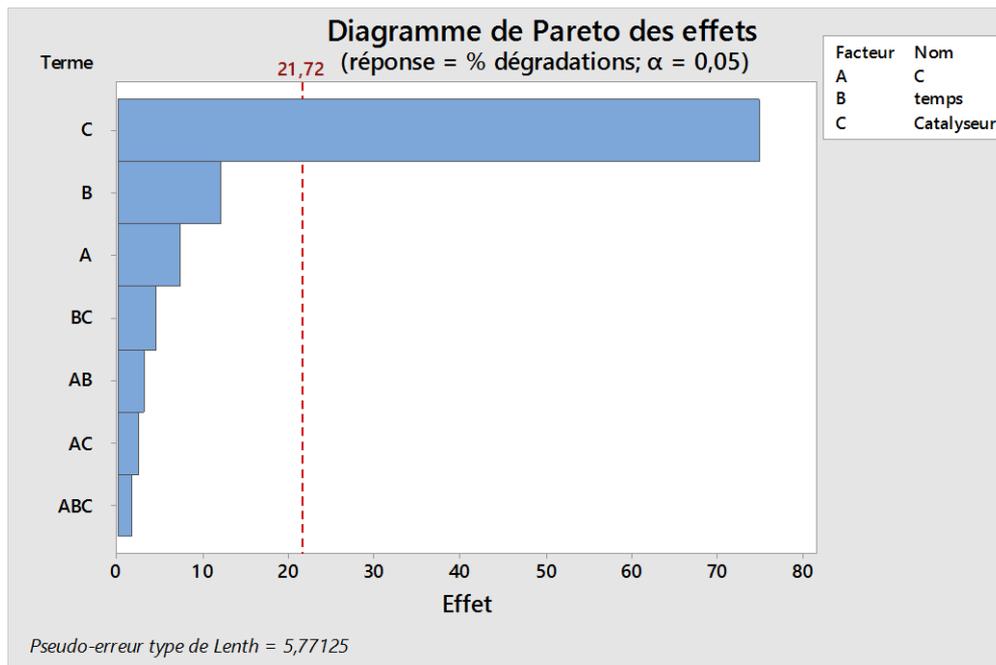


Figure III.5. Diagramme de Pareto (effets de Pareto).

Ce diagramme confirme les conclusions entrevues à partir de la figure III.4. L'effet du catalyseur est le plus grand et dépasse largement celui des autres effets ou interactions. Ce phénomène s'explique par la capacité du CAP à résister à la dégradation en absence d'un catalyseur puissant [5]. Ensuite, le temps de dégradation est le second effet le plus influent suivi par l'effet de la concentration. Ce dernier n'est pas autant significatif car l'intervalle choisi est raisonnable et n'est pas aussi grand que celui choisi par Holanda et al [6]. Un écart plus conséquent entre les 2 niveaux de la concentration du CAP aurait généré une influence bien plus importante. D'après le diagramme de Pareto, le paramètre le moins important est l'interaction entre les 3 facteurs concentration-temps-masse du catalyseur. Selon Hoinard [7], cette dernière n'est que très rarement significative dans le plan 2^3 . L'interaction la plus importante est celle entre le catalyseur et le temps de dégradation qui devance l'interaction concentration-temps et catalyseur-concentration successivement. Dans le but de comprendre ces interactions, le diagramme des interactions est présenté dans la figure III.6.

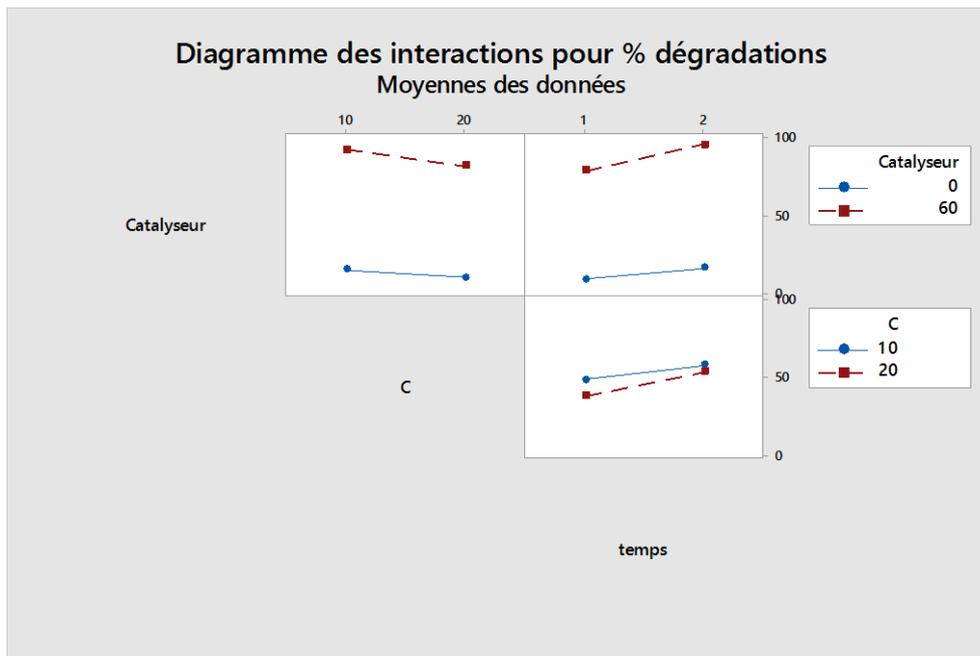


Figure III.6. Graphique des interactions pour la dégradation du CAP

L'interaction catalyseur-concentration présente deux tracés quasi parallèles. C'est-à-dire qu'elle a une faible influence sur la réponse, justifiant le résultat du diagramme de Pareto. En dépit du fait que le catalyseur voit son rendement diminué avec l'augmentation de la concentration, le niveau +1 de la concentration n'est pas excessif et ne génère pas une chute importante dans le rendement du catalyseur. Ce fait témoigne de son efficacité.

Une concentration supérieure profite d'un temps plus grand pour être dégradée. En effet, la dégradation de 20 mg L⁻¹ de CAP est rendu difficile par la présence d'un plus grand nombre de molécules qui bloquent la pénétration de la lumière. Un temps plus grand est une solution à ce problème où au bout de 2 heures, suffisamment de temps offre un pourcentage de dégradation rapprochée entre les deux concentrations. Toutefois, pour une heure de dégradation, un écart évident s'opère entre les deux. Ce fait justifie l'interaction concentration-temps.

La dégradation augmente plus lorsque le temps passe d'une heure à 2 heures en présence du catalyseur qu'en son absence. Le rendement sans catalyseur est faible, car le chloramphénicol est parmi les produits pharmaceutiques les plus durs à dégrader [5]. Un temps supérieur accorde plus de chance au catalyseur de faciliter sa dégradation, d'où l'importance de cette interaction.

Ces résultats expliquent le grand écart entre l'influence du catalyseur et les autres paramètres. La modélisation par plan d'expérience confirme que la combinaison H-10M-TiO₂ est un excellent catalyseur pour la dégradation du CAP.

III.4.1.1. Graphique de contour

Le graphique de contour (Fig. III.7) sert à explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions : les facteurs X_1 et X_2 (prédicateurs) étant représentés sur les échelles des abscisses et ordonnées, tandis que les valeurs des réponses sont représentées par des contours[8]. Les facteurs choisis sont les deux ayant le plus d'effet sur la réponse, à savoir la masse du catalyseur et le temps. Le paramètre le moins influent, la concentration du CAP, a été fixée au niveau +1 (20 mg L^{-1}).

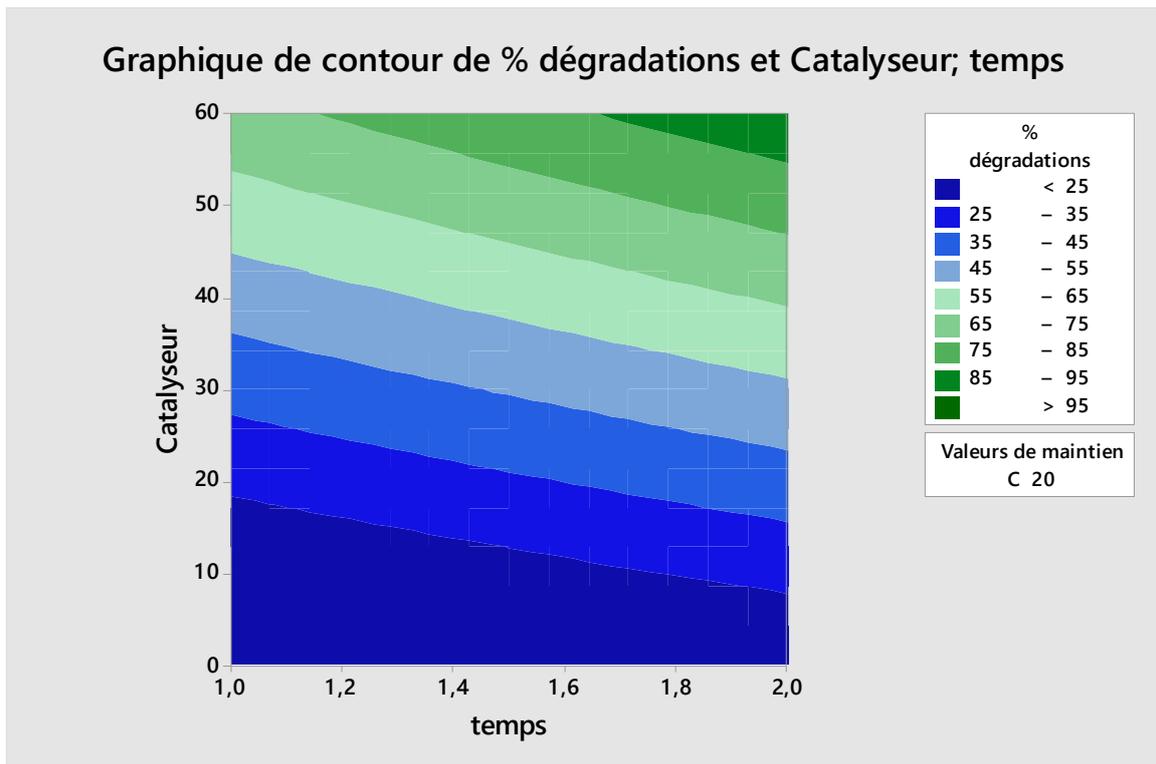


Figure III.7. Graphique de contour à une concentration de 20 mg L^{-1}

Les meilleures valeurs sont obtenues pour le niveau +1 des 2 paramètres considérés où la dégradation dépasse les 95%.

Pour une concentration de 20 mg L^{-1} de CAP, les contours passent des formes rectangulaires à une forme triangulaire, vers le niveau +1 du catalyseur, montrant le gain que ce dernier apporte avec un temps de dégradation plus grand. L'influence du catalyseur est plus grande à son niveau maximal de l'étude et le temps serait plus significatif d'après les contours.

III.4.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\begin{aligned} \% \text{ Dégradations} = & 14,51 + 3,32 * \text{temps} - 0,92 * \text{concentration} \\ & + 1,415 * m(\text{Catalyseur}) + 0,2840 * \text{temps} * \text{concentration} \\ & - 0,02683 * \text{temps} * m(\text{Catalyseur}) - 0,02623 * \text{concentration} * m(\text{Catalyseur}) + \\ & 0,01180 * \text{temps} * \text{concentration} * m(\text{Catalyseur}) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

L'erreur moyenne relative aux valeurs théoriques du modèle mathématique et celles expérimentales, est le bon indicateur pour évaluer la justesse du modèle (Tableau III.5).

Tableau III.5. Erreurs relatives au modèle mathématique.

C (mg L ⁻¹)	temps (h)	masse catalyseur (mg)	% dégradé	% dégcalc	Err (en %)
20	2	60	92,65	96,558	4,218
20	1	0	5,11	5,110	8,69 10 ⁻¹⁴
10	2	60	97,75	99,874	2,173
20	2	0	14,11	14,110	2,518 10 ⁻¹⁴
10	2	0	17,63	17,630	2,015 10 ⁻¹⁴
10	1	0	11,47	11,470	3,097 10 ⁻¹⁴
20	1	60	71,1	74,828	5,244
10	1	60	86,12	88,064	2,258

Avec :

$$\text{Erreur relative moyenne} = 1,74 \%$$

Avec un pourcentage d'erreurs aussi faible on conclut que ce modèle est adéquat et représente parfaitement l'expérience.

III.4.3. Adéquation du modèle

Tableau III.5. Paramètres d'adéquation du modèle.

S	R ²	R ² (ajust)	R ² (prév)
2,503	99,95 %	99,62 %	96,57 %

Avec [9]:

S : mesuré en unités de la variable de réponse, S représente la distance entre les valeurs de données et les valeurs ajustées. Plus S est petit, mieux le modèle décrit la réponse.

R² : Plus la valeur R² est élevée, plus le modèle est ajusté aux données.

R² (ajust) : contrairement à R², La valeur de R² ajusté intègre le nombre de prédicteurs dans le modèle, uniquement s'ils apportent un plus, pour permettre de choisir le modèle correct.

R^2 (prév) : La valeur R^2 prévu permet de déterminer la capacité de votre modèle à prévoir la réponse pour de nouvelles observations. Les modèles ayant des valeurs de R^2 prévu élevées ont une meilleure capacité de prévision.

Cette étude a donné des paramètres d'adéquation largement satisfaisants. Le R^2 a montré que les trois facteurs étudiés étaient suffisants pour modéliser la photodégradation du CAP. Le R^2 ajusté montre que le modèle est bien ajusté avec l'expérimentation. C'est-à dire qu'il tient compte des différents paramètres qui régissent cette dégradation. Ensuite, le R^2 prévu dénote que ce modèle s'applique pour la prévision. Il est fiable pour la conjecture d'un pourcentage de dégradation dans des conditions pas expérimentées, à condition que les paramètres considérés appartiennent au domaine d'étude. Pour Haaland [10], la pertinence du modèle est justifiée si l'ensemble des R^2 sont supérieures à 0,75. Enfin, l'écart type est de 2,5 %, une valeur satisfaisante qui confirme que le modèle décrit bien la réponse.

En combinons les conclusions de l'erreur relative moyenne et de l'adéquation du modèle, on conclut que ce modèle décrit très bien la dégradation du CAP, est fiable et prend en considération l'ensemble des paramètres qui régissent cette dégradation.

III.4. CONCLUSION

Le plan d'expériences a permis de modéliser la photodégradation du chloramphénicol, selon trois paramètres opératoires: concentration, temps de contact et masse du catalyseur H-10M-TiO₂. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques démontrent la complexité de dégrader le CAP sans catalyseur et montrent en même temps l'efficacité élevée du catalyseur choisi. Ainsi, l'effet du catalyseur est le plus important dans cette étude. La dégradation est meilleure à une concentration basse et l'interprétation des interactions, entre facteurs, a une importance majeure dans sa compréhension. Enfin, la modélisation a offert des erreurs relatives insignifiantes et des paramètres d'adéquation très satisfaisant qui permettent de qualifier ce plan comme optimale pour la dégradation du chloramphénicol.

Références

- [1] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, 2014-2015.
- [2] J. Goupy, Les plans d'expériences, revue MODULAD, 2006.
- [3] F. Ducrot, <https://math.univ-angers.fr/~ducrot/CSG/modelisation2008>.
- [4] M.R. Delsouz Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation, J. Mol. Liq. 258 (2017) 354–365, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.030>.
- [5] M. Pan, L.M. Chu, Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil, Sci. Total Environ. 545–546 (2016) 48–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>.
- [6] F.H. e Holandaa, W.G. Birolli, E. dos S. Morais, I.S. Sena, A.M. Ferreira, S.M.M. Faustino, L.G.da S. Solon, A.L.M. Porto, I.M. Ferreira, Study of biodegradation of chloramphenicol by endophytic fungi isolated from *Bertholletia excelsa* (Brazil nuts), Biocatal. Agric. Biotechnol. 20 (2019) 101200. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101200>.
- [7] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010. http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf
- [8] Support Minitab, <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/>, 2019.
- [9] Support Minitab, <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/key-results/?SID=128050>.
- [10] P.D. Haaland, Experimental Design in Biotechnology Vol. 105, 1989, CRC press.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'évaluer les performances de l'halloysite en tant que catalyseur. Comme réaction catalytique, nous avons choisi la photodégradation et le chloramphénicol comme réactif. Au préalable, l'halloysite a subi une modification chimique via une attaque acide par H_2SO_4 .

L'attaque acide de l'halloysite, constituée principalement de SiO_2 et Al_2O_3 , conduit à la libération de l'aluminium. Cette lixiviation de l'aluminium libère de l'espace à l'intérieur de l'halloysite qui se traduit par une augmentation de la surface spécifique et la porosité. Les échantillons obtenus sont nommés H-3M et H-10M.

Le traitement de chloramphénicol en absence de catalyseur a abouti à un taux de dégradation de 35% à l'issue de 4 heures. La dégradation photocatalytique de CAP en présence de H-10M et H-3M a montré que ce dernier présente une faible activité catalytique puisque le taux obtenu est inférieur à celui trouvé en présence de H-10M. En effet, le traitement en présence de ce dernier a conduit à une diminution de temps de traitement de 2 heures et un taux de dégradation de 42%.

La combinaison de H-10M avec TiO_2 a nettement amélioré la dégradation puis que le taux obtenu est égal à 92%. La génération des radicaux HO^\bullet provenant des UV, de H-10M et TiO_2 a nettement amélioré le taux qui est passé de 42 à 92%. L'étude cinétique a montré que la réaction de dégradation suit le modèle de pseudo ordre 1 en absence de catalyseur et pour les faibles concentrations initiales. En revanche, la réaction devient de pseudo ordre 2 en présence de catalyseur. Ceci pourrait s'expliquer par la concentration de chloramphénicol joue un rôle important dans la photodégradation. En effet, le mécanisme par lequel passe la réaction englobe deux étapes importantes la 1^{ère} c'est la diffusion des molécules du polluant de la solution vers la surface du catalyseur. La 2^{ème} est la réaction entre les molécules et les espèces oxydantes adsorbées à la surface.

L'emploi simultané de la photodégradation et du catalyseur H-10M/ TiO_2 a considérablement la durée de la dégradation et augmenté le taux. L'avantage de la photocatalyse est le fait qu'il y a une importante production de HO^\bullet provenant du rayonnement UV, H-10M et TiO_2 . La présence de ces radicaux en excès, explique la dégradation accélérée du CAP.

CONCLUSION GENERALE

Le travail expérimental a été complété par une étude mathématique à travers la planification des expériences. Le plan factoriel a été utilisé, afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque facteur sur la photocatdégradation de chloramphénicol en absence et en présence de catalyseur. Le plan d'expériences a permis de modéliser la photodégradation du chloramphénicol, selon trois paramètres opératoires: concentration, temps de contact et masse du catalyseur H-10M-TiO₂. Les diagrammes obtenus ainsi que les tests statistiques démontrent la complexité de dégrader le CAP sans catalyseur et montrent en même temps l'efficacité élevée du catalyseur choisi. Ainsi, l'effet du catalyseur est le plus important dans cette étude. La dégradation est meilleure à une concentration basse et l'interprétation des interactions, entre facteurs, a une importance majeure dans sa compréhension. Enfin, la modélisation a offert des erreurs relatives insignifiantes et des paramètres d'adéquation très satisfaisant qui permettent de qualifier ce plan comme optimale pour la dégradation du chloramphénicol.