

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB – BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**Option: Eau Environnement Et Développement Durable.**

**Thème :**

**Etude de la photodégradation de la  
tétracycline par emploi de catalyseurs à base  
d'oxyde de titane et d'attapulгите modifiée**

**Présenté par : M<sup>lle</sup> KORICHI Leila et M<sup>lle</sup> LAZZOUNI Ouahiba**

**Proposé et dirigé par:**

**M. Omar BOURAS, Professeur Université Saad Dahlab-Blida 1**

**M<sup>lle</sup> Nassima BELHOUCHE, Attachée de Recherche au CNRDPA**

**Année universitaire 2016/2017**

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إمكانية معالجة المياه المحملة بالملوثات العضوية من نوع المضادات الحيوية (التتراسيكلين) باستخدام مادة محفزة التيتان  $TiO_2$  واخري أعدت بمواد طبيعية غنية بالكالسيوم والتي تم تعديلها بالتيتان . CAL30 . دراسة الخصائص التي تؤثر على التفكك الضوئي للتتراسيكلين يظهر إزالة جيدة عند استعمال كتلة تساوي 0.3 غ و درجة حموضة تعادل = 7، مع تركيز ابتدائي يساوي 50مغ/ل. الظروف المثلى المحددة  $TiO_2$  للتيتان كانت مختلفة. إن درجة الحموضة قدرت ب 7 الكتلة تساوي ، غ  $M(TiO_2) = 0,1$  و التركيز = 10مغ/ل في الدراسة قمنا ايضا بقياس و DCO و COT للعينات المعالجة من قبل المحفزات لتقييم معدل التمدن. لتتراسيكلين وتبين النتائج التي تم الحصول عليها أن بعد 5 ساعات من الأشعة فوق البنفسجية معدل خفض و DCO من 20.% R و COT 44%. وأخيرا، اختبرنا سمية التتراسيكلين قبل وبعد العلاج الضوئي على العينات المعالجة باستخدام الارتيميا او أ التتانيين المائية والتي تستعمل على نطاق واسع في بيئات تربية الأحياء المائية. النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن الجزيء الأم (TC) ليست بدرجة سمية المنتجات الثانوية المفرج عنها بعد العلاج الضوئي. مع معدل وفيات 50٪ في 24 ساعة و  $LC50(24H) = 28840.315$  ملغم / لتر و 50٪ وفيات بعد  $LC50(48H) = 1995.26231$  mg / L، مع معدل

**كلمات البحث:** ندهور التحفيز الضوئي التتراسيكلين، ثاني أكسيد التيتانيوم، ارتيميا سالينا

## Résumé

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité de traiter une eau chargée avec un polluant organique de type antibiotique (la tétracycline) en utilisant des un catalyseur préparé avec un matériau naturel riche en calcite et le  $TiO_2$ . L'étude des paramètres influençant la dégradation photocatalytique de la TC montre une bonne élimination de la TC à pH=7,  $M(CAL30)=0.3$ g avec une concentration de 50mg/L. les conditions optimales déterminées pour le  $TiO_2$  sont différente. Le pH déterminé est égal à 7  $M(TiO_2)=0,1$ g et  $C_0(TC)=10$ mg/L nous avons mesuré le COT et la DCO des échantillons traités par les catalyseurs pour évaluer le taux de minéralisation de la TC. Les résultats obtenu montre que après 5h d'irradiations UV avons un taux d'abatement de la DCO de 20% R et de 44%R de COT. En fin, nous avons testé la toxicité de la TC avant et après traitement photocatalytique sur une espèce très utilisé en milieux aquacole *Artémia salina*. Les résultats obtenu montrent que la molécule mère (TC) n'est pas aussi toxique que ses sous produits libérés après traitement photocatalytique. Avec un taux de mortalité de 50% en 24 h la  $CL50(24h) = 28840,315$  mg/L et pour 50% de mortalité après 48 la  $CL50(48h) = 1995,26231$ mg/L

**Mots-clés :** Dégradation, Photocatalyse, Tétracycline, CAL30,  $TiO_2$ , *Artémia salina*

## Abstract

The objective of our work is to study the possibility of treating a water loaded with an antibiotic-type organic pollutant (tetracycline) using a catalyst prepared with a natural material rich in calcite and  $TiO_2$ . The study of the parameters influencing the photocatalytic degradation of the CT shows a good elimination of the CT at pH = 7,  $M(CAL30) = 0.3$  g with a concentration of 50mg / L. the optimum conditions determined for  $TiO_2$  are different. The determined pH was 7  $M(TiO_2) = 0.1$ g and  $CO(TC) = 10$ mg / L we measured the TOC and COD of the samples treated with the catalysts to evaluate the rate of C mineralization. The results obtained show that after 5 hours of UV irradiations have a rate of COD abatement of 20% R and of 44% R of TOC. Finally, we tested the toxicity of TC before and after photocatalytic treatment on a species widely used in aquaculture environments *Artemia salina*. The results obtained show that the parent molecule (TC) is not as toxic as its by-products released after photocatalytic treatment. With a mortality rate of 50% in 24 h the  $LC50(24h) = 28840.315$  mg / L and for 50% mortality after 48 the  $LC50(48h) = 1995,26231$ mg / L.

**Keywords:** Degradation, Photocatalysis, Tetracycline, CAL30,  $TiO_2$ , *Artemia salina*

# SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>4</b>
<b>I- Généralités sur la pollution aquatique.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Définition.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Les principaux types de pollution.....</b>	<b>4</b>
I.2.1. <i>Pollution physique</i> .....	5
I.2.1.1. <i>Pollution mécanique</i> .....	5
I.2.1.2. <i>Pollution thermique</i> .....	5
I.2.1.3. <i>Pollution radioactive</i> .....	5
I.2.2 <i>Pollution chimique</i> .....	5
I.2.3. <i>Pollution biologique</i> .....	6
<b>I.3. Origine de la pollution.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4. Utilisation de l'antibiothérapie en aquaculture .....</b>	<b>6</b>
I.4.1. <i>Définition</i> .....	6
I.4.2. <i>Utilisation des antibiotiques</i> .....	6
I.4.3. <i>Principales molécules utilisés</i> .....	7
I.4.4. <i>Risques liés à l'utilisation des antibiotiques en aquaculture</i> .....	8
I.4.4.1. <i>Toxicité pour les populations aquatiques</i> .....	8
I.4.4.2. <i>Impact environnemental</i> .....	9
I.4.4.3. <i>Risques pour le consommateur</i> .....	9
<b>I.5. Pollution causées par les antibiotiques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.6. Les tétracyclines.....</b>	<b>10</b>
I.6.1. <i>Formule chimique de la TC</i> .....	10
I.6.2. <i>Utilisation légale de la Tétracycline</i> .....	10
<b>I.7. Les eaux contaminées par les antibiotiques .....</b>	<b>11</b>
I.7.1. <i>Procédés et techniques de traitement des eaux contaminées par les antibiotiques</i> .....	11
I.7.2. <i>Traitement de la tétracycline par photocatalyse</i> .....	12
<b>II- Procédés d'épuration par photocatalyse .....</b>	<b>12</b>
<b>II.1. Photocatalyse.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2. Rôle du Catalyseur .....</b>	<b>12</b>
<b>II.3. La photocatalyse hétérogène.....</b>	<b>12</b>
<b>II.4. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse.....</b>	<b>13</b>
II.4.1. <i>Type de catalyseurs</i> .....	13
II.4.2. <i>Quantité du catalyseur mis en œuvre</i> .....	14

II.4.3. Concentration initiale de polluant.....	14
II.4.4. pH du milieu.....	14
II.4.5. Intensité de l'irradiation.....	15
II.5. Photolyse directe.....	15
II.6. Utilisation du rayonnement solaire dans les réactions de Photocatalyse.....	15
II.7. Modélisation.....	16
III - Test de toxicité sur larves d'artemia salina.....	17
III-1. Etude toxicologique.....	17
III-1.1. Définition.....	17
III-1.2. Toxicité.....	17
III.2. Artémia Salina.....	22
III.2.1. Répartition des <i>A. salina</i> dans le biotope.....	22
III.2.2. Morphologie des cystes lyophilisés.....	22
III.2.3. Conservation et éclosion des cystes.....	23
• Conservation.....	23
• Eclosion.....	23
III.3. Utilisation scientifique de l'artémia pour les tests toxicologiques.....	24
a) Pourquoi l'utiliser.....	24
b) Le principe du test.....	24
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES.....	25
II.1. Méthodologie expérimentale.....	25
II.1.1. Catalyseur utilisé.....	25
II.1.2. Détermination du point de charge nulle (PZC).....	25
a) Méthode utilisée.....	25
II.1.3. Produits chimiques utilisés.....	26
II.1.4. Etude de dégradation photocatalytique de la TC.....	27
II.1.4.1. Préparation de la solution de tétracycline TC.....	27
II.1.5. Dispositif catalytique utilisé.....	27
II.2 Test de dégradation de la TC par photolyse.....	28
II.3. Etudes de la dégradation de la tétracycline par photocatalyse.....	28
II.3.1. Détermination du temps d'équilibre (cinétique de dégradation de TC).....	29
II.3.2. Influence de la masse du catalyseur.....	29

<b>II.3.3. Influence de la concentration initiale de TC</b> .....	30
<b>II.3.4. Influence du pH de la solution</b> .....	30
<b>II.3.5. Influence de la température du milieu réactionnel</b> .....	30
<b>II.4. Techniques analytiques</b> .....	<b>31</b>
<b>II.4.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible</b> .....	31
<b>II.4.2. Demande chimique en oxygène DCO</b> .....	31
<b>II.4.3. Analyse du Carbone Organique Total COT</b> .....	33
<b>II.5. Application sur rejet réel issus d'un bassin d'élevage</b> .....	<b>34</b>
<b>II.5.1. Etapes de traitement du rejet</b> .....	35
a) <i>Prise d'échantillons</i> .....	35
b) <i>Filtrations sous vide</i> .....	35
c) <i>Mesure des MES</i> .....	35
• <i>Définition</i> .....	35
• <i>Principe</i> .....	36
• <i>Expression des résultats</i> .....	36
d) <i>Rejet aquacole chargé en TC</i> .....	37
e) <i>Traitement du rejet contaminé par la TC</i> .....	37
<b>II.6. Tests de toxicité sur l'Artémia</b> .....	<b>38</b>
<b>II.6.1. Source de l'artémia utilisée</b> .....	38
• <i>Systematique</i> .....	39
<b>II.6.2. Préparation et élevage de l'Artémia pour le test</b> .....	39
<b>II.6.3. Incubation des cystes</b> .....	40
a) <i>Paramètres de culture</i> .....	40
<b>II.6.4. Eclosion des nauplii</b> .....	41
<b>II.6.5. Réalisation du test</b> .....	42
<b>II.6.6. Lecture des résultats</b> .....	43

<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>44</b>
<b>III.1. Détermination du point de charge nulle (pHpzc).....</b>	<b>44</b>
a) <i>Spectre d'absorption de TC par UV-Visible.....</i>	<i>47</i>
b) <i>Courbe d'étalonnage.....</i>	<i>48</i>
<b>III.2 – Activité photocatalytique des différents matériaux étudiés.....</b>	<b>49</b>
<b>III.3. Etude de la Dégradation photocatalytique de la TC par la CAL30.....</b>	<b>51</b>
<i>III.3.1. Influence de la masse du catalyseur CAL30 sur la dégradation de la TC.....</i>	<i>51</i>
<i>III.3.2. Influence de la concentration du polluant.....</i>	<i>52</i>
<i>III.3.3. Influence du pH de la suspension.....</i>	<i>52</i>
<i>III.3.4. Influence de la température du milieu réactionnel.....</i>	<i>53</i>
<i>III.3.5. Modélisation des résultats.....</i>	<i>54</i>
<b>III.4. Etude de l'élimination de la tétracycline par TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>57</b>
<i>III.4.1. Influence de la masse.....</i>	<i>57</i>
<i>III.4.2. Influence de la concentration.....</i>	<i>57</i>
<i>III.4.3. Influence du pH.....</i>	<i>59</i>
<i>III.4.4. Influence de la température.....</i>	<i>60</i>
<i>III.4.5. Modélisation de la cinétique de dégradation de TC par TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>61</i>
<b>III.5. Minéralisation de la TC.....</b>	<b>62</b>
<b>III.5. Taux de minéralisation de la TC.....</b>	<b>62</b>
<i>III.5.1. Analyse du COT et de la DCO.....</i>	<i>62</i>
<b>III.6. Application sur un rejet réel issu d'un bassin d'élevage.....</b>	<b>65</b>
<b>III.7. étude de la toxicité des sous produit de dégradation de TC par emploi de l'artémia salina.....</b>	<b>67</b>
<i>III.7.1. Détermination de la toxicité létale CL50 (48h en utilisant l'Artémia salina).....</i>	<i>67</i>
<i>III.7.1.1 : Domaine d'application.....</i>	<i>67</i>
<i>III.7.1.2 : principe et théorie.....</i>	<i>67</i>
<i>III.7.1.3 : Lecture des résultats.....</i>	<i>68</i>

<b>III.7.1.4. Calcul de taux de mortalité</b> .....	69
<b>a. Taux de mortalité en 24h</b> .....	72
<b>b. Taux de mortalité en 48h</b> .....	72
<b>c. Taux de mortalité des nauplii causé par les échantillons de TC traités</b> (Sous-produits de dégradation de la TC).....	74
<b>c.1. Par lampe UV</b> .....	74
<b>c.2. Par rayonnement solaire</b> .....	74
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>76</b>
<b>Références bibliographique</b>	
<b>Annexe</b>	

## Liste des figures

**Figure I.1 :** Structure chimique de la TC.

**Figure I. 2 :** Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène.

**Figure I.3 :** Schéma simplifié du processus de dégradation.

**Figure I.4:** Schéma de la structure du cyste d'Artemia.

**Figure I.5 :** Déroulement de l'éclosion.

**Figure II.1.** Dispositif catalytique utilisé.

**Figure II.2 :** Photo numérique montrant les réactifs utilisés pour la mesure de DCO.

**Figure II.3.** Photo numérique montrant l'appareil d'analyse de la DCO.

**Figure II.4 :** Photo numérique montrant l'appareil d'analyse de COT.

**Figure II.5 :** Photo numérique montrant le montage de filtration sous vide.

**Figure II.6 :** Photo numérique montrant de détermination de la concentration des MES.

**Figure II.7:** Photo numérique montrant les cystes de l'artémia utilisé.

**Figure II.8.** Photo numérique montrant la culture des larves d'Artemia salina.

**Figure II.9 :** Photo numérique montrant les boîtes de pétri et la loupe utilisée pour la vérification des mortalités des nauplii.

**Figure III.1:** Courbes montrant les points de charge nulle (pHpzc) des matériaux utilisés.

**Figure III.2:** Spectre d'absorption UV-visible de la TC.

**Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage de la TC.

**Figure III.4 :** Cinétiques de dégradation de la TC en absence et en présence des différents photocatalyseurs.

**Figure III.5 :** Histogrammes montrant les rendements d'élimination de TC obtenus par les trois matériaux utilisés CAL ; CAL30 ; TiO<sub>2</sub> et par photolyse (en absence du catalyseur).

**Figure III.6 :** Etude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de la TC.

**Figure III.7 :** Influence de la variation de la concentration de la TC sur sa dégradation en fonction du temps.

**Figure III.8 :** Cinétique de dégradation de la TC à différentes valeurs du pH.



**Figure III.9 :** Effet de la température du milieu sur la dégradation de la TC par le support CAL30.

**Figure III.10 :** Courbes cinétiques montrant de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de la TC.

**Figure III.11 :** Variation de la concentration de TC en fonction du temps.

**Figure III.12 :** Cinétiques de dégradation de la TC à différentes concentrations du polluant.

**Figure III.13 :** Cinétiques de dégradation de TC en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs du pH.

**Figure III.14:** Modification de la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH.

**Figure III.15:** Etude de l'influence de la température du milieu réactionnel sur la dégradation de TC.

**Figure III.16:** Effet de la température du milieu sur la dégradation de TC par  $\text{TiO}_2$ .

**Figure III.17:** Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation de la TC sous rayon solaire .

**Figure III.18:** Courbes montrant les évolutions du COT , des DCO et des concentrations au cours des réactions de photodégradation avec les paramètres optimisés pour le support CAL30.

**Figure III.19:** Courbes montrant l'évolution du rapport  $C/C_0$  au cours des réactions de photodégradation avec les paramètres optimisés pour le support  $\text{TiO}_2$ .

**Figure III.20:** Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité).

**Figure III.21:** Cinétique de dégradation de la TC sur un rejet réel contaminé par la TC.

**Figure III.22 :** Photo numérique montrant le montage d'éclosion et préparation des nauplius.

**Figure III.23:** Photo numérique montrant l'observation des larves sous la loupemicroscopique de marque OPTIKA.

**Figure III.24 :** Photo numérique montrant l'observation de l'Eclosion d'Artemia sous la loupe.

**Figure III.25 :** pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 24h.

**Figure III.26 :** pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 48h.

**Figure III.27:** taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité après 1h, 3h et 5h.

**Figure III.28 :** taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité avec rayons solaires après 1h, 2h, 3h, 4h et 5h.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1.** Principaux antibiotiques utilisés en aquaculture

**Tableau I.2.** Composé antibactérien ayant fixé LMR

**Tableau I.3 :** Classification des toxiques selon la Directive 93/67/EEC

**Tableau I.4 :** Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes.

**Tableau I.5.** Effets toxiques de l'oxytétracycline chez divers organismes.

**Tableau I.6.** Effets toxiques de la chlorotétracycline chez divers organismes.

**Tableau II.1.** Caractéristiques de la tétracycline utilisée.

**Tableau III.1 :** Valeurs des points de charge nulle des supports adsorbants utilisés

**Tableau III.2 :** Résultats des effets des divers paramètres sur la cinétique de la dégradation de la TC.

**Tableau III.3 :** Résultats des effets des divers paramètres étudiés sur la cinétique de la dégradation de TC par l'oxyde  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau III.4.** Résultats de la caractérisation de l'échantillon prélevé avant et après traitement photocatalytique

**Tableau III.5** % de mortalité enregistrée dans les échantillons témoins

## Liste des abréviations

ABS : Absorbance

CAL30 : Calcite naturel avec un pourcentage faible d'attapulgite qui est modifié avec du TiO<sub>2</sub>

COT : Carbone Organique Total

DCO : Demande Chimique en Oxygène

EM : Eau de mer

EM+ED : Eau de mer +Eau distillé

K : Constantes de vitesse cinétique

MES : Matières En Suspension

m<sup>2</sup>/h/t : surface/heure/temps

pH<sub>pzc</sub> : Point de charge nulle

PIE : Point Isoélectrique

R : Rendement

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation

TC : Tétracycline

Tpm: Tours par minute

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de Titane

$\lambda$  : Longueur d'onde

---

## *Conclusion générale*

Cette présente étude avait pour intérêt principal de mettre en évidence l'efficacité d'un catalyseur élaboré à base d'un matériau naturel algérien riche en calcite qui après purification subit une modification par introduction de  $\text{TiO}_2$  par la méthode Sol-Gel. Le matériau est appelé CAL30 qui veut signifier que 30% de  $\text{TiO}_2$  en masse est incorporé dans la précurseur calcite naturel.

L'étude des paramètres influençant la dégradation de la TC (masse, concentrations, pH, températures) nous a permis de les optimiser. L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de dégager les conclusions suivantes :

Les résultats d'étude de la Dégradation photocatalytique de la TC par le CAL30 et le  $\text{TiO}_2$  ont montré que :

- Le taux de rendement d'élimination pour le  $\text{TiO}_2$  est d'une valeur maximal de 85% avec les conditions  $m = 0,1\text{g}$ ,  $C = 10\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $T = 40\text{ °C}$ .
- Le CAL30 a donné un taux de 89% pour les conditions  $m = 0,3\text{g}$ ,  $C = 50\text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $T = 25\text{ °C}$ .

Les résultats de minéralisations de cette étude montrent que :

- Le traitement par photocatalyse donne lieu à une diminution graduelle du COT en fonction du temps d'irradiation, Cette minéralisation correspond à une oxydation rapide de la TC dès les premières irradiations, vers la fin le ralentissement de la vitesse de minéralisation et la perte d'efficacité de la minéralisation et de la dégradation des molécules cibles est attribué à la formation des sous-produits.
- Les valeurs de la demande en l'oxygène obtenues à la fin du traitement ont indiqué que la minéralisation complète de la tétracycline n'a pas eu lieu mais transformé en produits intermédiaires et la tétracycline n'était pas complètement dégradée en ions minéraux nocifs.

L'ensemble de ces résultats obtenus lors de l'application du procédé photo catalytique sur un milieu complexe (eaux issues d'un bassin d'élevage) ont montré que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux d'élevages, en particulier la tétracycline.

Nous recommandons de poursuivre cette étude par l'analyse d'LC-MS (chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse) afin de séparer et d'identifier les différents produits de dégradation de la TC et mener un traitement ultérieur pour la dégradation de ses sous-produits si nécessaire.

L'étude de la toxicité des intermédiaires réactionnels de la TC sur les Artémia a montré que:

- l'augmentation de la concentration de la TC augmente le pourcentage de mortalité.

- les sous-produits de dégradations de la TC traités par lampe UV ont montré qu'au bout de 5h d'irradiation le taux de mortalité dépasse les 50% comparé a celle traité par UV-Solaire avec un taux qui vari de 20 a 30% après 2h d'irradiation et 7 a 10% après 5h.

A la fin de cette étude nous pouvons conclure que ce travail reste une contribution dans le domaine de traitement des eaux polluée dans l'objectif de préserver l'écosystème aquatique et la finalité la santé humaine en utilisant un matériau naturel algérien disponible à bon prix et qui peut être valorisé dans le domaine du développement durable et de la chimie verte.

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé la dégradation photocatalytique par irradiation UV d'un antibiotique la TC (la tétracycline qui est largement utilisé en aquaculture) en présence de deux catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  et CAL30).

Nous nous sommes intéressés par la suite à déterminer les conditions optimales de dégradation de cette molécule en solution aqueuse. Les effets de certains paramètres ont été examinés en termes de concentration du catalyseur, concentration initiale en TC, du pH de la solution et de la température.

L'évaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire a été aussi examinée. Enfin, cette technique a été appliquée sur un rejet réel issu de l'activité aquacole du centre CNRDPA.

A la fin de cette étude, nous nous sommes intéressées à évaluer la toxicité des sous produits de la TC générés lors de l'activité photocatalytique en utilisant l'Artémia Salina comme espèce modèle existante souvent en milieu aquacole.

#### III.1. Détermination du point de charge nulle (pHpzc).

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère acide ou basique et de connaître, selon le pH de la suspension la nature de la charge nette de surface. Ainsi donc et pour un adsorbant donné présentant des charges de surface, des interactions de type électrostatiques pourront avoir lieu.

La Figure III.1, ci-dessous, montre l'évolution de la quantité de charge d'adsorbant en fonction du pH ( $Q = f(\text{pH})$ ) pour les différents matériaux utilisés dans cette présente étude (CAL, CAL30,  $\text{TiO}_2$  préparé).

La quantité de charge (Q) de surface de l'adsorbant est calculée selon la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_a - C_b) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad \text{Eq II.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Charge de surface en mol/L

$C_a$  : Concentration d'acide en mol/L

$C_b$  : Concentration de base en mol/L

$[\text{H}^+]$  : Concentration d'acide ajoutée en mol/L

$[\text{OH}^-]$  : Concentration de base ajoutée en mol/L

m : Prise d'essai en g.

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{Eq III.2}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad \text{Eq III.3}$$

- Pour le dosage avec l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> :

$$C_a = (0.01 * V) / V_t \quad \text{Eq III.4}$$

V : Volume ajouté de HNO<sub>3</sub>, V<sub>t</sub> : Volume total et C<sub>b</sub>=0

- Pour le dosage avec l'hydroxyde de sodium NaOH :

$$C_b = (0.01 * V) / V_t \quad \text{Eq III.5}$$

V : Volume ajouté de NaOH, V<sub>t</sub> : Volume total et C<sub>a</sub>=0

L'effet du pH sur la variation de la charge du solide permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE) nommé aussi PCN, qui renseigne sur l'existence d'une surface neutre ou chargée.

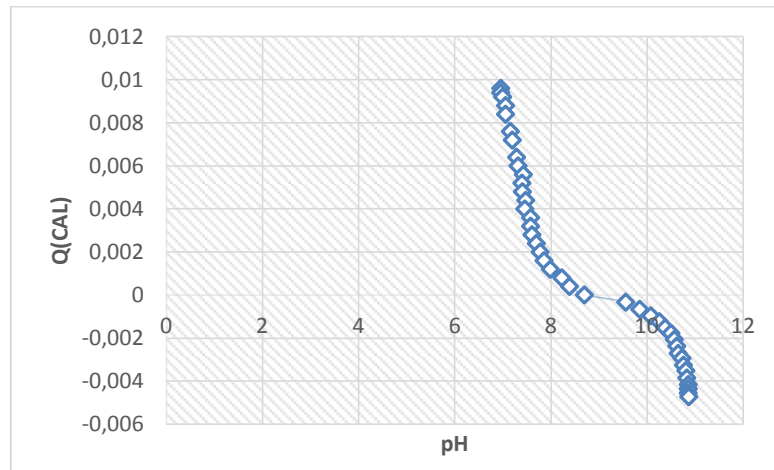
Les valeurs de ce paramètre obtenues graphiquement sont dressées dans le Tableau III.1 ci-dessous.

**Tableau III.1** : Valeurs des points de charge nulle des supports adsorbants utilisés.

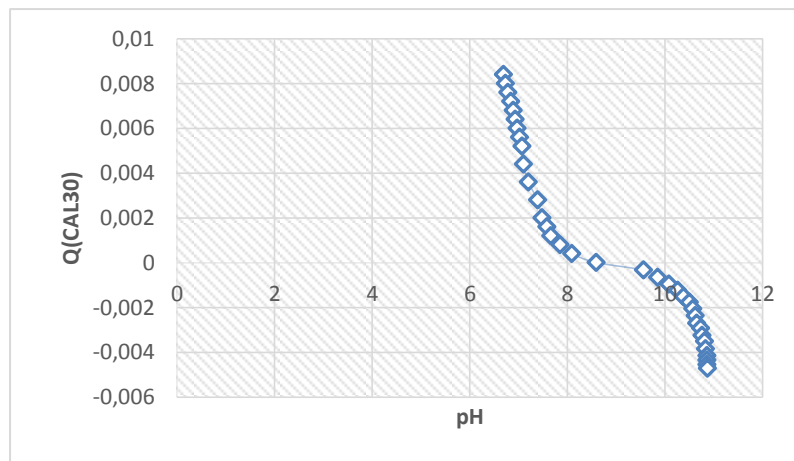
<i>Matériau</i>	<i>pHpzc</i>
<i>TiO<sub>2</sub> pur</i>	<b>5,42</b>
<i>Matériau brut</i>	<b>12,5</b>
<i>CAL30</i>	<b>10,5</b>



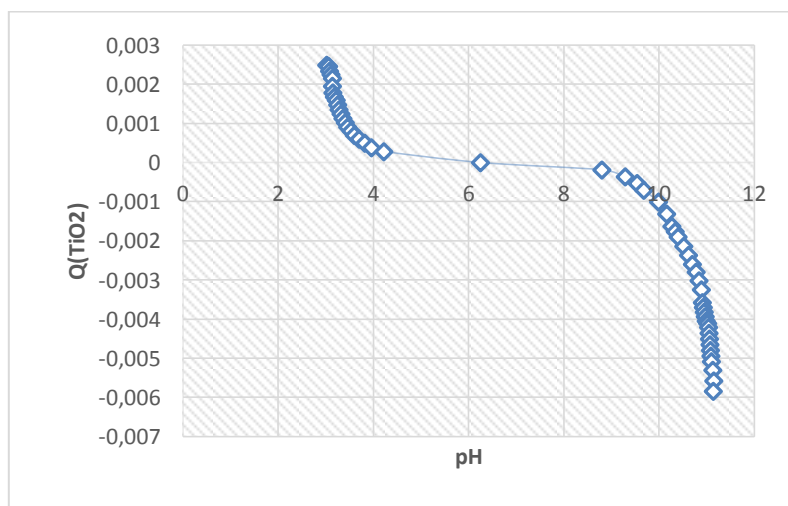
a) Matériau brute CAL



b) Matériau modifier CAL30



c)  $\text{TiO}_2$  préparé



**Figure III.1:** Courbes montrant les points de charge nulle (pHpzc) des matériaux utilisés

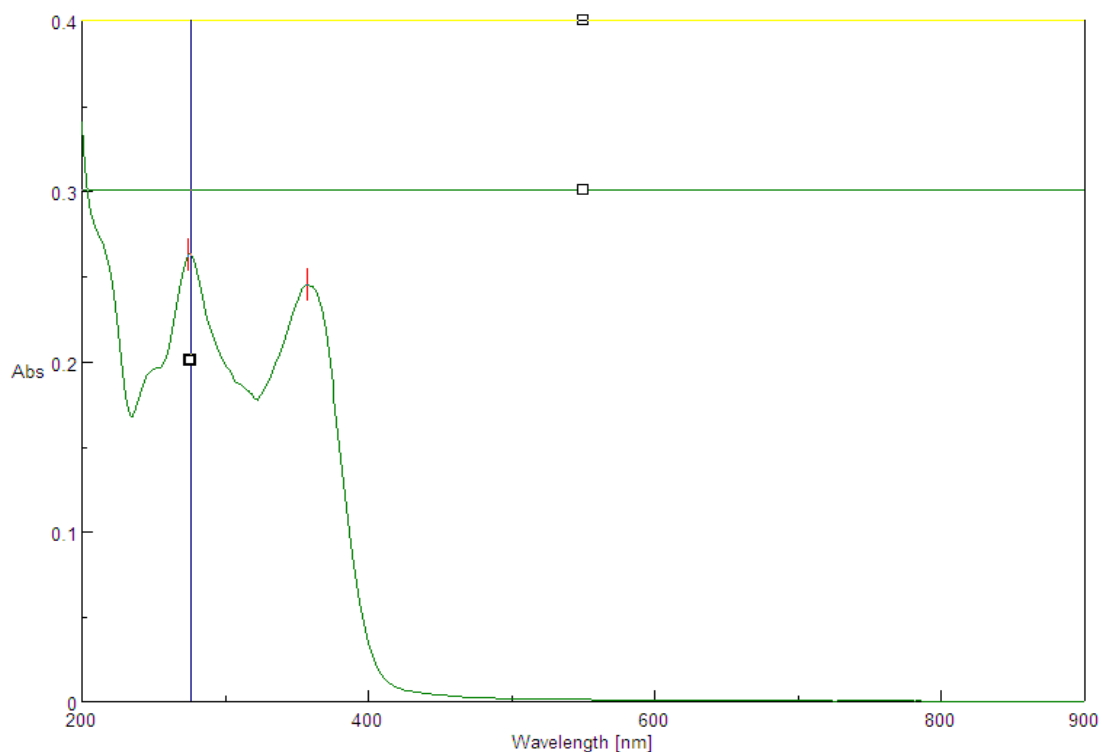
Avant de procéder à l'étude de la dégradation photocatalytique de la TC par le matériau CAL30 et afin d'évaluer l'apport des rayonnements UV sur la dégradation de TC et de l'adsorption de la TC par le matériau brut, nous nous sommes proposées d'effectuer des tests préliminaires suivants :

- Dégradation de TC sous irradiations à la lampe UV sans catalyseur.
- Adsorption de TC par le support CAL brut avant son modification avec le  $\text{TiO}_2$ .

#### a) Spectre d'absorption de TC par UV-Visible :

Pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale de notre antibiotique, nous avons effectué un balayage dans le domaine 200 à 900 nm d'une solution aqueuse de TC par le spectrophotomètre UV-Visible de marque **JISCO série V.630** disponible au niveau du laboratoire physicochimique du CNRDPA.

La Figure III.2 montre le spectre correspondant obtenu.



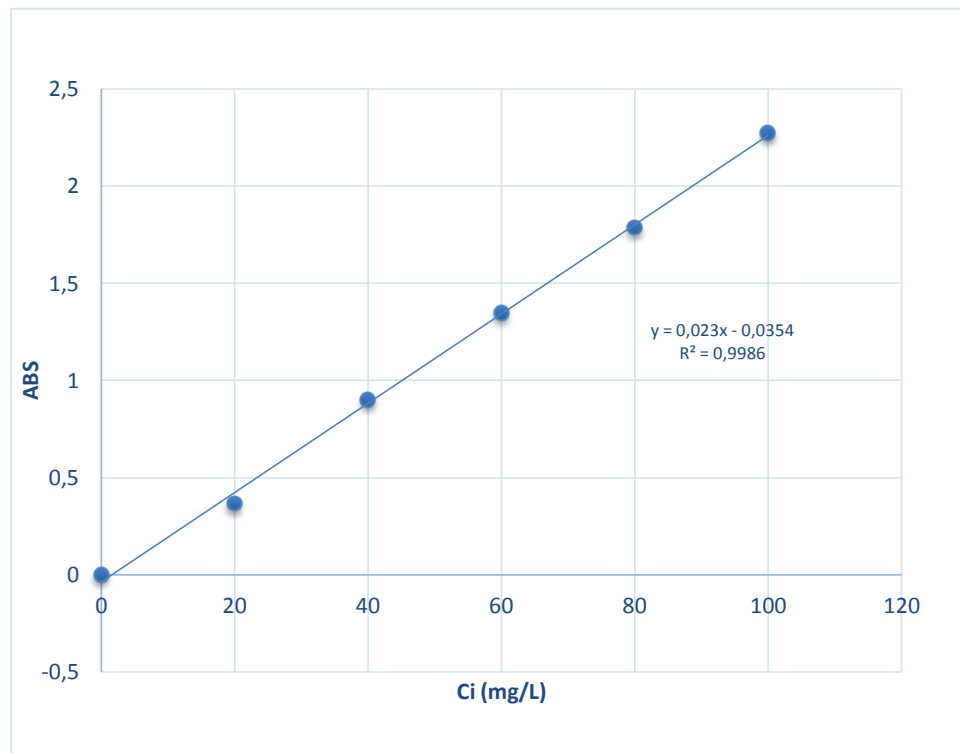
**Figure III.2:** Spectre d'absorption UV-visible de la TC utilisée

Ce spectre d'absorption de TC fait apparaître deux longueurs d'ondes :

Une maximale à  $\lambda_{\text{max}} = 358$  nm qui sera utilisée dans la suite de ces travaux et une autre minimale à  $\lambda_{\text{min}} = 274$  nm.

**b) Courbe d'étalonnage :**

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



**Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage de la TC

La courbe obtenue est une droite d'équation :

$$Y = aX + b \text{ avec } A = 0,023, \quad b = 0,0354 \text{ et un } R^2 = 0,9988.$$

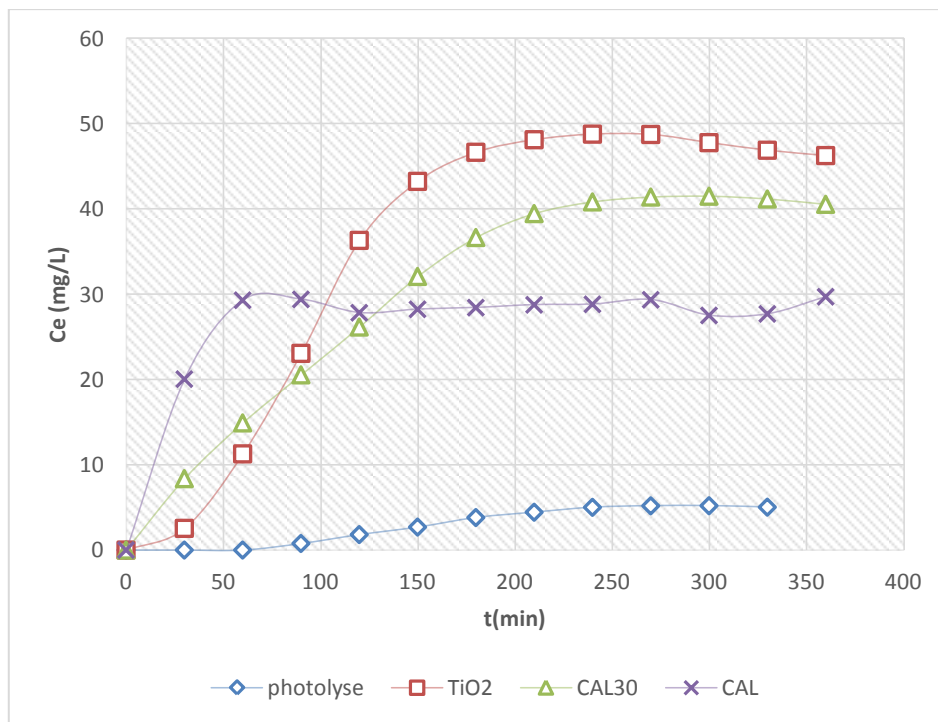
### III.2- Activité photocatalytique des différents matériaux étudiés

Avant de procéder à l'étude de la dégradation photocatalytique de la TC par les deux matériaux élaborés CAL30 et TiO<sub>2</sub>, nous avons jugé utile d'effectuer les essais préliminaires suivants :

- Tests d'adsorption de TC sur le matériau brut CAL en obscurité et en absence de la lumière UV afin d'examiner son efficacité dans les conditions utilisées.
- Effets des rayonnements UV seuls sur la dégradation de la TC en absence du catalyseur (CAL30, TiO<sub>2</sub>).

La Figure III.4 résume les résultats correspondants obtenus.

Ce : concentration éliminée.



**Figure III.4 :** Cinétiques de dégradation de la TC en absence et en présence des différents photocatalyseurs.  $C_0$  (TC) = 50mg/L,  $m_0 = 100$  mg/200 mg, pH = 5,59 ± 0,25, T = 25±1C

Nous remarquons que l'élimination de la TC par la photolyse (en absence du catalyseur) reste très négligeable et ne dépasse pas les 10% après 5h d'irradiation UV, montrant par là, que l'effet des radiations UV n'est pas très important sur la dégradation de la TC en absence du catalyseur.

Aussi, l'adsorption des molécules de TC sur le précurseur CAL est très rapide avec une rétention de l'ordre de 30% au bout de moins de 30 min de réaction l'équilibre. Ceci est dû à la nature de ce matériau qui est composé principalement de la calcite et de la petite fraction d'attapulгите. Ce rendement est nettement amélioré avec plus de 83% d'élimination de TC après 5h d'irradiation UV dans le cas du support CAL30 (contenant 30% de  $\text{TiO}_2$ ).

Par ailleurs, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  élaboré présente, à lui tout seul, le meilleur rendement de 97% après 4h d'irradiation UV seulement, confirmant ainsi, la grande efficacité de ce catalyseur dans le traitement et l'élimination de la TC.

Dans la suite de notre travail, nous avons jugé utile de fixer le temps d'équilibre à 1h sous obscurité. Ce temps est jugé suffisant pour assurer l'équilibre (adsorbant/TC) Par la suite, des tests d'irradiation ont été effectués pendant une durée de 5h.

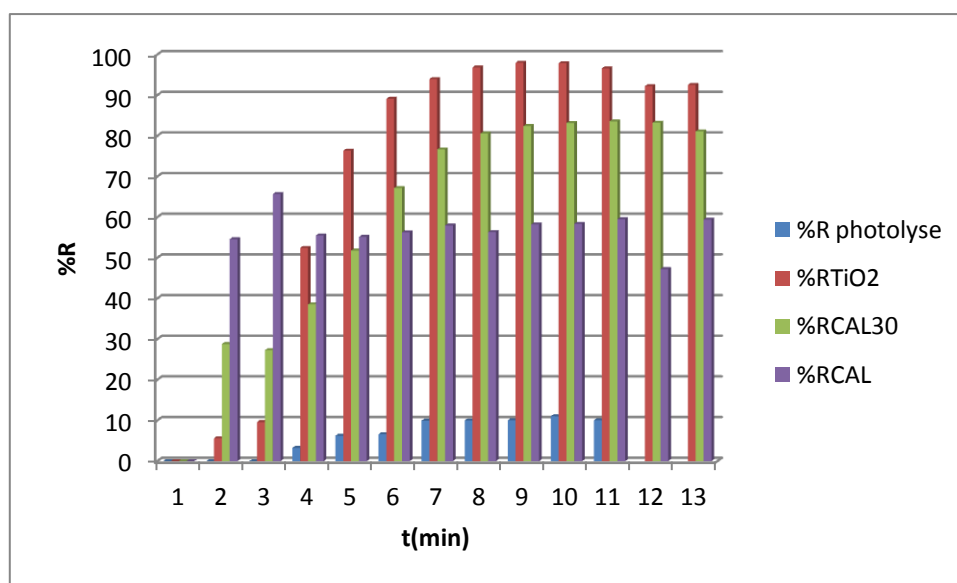
Le suivi de cette cinétique est réalisé en effectuant des analyses par spectrophotométrie UV/visible à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 358\text{nm}$ ). Les différents prélèvements ont été effectués chaque 30 min à l'aide d'une pipette pasteur.

Les histogrammes de la Figure III.5 montrent les rendements d'élimination de la TC (en %) obtenus par les différents matériaux utilisés et par photolyse.

Ces rendements sont calculés selon la relation suivante :

$$\%R = 100 * (1 - C(t))/C_0 \quad \text{Eq III.6}$$

Où  $C(t)$  et  $C_0$  représentent les concentrations respectivement à l'instant (t) et à l'instant initial ( $t_0$ ).



**Figure III.5 :** Histogrammes montrant les rendements d'élimination de TC obtenus par les trois matériaux utilisés CAL ; CAL30 ;  $\text{TiO}_2$  et par photolyse

### III.3 - Etude de la Dégradation photocatalytique de la TC par la CAL30 :

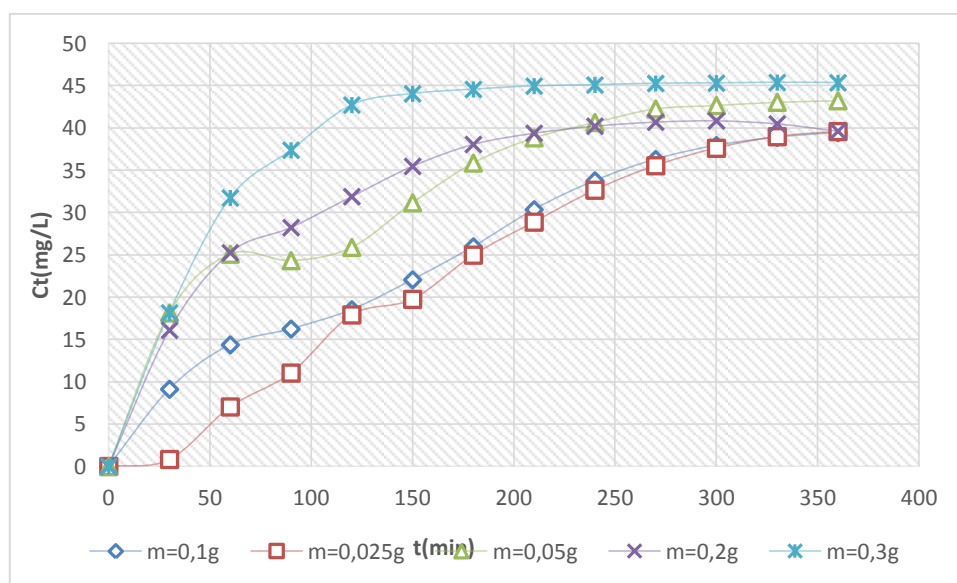
Dans cette partie, nous avons étudié les effets de certains paramètres pouvant influencer la dégradation de la TC par la matrice CAL30.

Ces paramètres sont : La masse du catalyseur, la concentration de TC, le pH de la solution et la Température du milieu.

#### III.3.1 Influence de la masse du catalyseur CAL30 sur la dégradation de la TC :

Pour déterminer la masse optimale nécessaire du photocatalyseur CAL30 dans la dégradation de la TC, nous avons procédé à la variation de cette masse, (allant de 25 à 300 mg), tout en gardant constants les autres paramètres opérationnels : le pH libre de la solution  $5,59 \pm 0,25$ , Température ambiante  $25 \pm 1$  °C et concentration initiale (50 mg/L). Les masses étudiées sont respectivement : 25, 50, 100, 200 et 300 mg. (Pour un volume de 200 mL de solution).

Les résultats de l'évolution de la concentration de la TC en fonction du temps  $C_t = f(t)$  sont représentés par les courbes de la Figure III.6 suivante.



**Figure III.6 :** Etude de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de la TC  
 $C_0=50\text{mg/L}$ ,  $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

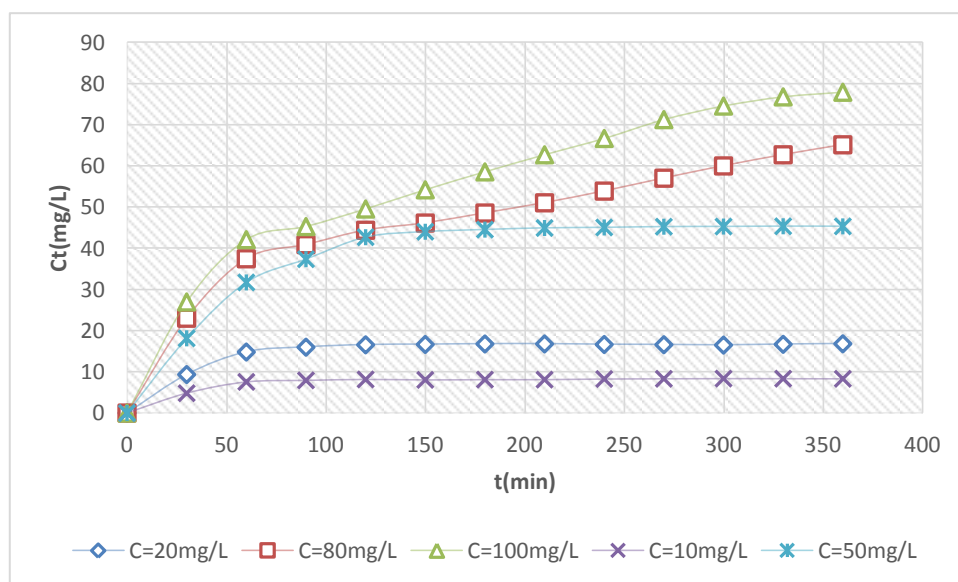
Les résultats obtenus montrent clairement que l'élimination de la TC augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. La masse de 300 mg semble être la plus efficace dans l'élimination de l'antibiotique TC avec un taux d'élimination de l'ordre de 81% après 5h d'irradiation.

Les différents tests ultérieurs relatifs aux effets des autres paramètres seront effectués en maintenant constante la masse du catalyseur à 0,3 g.

### III.3.2 : Influence de la concentration du polluant :

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique d'antibiotique en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en TC de 10 à 100 mg/L.

La Figure III.7 rapporte les résultats de la cinétique de photodégradation de TC en fonction du temps d'irradiation en présence du photocatalyseur CAL30.



**Figure III.7 :** Influence de la variation de la concentration de la TC sur sa dégradation en fonction du temps  $m_0 = 300$  mg,  $T = 25 \pm 1$  °C,  $pH = 5,59 \pm 0,25$

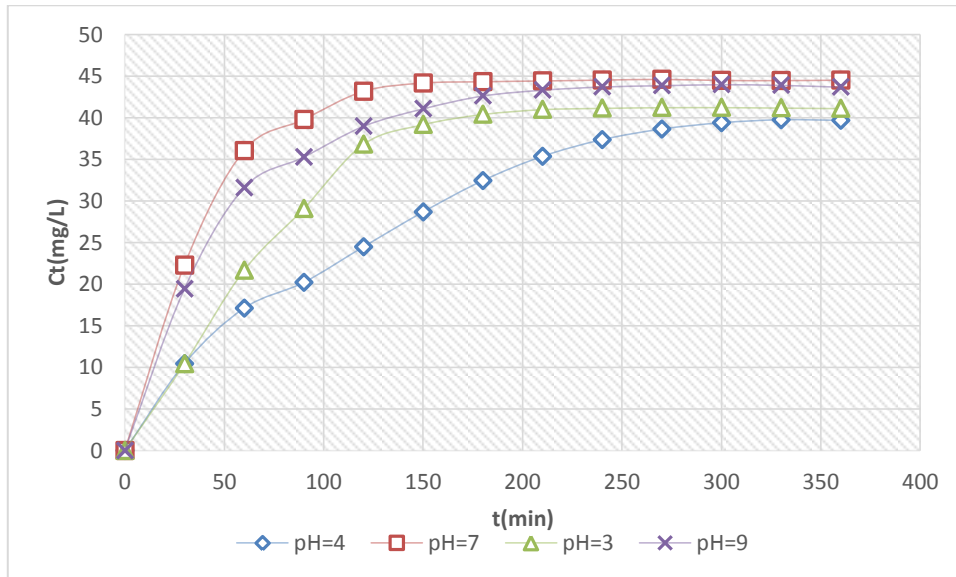
Les résultats obtenus montrent qu'au fur et à mesure que la concentration initiale de la TC augmente le rendement de son élimination diminue. Ces résultats permettent de tirer la concentration optimale pour la dégradation de la TC qui est de 50mg/L. Celle-ci permet, en effet, d'éliminer 87 et 90% après 1h et 5 h d'irradiation respectivement.

Cette concentration optimale de 50 mg/L est maintenue constante dans l'étude ultérieure des effets des autres paramètres restants.

### III.3.3 : Influence du pH de la suspension :

Le pH est un paramètre très important dans toutes sortes et types de réaction. Il conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état où se trouve le polluant en fonction de son dissociation en milieu aqueux et donc de son pKa.

Son effet sur l'activité photocatalytique est important dans la mesure où il permet d'évaluer l'efficacité de la technique dans le cas d'une eau chargée en polluant [66].



**Figure III.8 :** Cinétique de dégradation de la TC à différentes valeurs du pH.  
 $m_0 = 300$  mg,  $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25 \pm 1$  °C

L'examen de ces courbes montre, qu'en milieu acide, le rendement d'élimination de la TC est plus faible qu'en milieu basique. En effet, après 1h d'irradiation et à pH = 3, nous obtenons un rendement de 74% et qui augmente seulement à 48% à pH = 4.

Aux milieux légèrement basiques (pH = 9), le rendement réalisé est de 77% mais inférieur que celui obtenu en milieu neutre (87% à pH = 7). Ce rendement augmente jusqu'à 90% après 5h d'irradiation.

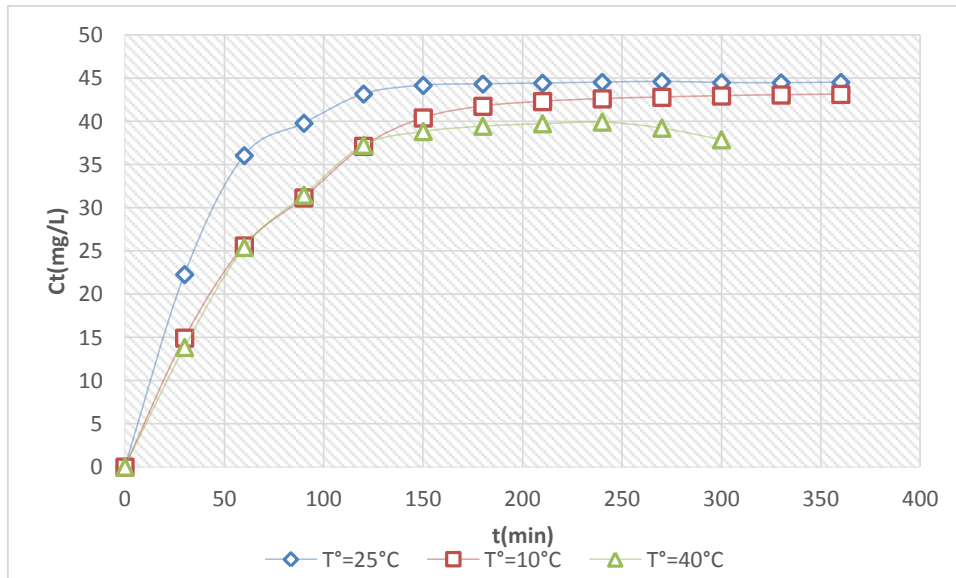
Arrivés à ce stade de notre étude, nous pouvons dire que le meilleur rendement d'élimination de la TC est attribué au milieu neutre avec un pH = 7. C'est cette valeur qui sera maintenue dans le reste de cette étude.

### III.3.4 Influence de la température du milieu réactionnel :

La Figure III.9 représente les courbes montrant l'influence de la température du milieu réactionnel sur la réaction de la dégradation de la TC.

Les températures étudiées sont respectivement  $T = 10$  ; 25 et 40 °C.





**Figure III.9 :** Effet de la température du milieu sur la dégradation de la TC par le support CAL30  
 $m_0 = 300 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

Nous remarquons qu'aux températures élevées, les rendements d'élimination de la TC restent inférieurs à ceux obtenus aux plus faibles températures.

D'après les courbes de la Figure III.9, la température optimale pour l'élimination de la TC est à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### III.3-5 Modélisation des résultats

Des recherches récentes ont révélé que la cinétique des dégradations photocatalytique des polluants organiques en milieu aqueux en (utilisant plusieurs types de catalyseurs) suit la cinétique de **Langmuir-Hinshelwood (L-H)** [67].

Les données du modèle cinétique de dégradation photocatalytique de la TC par les photocatalyseurs CAL30 et  $\text{TiO}_2$  ont été évaluées en utilisant la méthode d'analyse de régression en utilisant le logiciel Excel.

Sachant que le modèle cinétique **L-H** est exprimé avec l'équation suivante :

$$r = -\frac{dc}{dt} k_r \theta = \frac{krKC}{1+KC} \quad \text{Eq III.7}$$

Où les paramètres suivants représentent :

**r** : Vitesse de réaction.

**kr** : Vitesse de réaction constante.

**K** : Constante d'adsorption des réactifs.

$\theta$  : Fraction de la surface de CAL30% couverte par TC .

C : Concentration de TC au temps.

Aux faibles concentrations de TC, les rendements d'adsorption sont faibles ( $KC \ll 1$ ). Dans de telles conditions, l'Eq. (7) peut être simplifiée à un modèle cinétique *pseudo-premier ordre* se caractérisant par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r KC \quad \text{Eq III.8}$$

Où :  $k_0 = k_r * k$

L'intégration de l'équation (8) donne :

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C_t} = k_0 t \quad \text{Eq III.9}$$

Où :

$C_0$  : est la concentration initiale de TC.

$C_t$  : est la Concentration de TC à l'instant t.

$k_0$  : est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre en ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$  : est le temps de réaction (min).

Ainsi la constante de vitesse de réaction ( $k$ ) pourrait être calculée de la pente de la droite de  $\text{Ln} (C_0 / C_t)$  en fonction du (t).

Les résultats des effets des divers paramètres étudiés ainsi que les valeurs des constantes de vitesse cinétique (k) et celles des coefficients de régression  $R^2$  sont présentés dans le Tableau III.1.

**Le tableau III.2 :** Résultats des effets des divers paramètres sur la cinétique de la dégradation de la TC ( $C_e = f(t)$ )

Paramètre	Valeurs Initiales	Equations	k (min <sup>-1</sup> ) *10 <sup>-2</sup>	R <sup>2</sup>
<b>Masse</b> <b>(g)</b>	0,025	Y=0,0025x+8,4402	0,25	0,0824
	0,05	Y=0,0053x+0,2854	0,53	0,9031
	0,1	Y=0,0045x+0,0199	0,45	0,9745
	0,2	Y=0,0042x+1,4366	0,42	0,8338
	0,3	Y=0,0057x+2,4182	<b>0,57</b>	0,7229
<b>Concentration</b> <b>(mg/L)</b>	10	Y=0,0029x+3,1936	0,29	0,4741
	20	Y=0,0030x+1,0236	0,3	0,4471
	50	Y=0,0057x+2,4182	<b>0,57</b>	0,7229
	80	Y=0,0038x+0,2839	0,38	0,9393
	100	Y=0,0037x+0,2310	0,37	0,957
<b>pH</b>	3	Y=0,0047x+0,6422	0,47	0,7418
	4	Y=0,0046x+0,1503	0,46	0,9602
	7	Y=0,0045x+1,004	0,45	0,6039
	9	Y=0,0051x+1,9162	<b>0,51</b>	0,786
<b>Température</b> <b>(°C)</b>	10	Y=0,0894+2,4054	0,89	0,6487
	25	Y=0,0936x+1,8932	<b>0,93</b>	0,486
	40	Y=0,0109x+1,6586	0,10	0,6229

### III.4. Etude de l'élimination de la tétracycline par TiO<sub>2</sub>

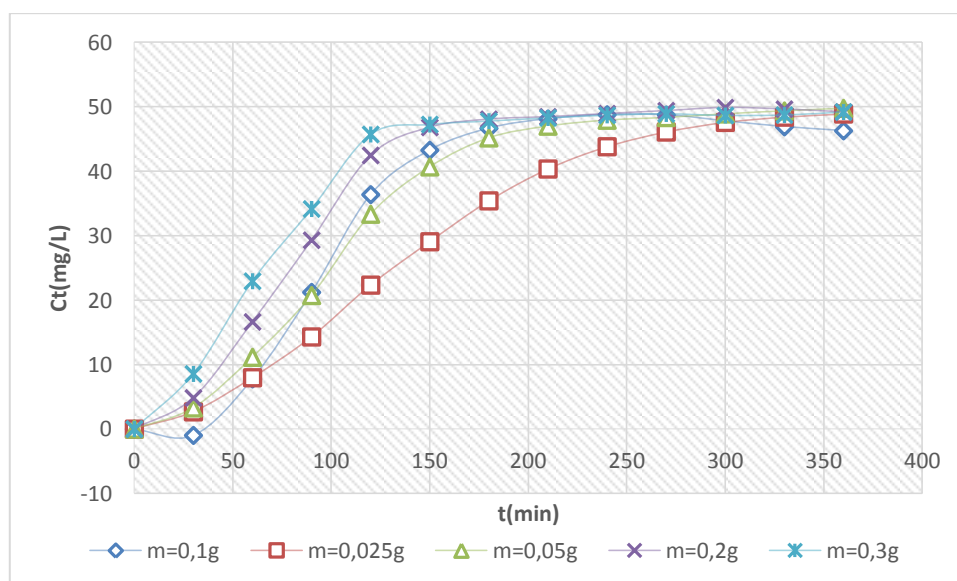
Dans cette partie, nous avons étudié les paramètres influençant la dégradation de TC par l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Les paramètres étudiés sont les suivants :

La masse du catalyseur, la concentration de TC, le pH de la solution et la Température du milieu.

#### III.4.1. Influence de la masse :

Pour optimiser la masse du catalyseur TiO<sub>2</sub> nécessaire à la dégradation de TC, la cinétique de sa dégradation photocatalytique a été effectuée en faisant varier la masse de TiO<sub>2</sub> allant de 25 à 300 mg et pour une concentration initiale de TC égale à 50 mg/L.

La Figure III.10 présente les courbes cinétiques  $C_t = f(t)$  montrant la variation de la concentration de TC en fonction du temps.



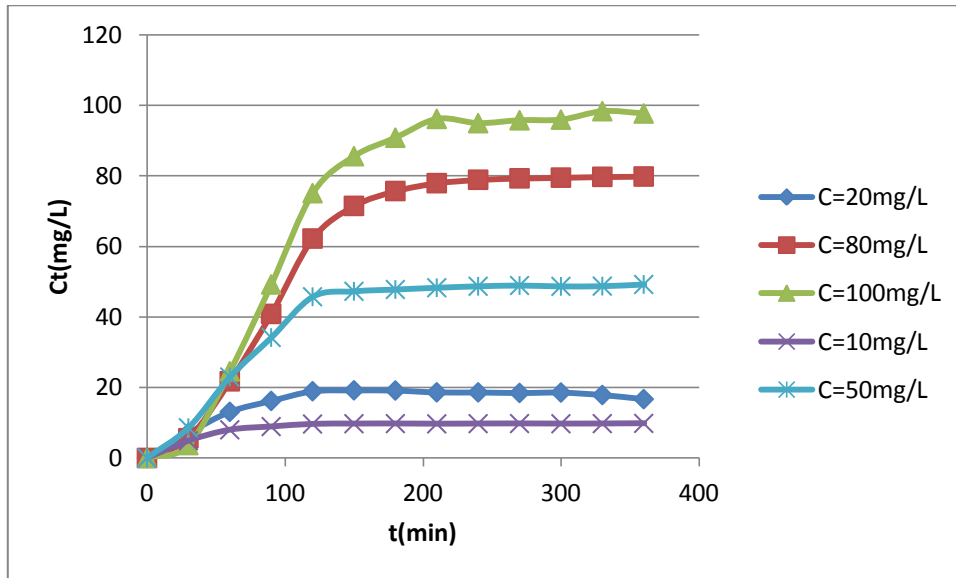
**Figure III.10 :** Courbes cinétiques montrant de l'influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de la TC  $C_0 = 50$  mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$

L'exploitation de ces courbes montre que la meilleure élimination de TC est obtenue avec une masse de 0,1g de TiO<sub>2</sub>. Celle-ci sera gardée constante dans la suite de cette présente étude.

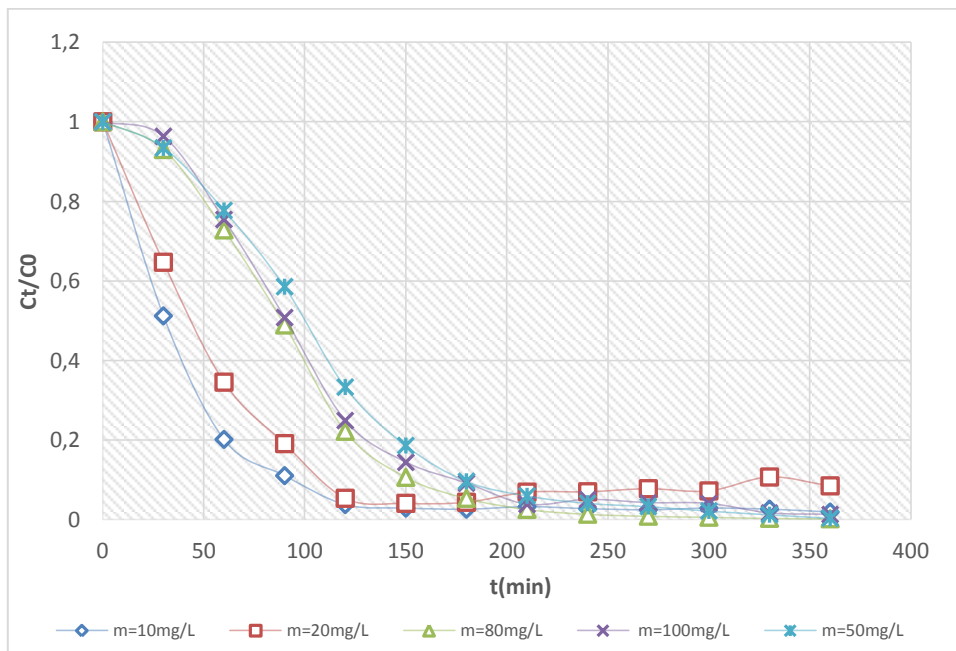
#### C.2. Influence de la concentration :

Les concentrations étudiées sont respectivement  $C_i = 10$  ; 20 ; 50 ; 80 et 100mg/L.

La Figure III.11 rapporte les courbes cinétiques de photodégradation de TC en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension.



**Figure III.11 :** Variation de la concentration de TC en fonction du temps  
 $m_0 = 100\text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

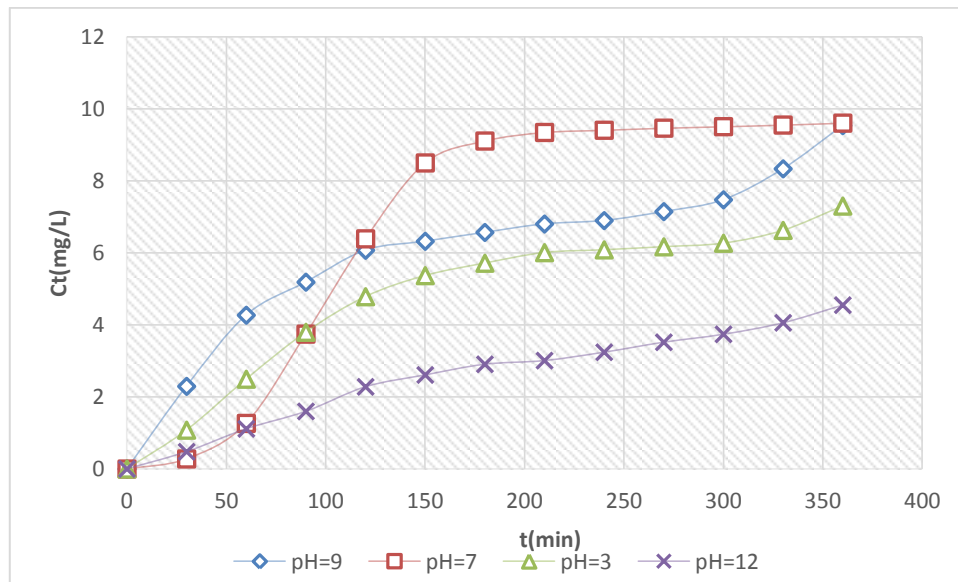


**Figure III.12 :** Cinétiques de dégradation de TC à différentes concentrations du polluant.  
 $m_0 = 100\text{ mg}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

Les courbes de la Figure III.12 montrent que le plus grand rendement d'élimination de TC est obtenu à faible concentration. Ainsi donc, la concentration optimale pour éliminer le maximum de TC par le  $\text{TiO}_2$  est de 10 mg/L. Celle-ci sera maintenue constante dans nos expériences ultérieures.

### III.4.3. Influence du pH :

La Figure III.13 présente les courbes cinétiques montrant l'évolution de l'élimination de TC en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs du pH et en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension.



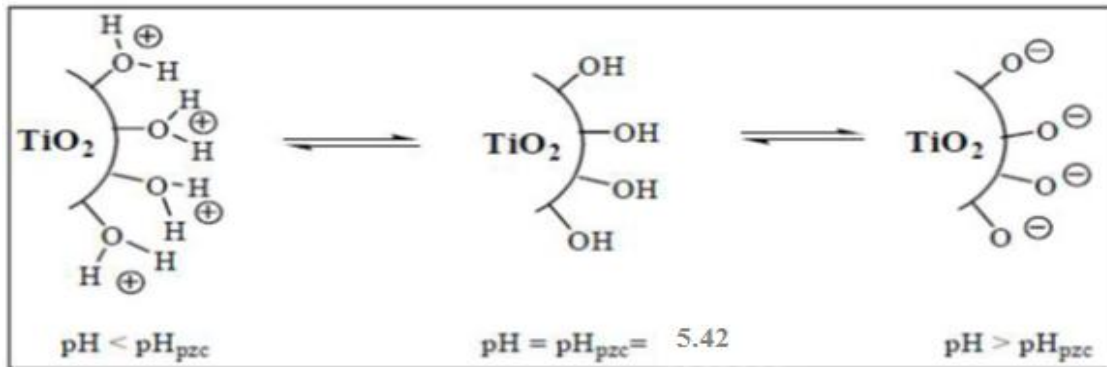
**Figure III.13.** Cinétiques de dégradation de TC en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs du pH ( $m = 100$  mg ;  $C_0 = 10$  mg/L ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Nous remarquons qu'à pH acide le rendement d'élimination de la TC est faible par rapport au milieu basique.

L'examen des courbes cinétiques de la Figure III.13 permet de montrer qu'un pH neutre ( $\text{pH} = 7$ ) est jugé comme étant un paramètre optimum puisqu'il donne le meilleur rendement d'élimination de TC de l'ordre de 82%.

En milieu aqueux, les particules de photocatalyseur se recouvrent par des groupements hydroxydes. Néanmoins, pour une variation de pH, ces groupements  $\text{OH}^-$  peuvent avoir un comportement amphotère. En effet, ces groupements peuvent être capables de donner (en milieu acide) ou d'arracher (en milieu basique) des protons comme l'indique clairement la Figure III.14 ci-dessous).

L'effet du pH est donc directement corrélé avec l'état électrique de la surface de  $\text{TiO}_2$  en parfait accord avec les propositions de certains auteurs [68].



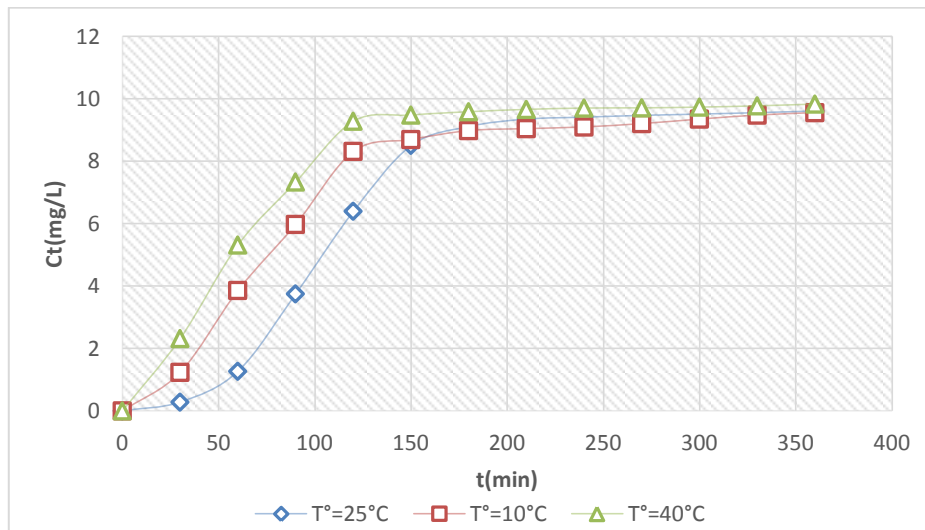
**Figure III.14 :** Modification de la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH [68].

#### III.4.4. Influence de la température :

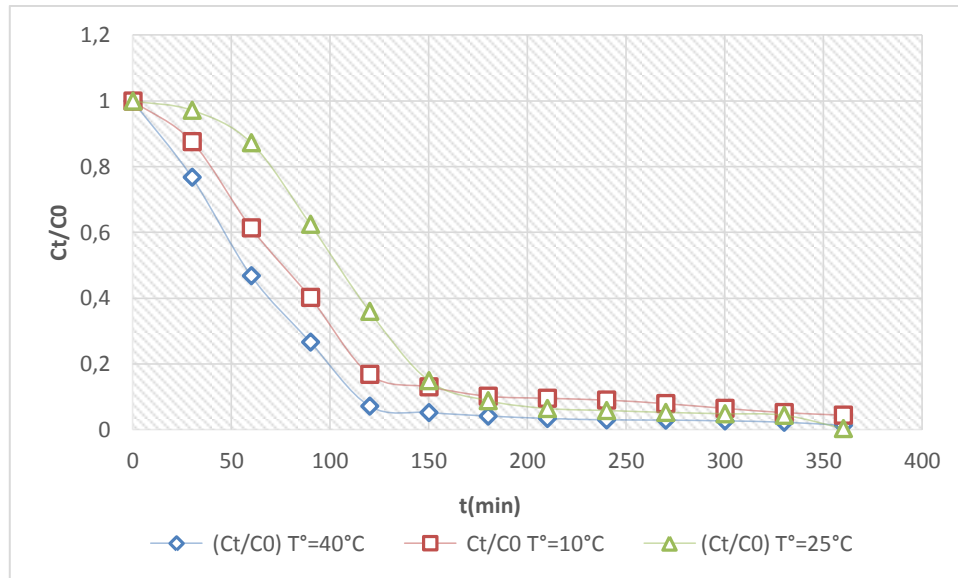
La Figure III.15 présente les cinétiques de photodégradation de TC à différentes températures ( $T = 10, 25$  et  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) en fonction du temps d'irradiation en présence du  $\text{TiO}_2$  en suspension.

Les résultats obtenus montrent que la température optimale pour l'élimination de la TC par le  $\text{TiO}_2$  est à  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$  avec un rendement supérieur à 85% après 5h d'irradiation. Ce résultat est presque similaire à celui obtenu antérieurement par R Jain et al en 2016 [69].

Ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la température du milieu réactionnel conduit à une augmentation de la constante de vitesse de réaction apparente  $k$  et entraîne donc une élimination maximale à une température de  $45\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure III.15:** Etude de l'influence de la température du milieu réactionnel sur la dégradation de TC  $m_0 = 100\text{ mg}$ ,  $C_0 = 10\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$



**Figure III.16:** Effet de la température du milieu sur la dégradation de TC par TiO<sub>2</sub>  
 $m_0 = 100 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

### III.4.5. Modélisation de la cinétique de dégradation de TC par TiO<sub>2</sub> :

En utilisant le modèle de la cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H), nous avons pu rassembler les résultats correspondants dans le Tableau III.3 suivant :

**Tableau III.3 :** Résultats des effets des divers paramètres étudiés sur la cinétique de la dégradation de TC par l'oxyde TiO<sub>2</sub>

Paramètre	Valeurs Initiales	Equations	k (min <sup>-1</sup> ) *10 <sup>-2</sup>	R <sup>2</sup>
<b>Masse (g)</b>	0,025	Y=0,1538x+2,1579	1,53	0,9314
	0,05	Y=0,1474x+7,9848	1,47	0,7987
	0,1	Y=0,1481x+7,2084	<b>1,48</b>	0,6923
	0,2	Y=0,1339x+13,287	1,33	0,6761
	0,3	Y=0,1168x+17,662	1,16	0,6075
<b>Concentration (mg/L)</b>	10	Y=0,015x+5,8742	0,15	0,4116
	20	Y=0,0312x+10,252	0,31	0,4148
	50	Y=0,1168x+17,662	1,16	0,6075
	80	Y=0,2282x+17,055	2,28	0,7281
	100	Y=0,2849x+18,744	<b>2,84</b>	0,7216
<b>pH</b>	3	Y=0,0175x+1.606	0,17	0,8129
	7	Y=0.0301x+1.2232	<b>0,30</b>	0,7548
	9	Y=0,0186x+2.617	0,18	0,8011
	12	Y=0,0115x+0.4774	0,11	0,9402
<b>Température (°C)</b>	10	Y=0.0214x+2.8423	0,21	0,6058
	25	Y=0,0301x+1,2232	<b>0,30</b>	0,7548
	40	Y=0,0217x+3.9964	0,21	0,5922



## III.5. Minéralisation de la TC

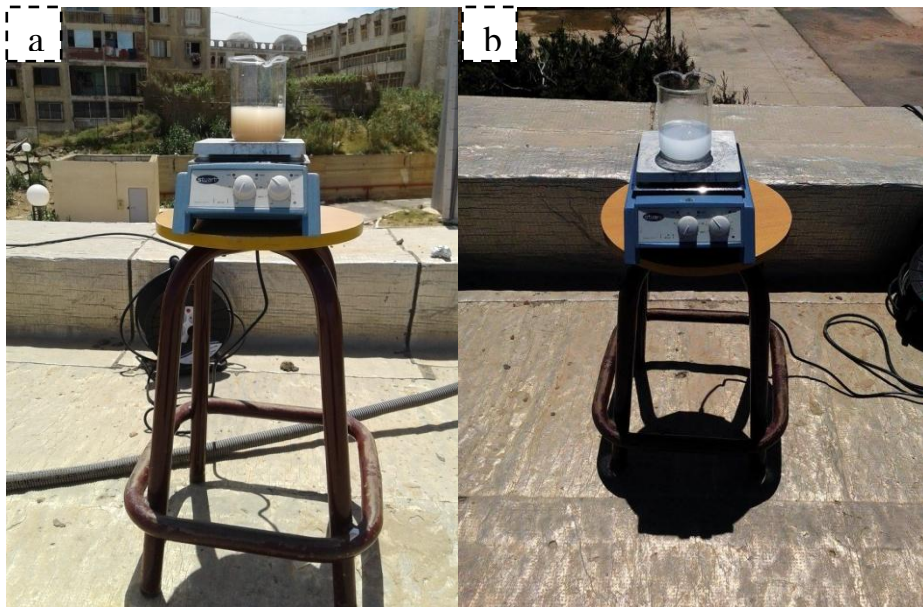
### III.5. Taux de minéralisation de la TC

#### III.5.1. Analyse du COT et de la DCO :

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

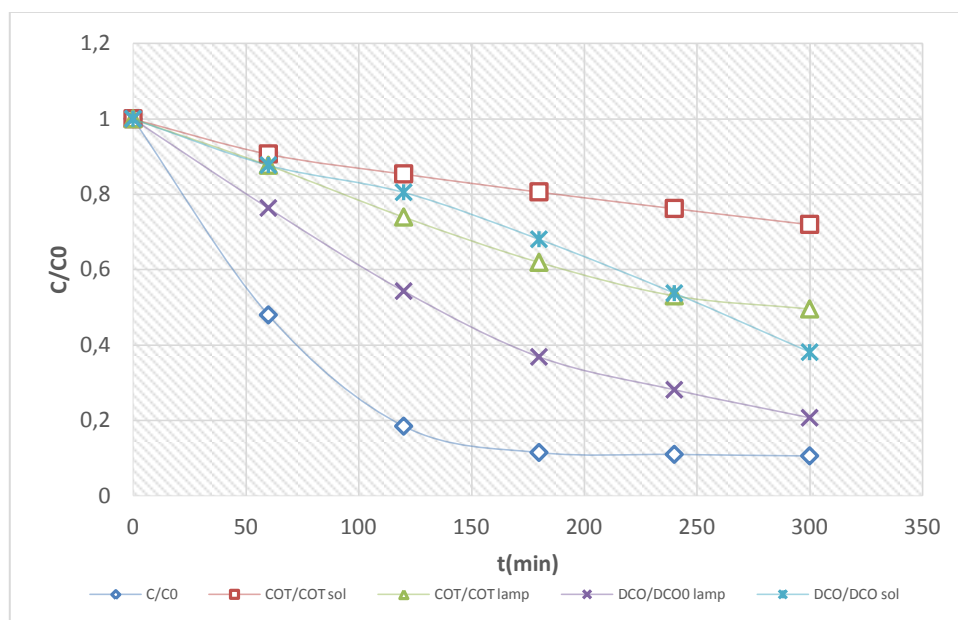
- la première expérience a été effectuée sous irradiations de la lampe UV
- la deuxième effectuée sous irradiation solaire.

La Figure III.17 montre le dispositif utilisé dans ces différentes opérations de photodégradation de TC sous rayonnement solaire.

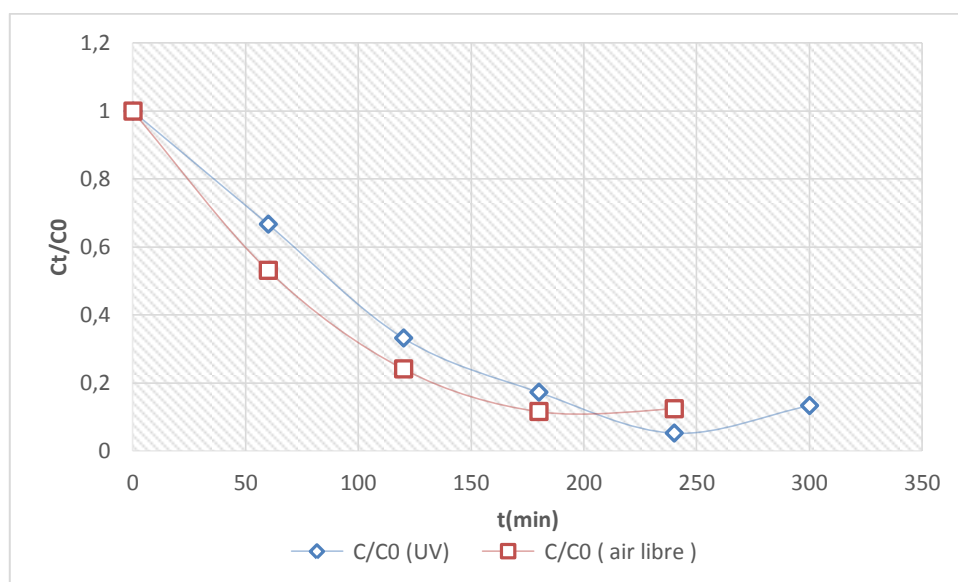


**Figure III.17 :** Photo numérique montrant le dispositif utilisé dans la photodégradation de la TC sous rayons solaires

- a) avec le CAL30.
- b) avec le  $\text{TiO}_2$  pur.



**Figure III.18 :** Courbes montrant les évolutions du COT, des DCO et des concentrations au cours des réactions de photodégradation avec les paramètres optimisées pour le support CAL30 ( $m_0 = 300$  mg,  $C_0 = 50$ mg/L, pH = 7, T = 25 °C).



**Figure III.19 :** Courbes montrant l'évolution du rapport  $C/C_0$  au cours des réactions de photodégradation avec les paramètres optimisés pour le support  $TiO_2$  ( $m_0 = 100$  mg,  $C_0 = 10$ mg/L, pH = 7).

Le traitement par photocatalyse de la solution contenant l'antibiotique TC donne lieu à une diminution graduelle du COT en fonction du temps d'irradiation. Sur la Figure III.18, il apparaît, de façon claire que la minéralisation est plus rapide et commence dès les premières irradiations. Cette minéralisation qui correspond à l'oxydation de la TC se ralentit et devient puis lente vers la fin. Le ralentissement de la vitesse de minéralisation et la perte d'efficacité de la minéralisation et de la dégradation des molécules cibles est attribué à la formation des sous-produits qui semblent rentrer en compétition avec la molécule mère TC.

L'évolution de la DCO, quant à elle, est illustrée sur la Figure III.18. Dans les conditions optimales de la dégradation de TC, la quantité de DCO a diminué après photocatalyse en atteignant les valeurs de 57,6 et 25,4 mg/L respectivement après 2h et 4 h d'irradiation.

Arrivés à ce stade de notre étude et à l'issue de l'étude comparative, nous concluons que la meilleure élimination de TC est réalisée avec les rayonnements de la lampe UV avec des rendements dépassant 88% dès les deux premières heures d'irradiation en comparaison à celle obtenue par rayonnement solaire avec un taux de 77 % seulement.

L'exploitation de la Figure III.19 relative à l'emploi du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> fait apparaître une légère différence entre les taux de dégradation de la TC obtenus par irradiation à la lampe UV (91%) et par irradiation solaire (90%).

### III.6. Application sur un rejet réel issu d'un bassin d'élevage

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

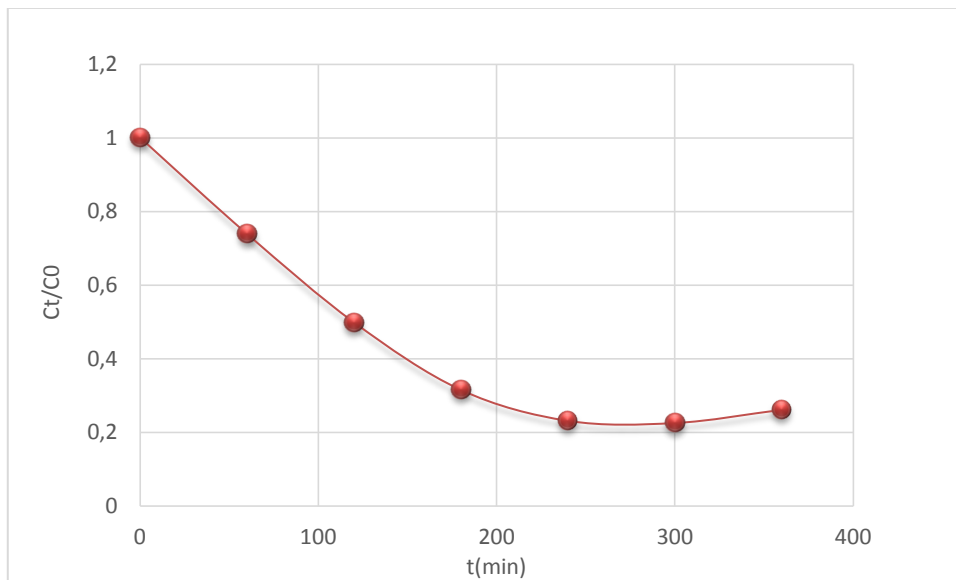
Le prélèvement a été réalisé au niveau des bassins d'élevage du CNRDPA le jeudi 17-08-2017 (Figure III.20).



**Figure III.20:** Photo numérique montrant les bassins d'élevage (source du rejet traité)

Le Tableau III-4ci-dessous résume les résultats de la caractérisation de l'échantillon prélevé avant et après traitement photocatalytique :

Rejet sans TC		Rejet sans TC	Rejet avec TC	Rejet après traitement (5h d'irradiation UV)
pH	-	7,51	7,83	8,40
T	°C	27,8	27,9	31,2
Salinité	(mg/L)	0,3	0,5	0,3
Conductivité	$\mu\text{s}/\text{cm}^2$	1070	1382	1113
O <sub>2</sub> Dissous	$\text{mg}/\text{m}^3$	12,80	16,77	
MES	(mg/L)	50	-	-
DCO	(mg/L)	22,2	90,3	26,2
TC	(mg/L)	0	50	10,31



**Figure III.21** : Cinétique de dégradation de la TC dans un rejet réel (Milieu complexe)

La courbe de la Figure III.21 traduit l'évolution de la concentration éliminée de la TC en fonction du temps de l'échantillon du rejet utilisé.

Ces résultats montrent clairement une diminution de la concentration de 39 mg/L sur une concentration initiale de 50 mg/L soit un taux de 79%. Ce qui traduit une bonne efficacité même dans un milieu complexe.

### III.7. ETUDE DE LA TOXICITE DES SOUS PRODUITS DE DEGRADATION DE TC PAR EMPLOI DE L'ARTEMIA SALINA

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

##### III.7.1.1 : Domaine d'application :

Cette méthode est utilisée pour déterminer la toxicité dans les échantillons liquides telles que les eaux usées industrielles, les eaux municipales ou agricoles, les eaux de lixiviation, les lixiviats de résidus solides, les eaux réceptrices, les substances chimiques solubles dans l'eau ou toutes autres solutions susceptibles de contenir des substances toxiques [70].

##### III.7.1.2 : principe et théorie :

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

La Figure III.23 montre le montage d'éclosion qui a servi à préparer les nauplius (microorganismes vivants) utilisés dans les différents tests de toxicité.

Après l'éclosion des nauplius. Le bullage est stoppé et à l'aide d'une pipette Pasteur dix larves sont transférées dans chaque boîte de pétrie contenant d'échantillon à testé.

Pour déterminer la CL50 24,48h, une série de dilutions de l'échantillon ciblé est effectuée et le pourcentage de mortalité est déterminé pour chacune des concentrations après 24 puis 48 heures d'exposition (relation concentration-réponse) [70].



**Figure III.22:** Photo numérique montrant le montage d'éclosion et préparation des nauplius.

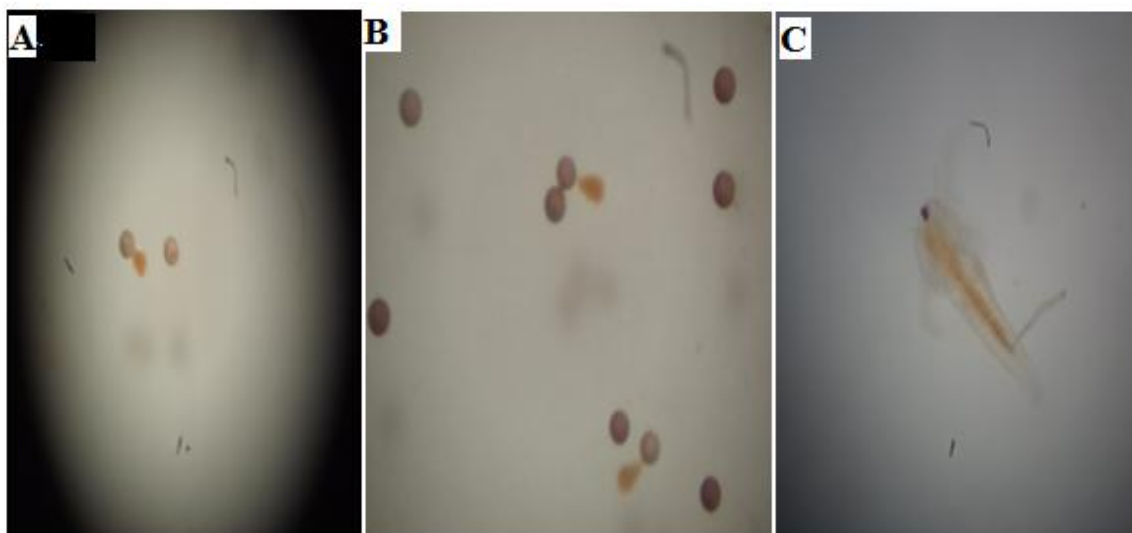
### III.7.1.3 : Lecture des résultats :

L'opération consiste à compter dans chaque boîte de pétri et après une durée de 24 heures puis 48h le nombre de larves mortes à chaque concentration. Un individu est considéré mort s'il reste immobile pendant 10 sec. Le pourcentage de mortalité a été calculé à partir du nombre total de larves mortes pour chaque concentration. [65]

Comme indiqué dans la Figure III.23, les différentes larves sont observées au microscope (la marque OPTIKA italy).



**Figure III.23:**Photo numérique montrant l'observation des larves sous la loupe microscopique de marque OPTIKA



**Figure III.24 :** photo numérique montrant l'observation de l'Eclosion d'Artémia sous la loupe

- (a) C'est les nauplius au stade d'éclatement
- (b) C'est les nauplius au stade d'éclosion
- (c) C'est les nauplius éclos âgés de 24h

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

#### **III.7.1.4.Calcul de taux de mortalité :**

Nous rappelons que le test est considéré valide si le pourcentage de mortalité chez les témoins reste inférieur à 15% Si la mortalité chez les témoins excède 20 %, le test est invalide et doit être recommencé [71].

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

EM : Eau de mer

EM+ED : Eau de mer +Eau distillé



**Tableau III.5** : pourcentage de mortalité enregistrée dans les échantillons témoins

ECH	Ci(mg/L)	log Ci	% Mortalité 24h	% Mortalité 48h
EM	0	-	00	6,67
EM+ED	0	-	6,67	6,67

ECH	Ci	log Ci	% Mortalité 24h	% Mortalité 48h
C1	100	2,00	3,33	16,67
C2	200	2,30	13,33	20,00
C3	400	2,60	13,33	16,67
C4	800	2,90	16,67	16,67
C5	1000	3,00	10,00	30,00
C6	1500	3,17	13,33	36,66
C7	2000	3,30	43,33	63,33
C8	5000	3,69	100	100

C1L	10,89	1,04	00	6,67
C3L	9,51	0,98	13,33	16,67
C5L	8,34	0,92	53,33	60,00

C1S	8,52	0,93	20,00	23,33
C2S	8,22	0,91	23,33	30,00
C3S	7,92	0,90	6,67	6,67
C4S	8,15	0,91	6,67	6,67
C5S	7,79	0,89	6,67	10,00

Avec :

C1L, C2L et C3L sont respectivement les échantillons de TC traité après (1 ; 2 et 3h) sous irradiations UV de la lampe

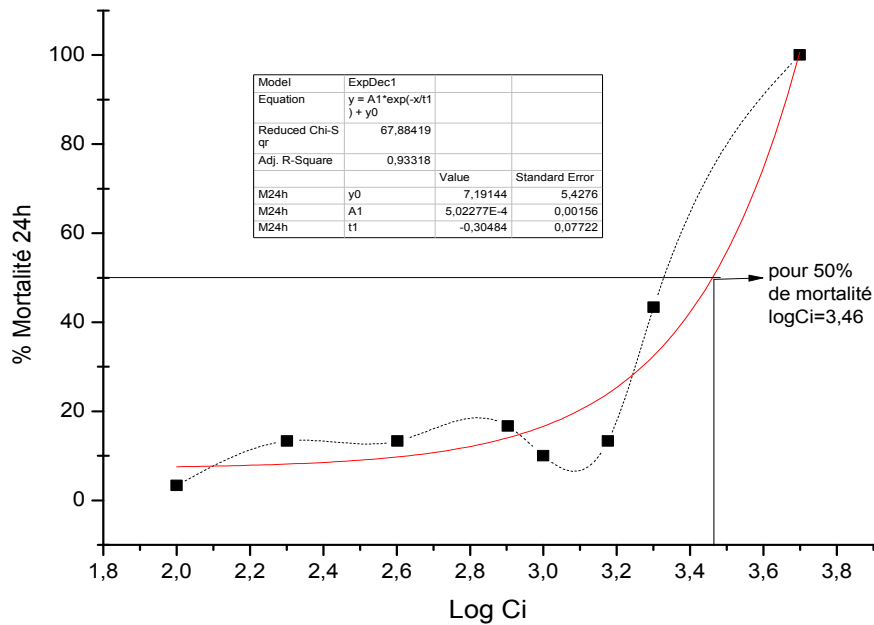
Et C1S, C2S, C3S, C4S, C5S sont respectivement les échantillons de TC traité après (1,2 et 3h) sous irradiations solaires UV.

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

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

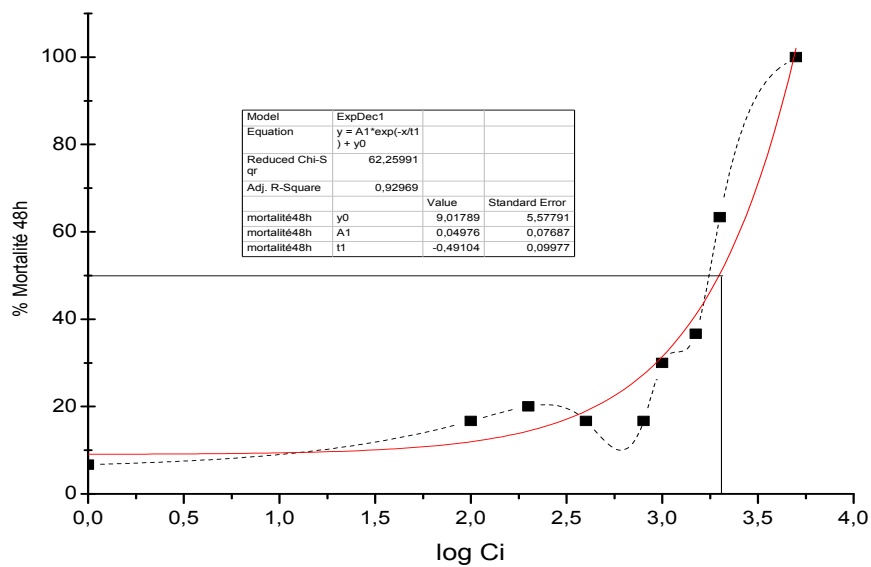
Les Figure III.25 et III.26 montrant les pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC (cas de 24h et cas de 48h).

**a. Taux de mortalité en 24h**



**Figure III.25 :** pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 24h

**b. taux de mortalité en 48h**



**Figure III.26 :** pourcentages de mortalité en fonction de la concentration de TC pour 48h

**Taux de mortalité en 24 h :**

Pour 50% de mortalité nous allons déterminer la concentration qui tue 50 % de nauplii  
Selon le graphe : pour  $Y=50\%$  nous avons  $x= 3.46$  donc  $\log C_{50}= 3.46$  d'où :  $C_{50}=10^{3,46}$   
Et donc  **$C_{50} (24h)= 28840,315 \text{ mg/L}$** .

**Taux de mortalité en 48 h :**

Selon le graphe suivant : pour déterminer la  $CL_{50}$  on fixe  $y=50\%$  ce qui lui correspond un  $x = 3.30$  c'est-à-dire  $\log C_{50}= 3.3$  d'où  $C_{50}=10^{3,3}$

Et donc  **$CL_{50} (48h) = 1995,26231\text{mg/L}$**

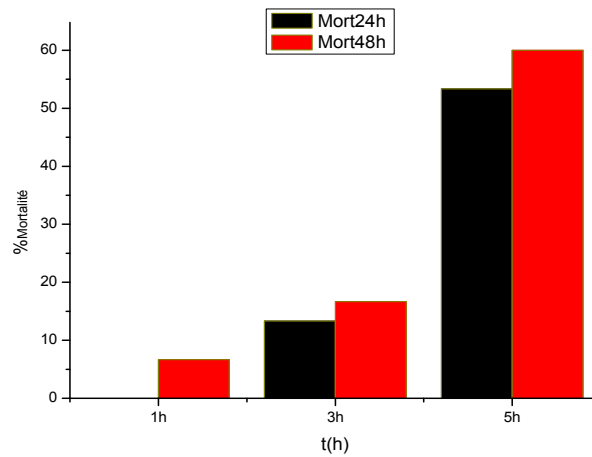
Ces courbes montrent globalement les phénomènes suivants :

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

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

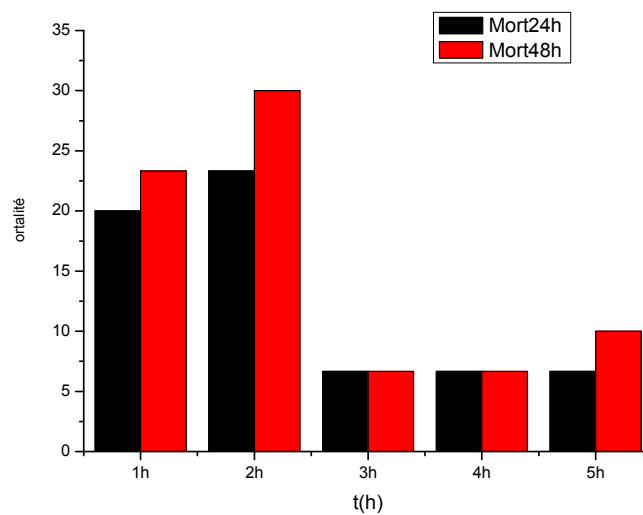
**C.1.Par lampe UV**

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



**Figure III.27:** taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité après 1h, 3h et 5h

**C.2.Par rayonnement solaire**



**Figure III.28 :** taux de mortalité enregistrée en fonction des échantillons de TC traité avec rayons solaires après 1h, 2h, 3h, 4h et 5h

➤ **Taux de mortalité des nauplii causé par les échantillons de TC traités Par lampe UV**

Nous remarquons que les échantillons qui ont resté 5h exposé à l'irradiation UV ont causé le taux de mortalité le plus élevé. Un taux de mortalité qui dépasse les 50%. Ceci peut être lié à la concentration de la molécule toxique qui augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation.

➤ **Taux de mortalité des nauplii causé par les échantillons de TC traités Par rayonnement solaire**

Nous remarquons que les échantillons qui ont resté 1 et 2h exposé aux irradiations UV-Solaire ont causé un taux de mortalité plus élevé (entre 20 et 30%) comparées à celle de 3,4 et 5h (entre 7 et 10%). Ceci peut être lié à la nature de la molécule dégagé au cours de la durée d'irradiation.

## Matériel et méthodes

Cette partie de notre travail qui englobe la description des différentes techniques et les protocoles et montages utilisés est structurée selon les points suivants.

- a) Mesure de la pH pzc des supports utilisés.
- b) Etude de la dégradation photocatalytique de la TC sous irradiation UV par emploi des catalyseurs CAL30 et TiO<sub>2</sub> pur.
- c) Etude de la toxicité des sous-produits de la TC après traitement photocatalytique.

### II.1. Méthodologie expérimentale :

#### II.1.1. Catalyseur utilisé :

Le catalyseur utilisé est un matériau élaboré par la méthode Sol-gel en utilisant l'isopropoxyde de titane qui a été incorporé dans un matériau naturel riche en calcite et qui contient une fraction argileuse de type attapulgite.

Ce catalyseur est nommé CAL30 et contient 30% de titane en masse.

L'élaboration et la caractérisation de ce dernier ne fait pas l'objet de cette étude. Dans la présente étude, nous nous intéressons particulièrement à l'étude de l'activité photocatalytique des supports CAL30 et TiO<sub>2</sub> pur sur la tétracycline (TC) choisie comme polluant organique modèle.

#### II.1.2. Détermination du point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) :

Selon Schrothet Sposito (1997), la densité de charge de surface créée par des substitutions isomorphes dans une structure minérale (notée 0 et celle créée par des réactions d'adsorption et désorption de protons avec une solution aqueuse (notée H sont des paramètres importants).

##### a) Méthode utilisée: [57]

Les titrages ont été réalisés sur une suspension de 500 mg/100ml placé dans un bécher en verre sous une forte agitation. La suspension est ensuite titrée par une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH mètre étalonné avec 3 tampons commerciaux (4 ; 7 et 10).

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = \frac{(C_a - C_b) + [OH^-] - [H^+]}{m} \quad \text{Eq II.1}$$

Q : charge de surface en mol/g

C<sub>a</sub> : quantité d'acide ajoutée en mol/L

C<sub>b</sub> : quantité de base ajoutée en mol/L

m : prise d'essai en g/L

soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Qa = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq II.2}$$

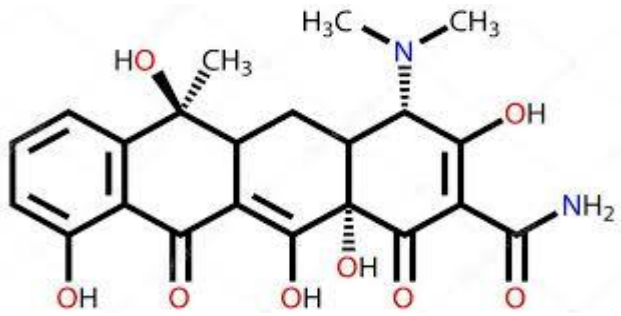
$$Qb = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq II.3}$$

### II.1.3. Produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique et n'ont subi aucun traitement de purification au préalable.

Le tableau II-1 ci-dessous regroupe toutes les informations et les caractéristiques chimiques de la tétracycline.

**Tableau II.1.** Caractéristiques de la tétracycline utilisée

Polluant	Tétracycline TC	Formule structurale de la tétracycline
Nomenclature	Tétracycline hydrochloridrique	
Formule chimique	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Marque	SIGMA	
Masse molaire g/mol	444	
Solubilité mg/mL	12,5	
Utilisation	Antibiotique	
Concentration initiale utilisée Mg/L	50	



#### **II.1.4. Etude de dégradation photocatalytique de la TC :**

Afin de comprendre le mécanisme de dégradation de la TC en présence du  $\text{TiO}_2$  ou du nouveau catalyseur élaboré CAL30, nous avons commencé par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres chimiques et physicochimiques sur la dégradation de cette molécule. Ces paramètres sont respectivement la masse du catalyseur, la concentration du polluant, le pH de la solution et la température du milieu.

##### **II.1.4.1. Préparation de la solution de tétracycline TC :**

Les solutions ont été préparées en utilisant une eau distillée. La concentration de la solution mère est obtenue grâce à la dissolution de 200 mg de TC dans 1 litre d'eau distillée.

La solution obtenue a été soumise à une forte agitation pendant 5 min.

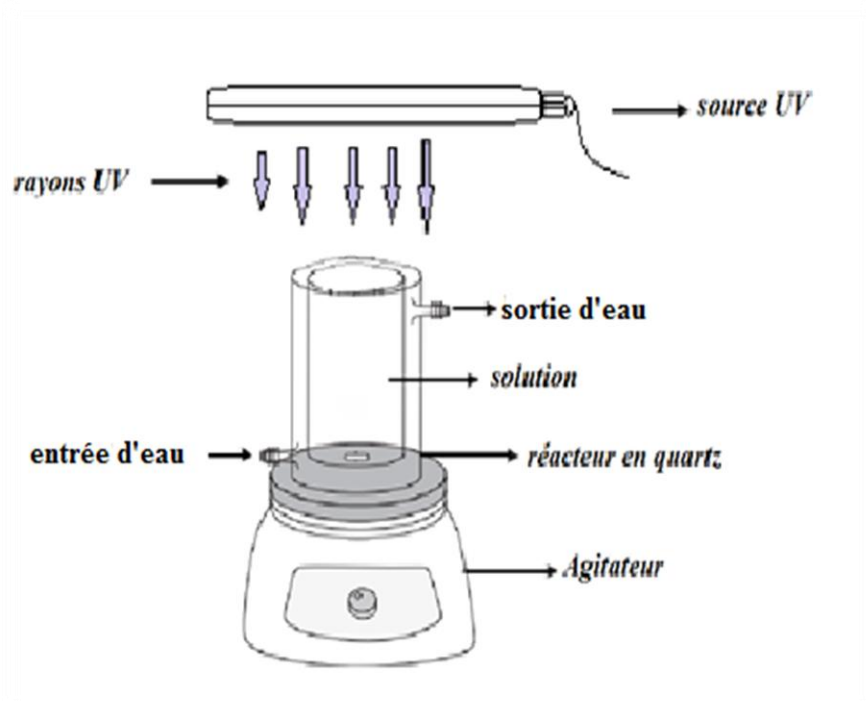
Les solutions filles, devant servir à l'étude, ont été obtenues par des dilutions successives en fonction de la concentration des étalons et des solutions à utiliser.

Les courbes d'étalonnage de la tétracycline ont été établies pour déterminer leurs concentrations résiduelles.

##### **II.1.5. Dispositif catalytique utilisé :**

Il existe plusieurs types de réacteurs qui sont utilisés aujourd'hui dans les études photochimiques.

Dans cette présente étude, nous avons utilisé le dispositif expérimental schématisé dans la Figure II.1 suivante.



**Figure II.1.** Schéma du dispositif catalytique utilisé

C'est un réacteur en quartz et à double parois, d'une capacité de 250 mL, où la solution va être maintenue sous une agitation magnétique à l'aide d'un barreau magnétique.

L'irradiation est assurée par une lampe UV (type Philips) de puissance 24 W et d'une longueur de 18 cm fixée au-dessus du réacteur.

Un système de réfrigération qui permet d'éviter la surchauffe du milieu réactionnel est assuré par un thermostat et un bain marie qui est relié au dispositif utilisé.

## II.2. Test de dégradation de la TC par photolyse :

Afin de vérifier l'effet des radiations UV en absence du catalyseur sur la solution TC (50 mg/L), nous avons commencé par effectuer un test par photolyse.

Le principe consiste à irradier (rayonnement UV) la solution TC pendant un temps  $t$  en absence totale du catalyseur.

Le mode opératoire adopté comporte les étapes suivantes :

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

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

## **II.3. Etudes de la dégradation de la tétracycline par photocatalyse**

### **II.3.1. Détermination du temps d'équilibre (cinétique de dégradation de TC)**

L'étude cinétique des réactions photocatalytiques de la TC sur CAL30 et  $\text{TiO}_2$  a été réalisée avec une concentration de 50 mg/L du polluant en présence de 0,1 g/L du catalyseur soumis à des irradiations UV (24 W).

Avant chaque irradiation, nous avons laissé la solution en contact du catalyseur sous agitation continue pendant un temps de contact d'une heure à l'obscurité. Ce dernier est jugé suffisant pour assurer l'adsorption des molécules de la TC sur le catalyseur choisi. Par la suite, des prélèvements effectués à différents intervalles de temps (chaque 30 min) sont centrifugés à 6000 tpm.

La détermination des différentes concentrations résiduelles en TC est obtenue grâce à l'analyse par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 358 \text{ nm}$ ) des filtrats obtenus.

### **II.3.2. Influence de la masse du catalyseur :**

Dans cette partie de notre étude, l'étude cinétique de dégradation de TC est effectuée en faisant varier la masse du catalyseur (allant de 25 à 300 mg) tout en gardant constant les mêmes conditions opératoires sus-citées.

Le suivi de la variation de la masse du catalyseur dans la solution à irradier permet d'optimiser la masse (masse optimale) ou la concentration de la suspension (solide/liquide) favorisant la meilleure dégradation des molécules TC.

Les conditions utilisées dans ces différents tests sont les suivantes :

- Masses étudiées sont respectivement : 25 ; 50 ; 100 ; 200 et 300 mg.
- Volumes de solution TC = 200 mL.
- Concentrations initiales = 50 mg/L.
- pH =  $5,59 \pm 0,25$ .
- Température ambiante ( $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### **II.3.3. Influence de la concentration initiale de TC :**

La même procédure expérimentale est appliquée pour la réalisation de cette étude en utilisant les mêmes conditions opératoires sus-citées et en gardant constant la masse du catalyseur optimisée. Dans cette étude cinétique de dégradation de TC, nous avons fait varier uniquement la concentration initiale du soluté TC.

Les concentrations étudiées sont respectivement : 10 ; 20 ; 50 ; 80 et 100 mg/L.

### **II.3.4. Influence du pH de la solution :**

En utilisant les mêmes conditions opératoires sus-citées et en gardant constant la masse du catalyseur optimisée et la concentration optimisée. Dans notre étude cinétique nous avons fait varier uniquement le pH de la solution TC.

Les mesures du pH des différentes solutions de TC ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire de marque WTW série inonab [58].

### **II.3.5. Influence de la température du milieu réactionnel :**

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de la dégradation photocatalytique du soluté TC par les différents matériaux, nous avons effectué des expériences aux températures des solutions allant de 10 à 40 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions de TC avec les conditions suivantes :

- Volumes de suspensions : 200 mL.
- Concentration de TC: 50 mg/L (cas du CAL30) et 10 mg/L (cas du TiO<sub>2</sub> pur).
- Concentration de la suspension : 0,3 g catalyseur/200mL (cas du CAL30) et 0,1g/200 mL (cas du TiO<sub>2</sub> pur).
- pH du milieu neutre (pH = 7) pour le CAL 30 et pour le TiO<sub>2</sub>

nous rappelon que les valeurs fixées sont celles déterminées après optimisations des paramètres suivants la masse du catalyseur, le pH de la solution et la concentration du milieu.

Tous les mélanges préparés ont été maintenus sous agitation constante de 400 tpm pendant une durée de 360 min. La concentration résiduelle du polluant a été déterminée par spectrophotométrie UV Visible à la longueur d'onde appropriée.

## II.4. Techniques analytiques :

### II.4.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

La quantification des concentrations en TC a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque **JISCO série V. 630** disponible au niveau du laboratoire physicochimique du CNRDPA.

Cette technique est une méthode de dosage directe qui nécessite au préalable la courbe d'étalonnage. A cet effet, les concentrations de la TC des surnageant ont été déterminées, comme expliqué en annexe I, en reportant l'absorbance correspondante mesurée à 358 nm dans la courbe d'étalonnage préétablie et en appliquant la loi de Beer – Lambert.

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad \text{Equation II.4}$$

Avec :

- A : absorbance
- $\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire en L/mol.cm
- l : longueur du chemin optique (largeur de la cuve en cm)
- c : concentration de la solution en mol/L

### II.4.2. Demande Chimique en Oxygène DCO

La DCO correspond à la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables (biodégradables ou non) dosée par le bichromate de potassium à chaud et en milieu acide. Ce paramètre global est représentatif de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. La DCO, donne une idée de la charge globale de pollution.

Il convient toutefois de rester prudent quant à son interprétation car certains composés ne sont pas oxydés lors de l'essai normalisé tels que les hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques, les sels ammoniacaux qui eux seuls représentent de 3 à 5% de la DCO.

Ces analyses ont été réalisées au niveau du laboratoire chimique de l'établissement EPIC-GECETAL [59] à l'aide d'un appareil de marque HACH LANGE DR 3900. Comme l'indique la Figure II.2, les réactifs utilisés sont de la gamme 0-150 mg/L d'oxygène.

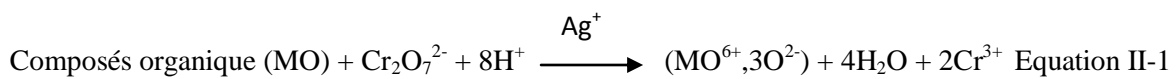


**Figure II.2** : Photo numérique montrant les Réactifs utilisés pour la mesure de la DCO

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

Le volume d'échantillon nécessaire à l'analyse est de 2 mL. Cette quantité est digérée en milieu acide pendant une durée de 2 heures et à la température de 148°C en présence du bichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) et  $\text{Ag}^+$  comme catalyseur.

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



La Figure II.3 ci après montre l'appareil utilisé dans l'analyse de la DCO de nos échantillons.



**Figure II.3.** Photo numérique de l'appareil d'analyse de la DCO (la marque DR 3900)

#### **II.4.3. Analyse du Carbone Organique Total COT**

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

- À la première étape, l'échantillon est acidifié par ajout d'une solution d'acide concentrée. Cette acidification transforme le carbone inorganique contenu dans l'échantillon en dioxyde de carbone.
- À l'étape précédente, un flux de gaz vecteur (air ou  $O_2$ ) est alors injecté dans le tube d'échantillon de manière à chasser le dioxyde de carbone. Lors de cette phase, les composés organiques volatils présents dans l'échantillon peuvent être entraînés hors du réacteur.
- À l'étape finale, l'échantillon, débarrassé de son carbone inorganique et des composés organiques volatiles qu'il contenait, est alors injecté dans le four chauffé à  $680\text{ }^\circ\text{C}$  ; le  $CO_2$  produit étant alors convoyé vers un détecteur NDIR (détection infrarouge non dispersive) qui l'analyse [60].

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

Le carbone organique total a été mesuré à l'aide d'un analyseur COT de marque Sievers M9 avec un échantillonneur de marque GE Autosampler (Figure II.4). L'analyse a été réalisée au niveau du laboratoire physicochimique de l'UDES de Bouïsmail (Unité de Développement des Equipements Solaires) [61]



**Figure II.4** : Photonumérique montrant de l'appareil d'analyse COT

## **II.5. Application sur rejet réel issu d'un bassin d'élevage :**

Le centre de recherche CNRDPA dispose d'un nombre de bassins dédiés à l'élevage des poissons. Cette technique d'élevage des poissons en eau douce, qui s'appelle la pisciculture, consiste à réaliser une production intensive dans un bassin artificiel ou étang, dans lesquels les poissons se nourrissent à partir de la production biologique du milieu agricole et animalier.

Dans le cadre de développement durable et dans le but de traiter cette eau afin qu'elle soit non polluante pour l'environnement et de lui donner une deuxième vie de réutilisation, nous avons appliqué notre procédé photocatalytique sur des échantillons pris d'un bassin d'élevage du centre CNRDPA.



### II.5.1. Etapes de traitement du rejet :

#### a) Prise d'échantillons :

Nous avons prélevé trois bouteilles de 1,5 litre au niveau des bassins d'élevage du CNRDPA le jeudi 17-08-2017.

#### b) Filtrations sous vide :

La filtration est réalisée sur un filtre wattman 0,45  $\mu\text{m}$  (entonnoir à fond plat perforé) recouvert par du papier filtre.



**Figure II.5** : Photo numérique montrant le montage de la filtration sous vide

#### c) Mesure des MES :

- **Définition :**

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. Elles peuvent être composées de particules de sable, de terre et de sédiment arrachées par l'érosion, de divers débris apportés par les eaux usées ou les eaux pluviales très riches en MES, d'êtres vivants planctoniques (notamment les algues). Elles correspondent à la concentration en éléments non dissous d'un échantillon [62].

- **Principe :**

Pour le suivi notre rejet, la détermination des MES a été effectuée par filtration sur filtre en 0,45 µm

La mesure des MES par filtration repose sur le principe de la double pesée : un volume d'eau de 250 mL est filtré sur une filtre de 0,45 µm préalablement pesée à vide. Le rapport de la différence de masse sur le volume d'eau filtré donne la concentration des MES en mg/L.

Le test consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Pesée de la membrane à vide (Masse initiale à vide = M<sub>0</sub>)
- Récupération du filtre après la filtration,
- Séchage dans une étuve à 105 °C pendant 1h
- Refroidissement dans un dessiccateur
- Pesée de nouveau le filtre après séchage (Masse finale = M<sub>1</sub>)

- **Expression des résultats :**

Le rapport entre la différence des masses et le volume filtré donne la concentration de matières en suspension dans l'échantillon selon la formule suivante :

$$MES = \frac{M_0 - M_1}{V} \quad \text{Equation II.5}$$

MES : concentration des MES en mg/L ;

M<sub>0</sub> : masse de la membrane avant filtration en mg

M<sub>1</sub> : masse de la membrane après filtration en mg

V : volume d'échantillon filtré en mL



**Figure II.6 :** Photo numérique montrant le procédé de mesure des MES au laboratoire

**d) Rejet aquacole chargé en TC :**

On ajoute de la tétracycline pour obtenir un rejet aquacole chargé avec cet antibiotique. La solution est préparée pour avoir une concentration de 50 mg/L de TC.

**e) Traitement du rejet contaminé par la TC :**

Un volume de 200 mL du rejet contaminé mélangé avec une masse de 300 mg du catalyseur CAL30. Cette mixture est maintenue exposée sous les irradiations continues d'UV par une la lampe UV de (24W) pendant une durée de 5 heures.

Les prélèvements ont été effectués toutes les heures puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie UV/visible et DCO.

## II.6. Test de toxicité sur l'Artémia

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

Pour cette raison, il semble important d'associer l'évaluation des impacts potentiels des intermédiaires réactionnels aux études menées pour comparer les efficacités de dégradation des catalyseurs [50].

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

### II.6.1. Source de l'artémia utilisée

L'artémia utilisée est disponible au niveau de la division de recherche Aquaculture du CNRDPA. Il s'agit de cystes déshydratés (lyophilisés) conditionnés en boîte par « INVE Aquaculture Nutrition, USA » (Figure II.7)



**Figure II.7:** Photo numérique montrant les Cystes de l'artémia utilisés dans cette étude

Les Artemia sont très répandus dans les eaux dont le taux de salinité est supérieur à la normale et sont rejetés sur les côtes par le vent et les vagues. Ils se présentent sous forme de

petits grains apparemment inactifs qui ont la capacité d'entrer en période de latence. Notons qu'il est possible d'élever des *Artemia* dans un milieu artificiel.

Au niveau commercial, la présentation d'Artemiase existe sous la forme de cystes déshydratés sous vide en boîte de conserve pour faciliter le stockage. [64]

- **Systematique**

**Embranchement :** Crustacés

**Classe :** Arthropodes

**Sous classe :** Branchiopodes

**Famille :** Artemidae

**Ordre :** Anostracés

**Genre :** Artémia

**Espèce :** Artémia salina

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

L'artémia est un crustacé marin qui vit dans des conditions de salinités, oxygène, températures et pH bien précises et qui sont très sensibles à tous changements éventuel.

Pour la réalisation de notre test, nous avons utilisé des cystes disponibles au niveau du CNRDPA qui sont surtout utilisés pour nourrir le poisson. Pour cela, une masse de 2g de cystes est mise à éclore dans une cuve contenant un litre d'eau de mer sous forte oxygénation (90 % de saturation) dans les conditions suivantes [65].

- pH du milieu : 8.
- Température du milieu : 26 °C (en utilisant un thermostat de marque HXILONG glass hearter ).
- Lumière artificielle de 12000 Lux.

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

### **II.6.3. Incubation des cystes:**

L'obtention de nauplii se fait par hydratation des œufs de résistance (cystes dormants) disponibles au laboratoire des écosystèmes aquatiques du CNRDPA [58].

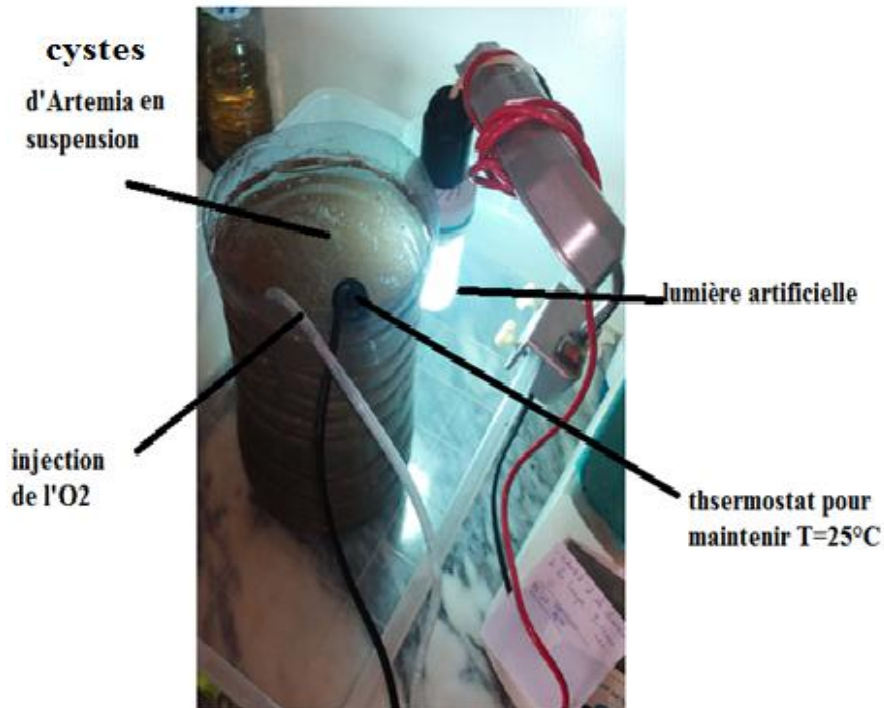
Cette opération a été abordée après avoir effectué les étapes suivantes :

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

#### **a) Paramètres de culture:**

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

- La température: doit être maintenue entre 25 et 30 °C. Si ce paramètre n'est pas respecté, le métabolisme du cyste est stoppé de façon irréversible.
- La salinité: favorable entre 20 et 25 g/L.
- L'aération : permet d'homogénéiser le milieu et de favoriser l'éclosion.
- L'éclairage : une lumière artificielle continue favorise un meilleur rendement [64].
- La salinité et le pH sont caractéristiques d'eau de mer.

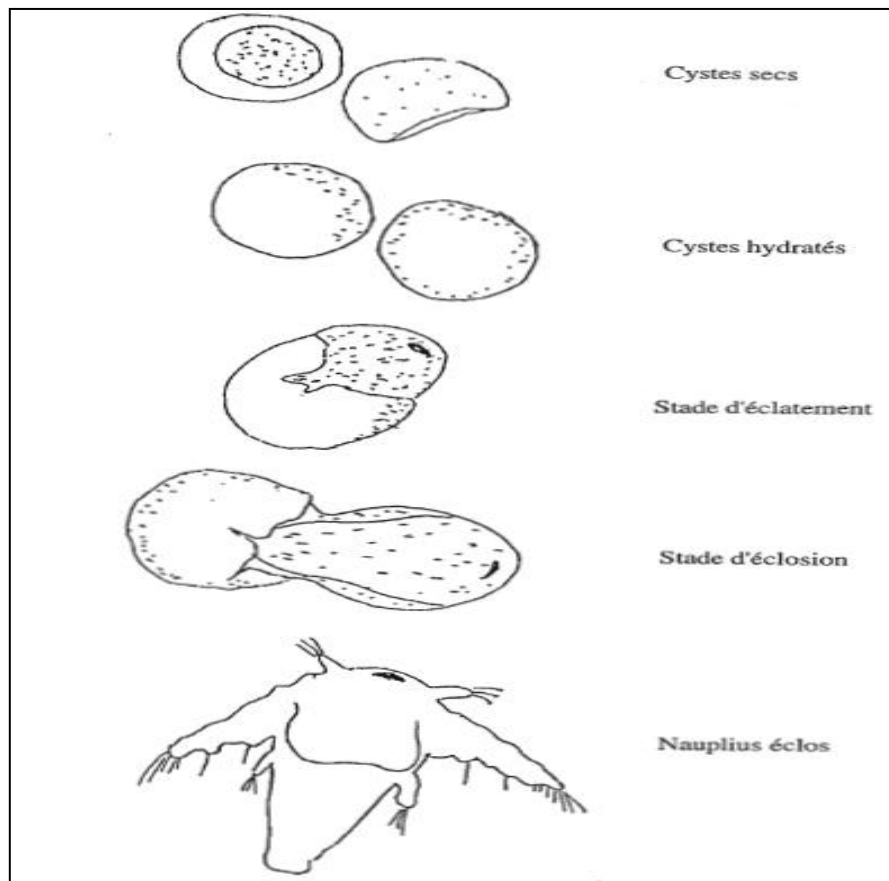


**Figure II.8.** Photo numérique montrant la culture des larves d'Artemia salina

#### **II.6.4.Éclosion des nauplii :**

Au bout de 30 heures, le bullage est stoppé et les cystes sont laissés au décanter pendant une durée de moins de 15 min afin de récolter les nauplii.

Comme la source lumineuse est dirigée vers le bas de l'ampoule à décanter et par phototropisme, les larves se séparent des cystes non éclos et des débris d'œufs (Figure II.7). Il suffit alors de les recueillir pour procéder à la réalisation des tests.



### II.6.5. Réalisation du test :

Les tests d'écotoxicologie sont réalisés sur des nauplius du deuxième stade. Les différentes étapes de l'essai sont résumées comme suit :

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

En utilisant les échantillons obtenu dans les manipulations déjà réalisées (Détermination de la concentration restante dans les prélèvements à  $t = 1h, 2h$  et  $3h$  sous irradiations UV et détermination des concentrations à  $t = 1h, 2h \dots 5h$  à l'air libre ainsi que les concentrations. 50,100, 200, 400, 800, 1000, 1500,2000, 5000 mg/L de TC brute sans traitement).

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





**Figure II.9 :** Photonumérique montrant les boites de pétri et la loupe utilisée pour la vérification des mortalités des nauplii

- a) boites de pétri contenant les artémia testés à différentes concentrations.
- b) vérification des mortalités des nauplii.
- c) la loupe utilisée (la marque OPTIKA italy).

### II.6.6. Lecture des résultats

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

Trois répliqua sont réalisés pour chaque concentration en plus du contrôle. Les organismes ne sont pas nourris pendant la durée d'exposition. L'incubation des boites de pétri est effectuée à l'abri de la lumière. Le paramètre observé est l'inhibition de la mobilité après 24, 48 heures. Les nauplii sont considérées immobiles si elles ne bougent plus après 15 secondes d'une légère agitation du tube [71].

La gamme de concentrations mesurées de la TC utilisée dans le test aigu est :  
0 ; 10 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 ; 800 ; 1000 ; 1500 ; 2000 ; 5000 mg/L (pour la TC brute).

## Introduction générale

La qualité de l'eau est un paramètre important qui touche à tous les aspects du bien-être des écosystèmes et de l'homme notamment celle liée à la production des denrées alimentaires, aux activités économiques et surtout celle liée aux écosystèmes et la biodiversité et donc à la santé humaine.

Vue sous l'angle de la gestion, la qualité de l'eau est déterminée par l'utilisation finale qui en est souhaitée. En conséquence, l'eau destinée aux loisirs, à la pêche, à la boisson et à l'habitat des organismes aquatiques exige des niveaux de pureté plus élevés. C'est la raison pour laquelle la qualité de l'eau est définie largement comme étant les «caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau nécessaires pour les utilisations qui en sont souhaitées» (UN/ECE 1995). Il est à remarquer qu'après avoir été utilisée, l'eau retourne généralement au système hydrologique et, si elle n'est pas traitée, elle peut provoquer de graves effets sur l'environnement.

L'aquaculture, par nature, est utilisatrice d'eau ayant une fonction d'usage : sustentation de l'animal, apport thermique, apport d'oxygène, évacuation des déchets. Elle est donc entièrement restituée au milieu naturel. Les besoins en eau pour le maintien d'un stock de poissons sont relativement importants : 15 à 50 m<sup>2</sup>/h/t en stock, selon la température et les équipements d'oxygénation mis en jeu. Comme pour les autres activités utilisatrices d'eau, le passage de celle-ci dans l'exploitation aquacole modifie ses caractéristiques physico-chimiques.

La qualification de « pollution » est engendrée ici par les conflits d'usages de l'eau : l'industriel, le plaisancier, le pêcheur ou l'ostréiculteur qui ont des conceptions différentes de ce qui est ou n'est pas pollution. Ce problème général de l'évaluation de ce qui est ou n'est pas nuisance est particulièrement ambigu en aquaculture. En effet, un élevage de poissons, par sa dépendance vis-à-vis de la qualité de l'eau, peut être un facteur de protection du milieu. Un élevage de saumons en cage peut être bénéfique par ses apports en nutriments dans un écosystème pauvre en phyto et zooplancton, ou au contraire entraîner par son intensification excessive, une eutrophisation du milieu et donc s'avérer polluant.

Le cas de la conchyliculture est encore plus difficile à cerner : l'activité de filtration des mollusques joue un rôle d'épuration du milieu, mais la concentration des parcs à huîtres ou à moules peut entraîner des épizooties préjudiciables pour la faune sauvage elle-même [1].

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I. Généralités sur la pollution aquatique :

### I.1. Définition :

La pollution aquatique ou pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes extérieurs, de produits chimiques et/ou de déchets industriels.

La contamination des eaux est un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Elle fait l'objet de beaucoup d'études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines.

La contamination par tous les intrants peut être de différentes sortes selon le type d'eau et son emplacement.

Pour l'eau superficielle, la pollution peut avoir plusieurs sources :

- Directe et volontaire par une utilisation normale des produits phytosanitaires et autres produits à des fins dans la vie courante (lutte anti-acridienne, utilisation des pesticides ou engrais dans l'agriculture, eaux usées des usines, ..., etc).
- Indirecte par ruissellement ou transfert des produits suite à leur épandage dans le milieu ou drainage des eaux usées.
- Conséquence de l'eutrophisation qui est due à la présence de plantes ou autres êtres vivants.

Pour l'eau souterraine, elle peut être de la manière suivante.

- Directe et volontaire suite au rejet de produits ou de déchets dans la source.
- Indirecte suite à l'utilisation normale des produits dans la vie courante et qui se trouvent lessivés des sols vers les eaux souterraines ou dans le cas où les puits ne seraient pas protégés contre les intrants qui sont liés aux conditions climatiques (vent de sable, ....) [3].

### I.2 Les principaux types de pollutions :

#### I.2.1 Pollution physique :

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau, qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottables (plus légères que l'eau) et les matières non séparables (de même densité que l'eau) [4].

La pollution physique est d'origine domestique, essentiellement industrielle. On peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive [5,10].

### **I.2.1.1. Pollution mécanique :**

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les ERI (eaux résiduaires industrielles) ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants peuvent être des éléments grossiers, t du sable ou bien des matières en suspension MES.

### **I.2.1.2 Pollution thermique :**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries..) ont une température de l'ordre de (70 à 80 °C). Celle-ci diminue jusqu' à (40 à 45 °C) lorsque ces eaux chauffées entrent en contact avec les eaux des milieux aquatiques. Ce réchauffement de l'eau influe considérablement sur la solubilité de l'oxygène et cause donc des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques.

Un abaissement important de la température de l'eau peut ralentir voire arrêter la plupart des réactions chimiques vitales des organismes aquatiques. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces, mais également favoriser le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique [5, 11].

### **1.2.1.3. Pollution radioactive :**

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire et plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [5, 11].

### **I.2.2 Pollution chimique :**

La pollution chimique de l'eau est due essentiellement aux déversements de polluants organiques et des sels de métaux lourds par les unités industrielles.

L'enrichissement des sols pour intensifier l'agriculture par diverses catégories d'engrais et de pesticides est également à l'origine de la pollution chimique des sources et des nappes souterraines [6].

Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [7].

Les polluants chimiques sont classés en cinq catégories [6] :

- Les polluants chimiques dits indésirables (nitrate, composés phosphorés et les sels ammoniacaux).
- Les polluants chimiques toxiques.
- Les pesticides et produits apparentés.
- Les hydrocarbures.
- Les détergents.

### **I.2.3. Pollution biologique :**

Un grand nombre de microorganismes peut proliférer dans l'eau qui sert d'habitat naturel ou comme un simple moyen de transport pour ces microorganismes.

L'importance de la pollution dépend également des conditions d'hygiène des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques.

Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites et les champignons. On parle ainsi de pollution bactérienne, virale ou parasitaire [8].

### **I.3. Origine de la pollution :**

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

L'origine naturelle implique un phénomène telle que la pluie lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salles de bain, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces,...etc.

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc. [9]

### **I.4. Utilisation de l'antibiothérapie en aquaculture :**

#### **I.4.1. Définition :**

Les antibiotiques sont des substances antimicrobiennes d'origine biologique. Ils agissent à faibles concentrations sur les microorganismes en bloquant des étapes métaboliques indispensables à leurs survies ou à leurs croissances.

Ce mode d'action ne se traduit pas forcément par la mort de l'agent infectieux, mais la multiplication en est toujours interrompue. Dans ce cas, l'organisme a le temps d'édifier sa réponse et ce sont les mécanismes de défense qui éliminent le germe [12].

Les antibiotiques sont regroupés en familles en fonction de leur structure moléculaire et de leurs modes d'action [13].

#### **I.4.2. Utilisation des antibiotiques :**

Les antibiotiques sont devenus très préoccupants compte tenu de leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. C'est pourquoi, ils ont attiré l'attention de plusieurs scientifiques de différents horizons.

De façon générale, ils ont été intensément utilisés dans plusieurs domaines [14] :

- les thérapies pharmaceutiques.
- la pratique agricole au cours des dernières décennies.

En aquaculture, les antibiotiques sont généralement administrés avec les produits d'alimentation, soit par incorporation pendant la fabrication des aliments, soit par déposition à la surface des boulettes par le fabricant ou par l'aquaculteur.

A noter aussi que lors d'épidémies, les éleveurs administrent des antibiotiques par d'autres voies. C'est pourquoi, des instructions claires doivent donc être fournies aux fabricants d'aliments, aux distributeurs d'antibiotiques, aux services vétérinaires et aux éleveurs qui ont la responsabilité de leur utilisation [15].

#### **I.4.3. Principales molécules utilisées :**

Les tétracyclines sont les antibiotiques les plus utilisées en pisciculture bien qu'elles tendent à être remplacées, pour des raisons de résistances, par les quinolones. Ces dernières sont des molécules synthétiques à propriétés anti-biomimétiques dont les principaux antibactériens couramment utilisés en pisciculture sont l'acide oxolinique et la fluméquine (Tableau I.1).

**Tableau I.1** : Principaux antibiotiques utilisés en aquaculture [16].

<b>Molécules</b>	<b>Mécanisme d'action</b>	<b>Indications</b>	<b>Dose</b>
<b>Tétracyclines</b>	Inhibition de la synthèse des protéiques bactériennes en agissant au stade de la traduction	<i>Lactococcus garvieae</i> , <i>Cytophaga</i> sp., <i>Flexibacter</i> sp., <i>Flavobacterium</i> sp., <i>Aeromonas hydrophila</i> , <i>Pseudomonas</i> sp. <i>Vibrio anguillarum</i> , <i>Yersinia ruckeri</i> .	80 mg/kg de poids corporel pendant 10 jours
<b>Acide oxolinique</b>	Propriétés antibiomimétiques. Molécules planes s'intercalant	<i>V. anguiliarum</i> , <i>Y. ruckeri</i> , <i>A. salmonicida</i> , <i>Pasteurella piscicida</i>	12 mg/kg pendant 6 jours
<b>Fluméquine</b>	Entre les deux brins de l'ADN bactérien.	<i>A. salmonicida</i> et <i>A. hydrophila</i> , <i>Y. ruckeri</i> et de façon moindre <i>Vibrio</i> sp.	
<b>Association sulfamides-triméthoprime</b>	Action sur la synthèse de l'acide folique	<i>Vibrio</i> sp, <i>Edwardsiella tarda</i>	50 mg/kg pendant 5 jours
<b>Florfénicol</b>	Inhibition de la synthèse de protéines bactériennes au niveau du ribosome	<i>Streptococcus iniae</i> , <i>Edwardsiella ictaluri</i> , <i>A. salmonicida</i> , <i>F. psychrophilum</i>	10 mg/kg pendant 10 jours

#### **I.4.4. Risques liés à l'utilisation des antibiotiques en aquaculture**

##### **I.4.4.1. Toxicité pour les populations aquatiques :**

Les effets toxiques des quinolones sont en général faibles. La dose létale (DL50) serait de 4000 mg/kg, dose qui n'est pas utilisable en thérapeutique. Par contre, un état d'affolement a été noté chez les truites arc-en-ciel triploïdes après administration de l'acide oxolinique à des doses thérapeutiques normales (observation de terrain). Son utilisation chez toute autre espèce de poissons triploïdes est donc fortement déconseillée.

L'oxytétracycline se lie au calcium et arrive donc à la fin dans les arêtes et les écailles. Sa toxicité peut se manifester par des déformations chez les larves de poisson, à une dose de 100 ppm.

#### **I.4.4.2. Impact environnemental :**

L'apport d'antibiotique dans l'environnement est constitué de différentes fractions provenant de l'aliment non-ingéré et des fractions excrétées par les poissons (matières fécales, urines et élimination branchiale).

Dans le milieu naturel, ces antibiotiques entraînent une diminution de la flore sédimentaire et surtout la sélection et la résistance des bactéries. En effet, l'utilisation incorrecte d'un antibiotique (posologie trop faible, traitement trop court) peut induire une adaptation chez les bactéries et un phénomène de résistance. Or, les résistances sont le problème majeur lié à l'utilisation des antibiotiques en aquaculture, remettant en cause leur efficacité pour le traitement des animaux et soulevant de nombreux problèmes.

Le développement de bactéries provoque aussi une diminution dans l'efficacité des traitements dans les piscicultures engendrant ainsi une incidence économique importante [17, 18].

#### **I.4.4.3. Risques pour le consommateur :**

Le risque est représenté par les résidus d'antibiotiques dans la chair des poissons. Les effets comportent des risques non négligeables pour la santé du consommateur. En outre, l'absorption non intentionnelle d'antibiotiques favorise l'installation d'une résistance aux antibiotiques chez les bactéries pathogènes pour l'homme

#### **I.5. Pollution causées par les antibiotiques :**

Au cours des dernières années, l'émergence d'antibiotiques dans l'environnement a reçu une attention croissante [19, 20]. Un grand nombre de résidus d'antibiotiques sont détectés dans l'écosystème aquatique en raison de la grande production et l'utilisation des antibiotiques [21].

Certains rapports ont montré que des résidus d'antibiotiques ont été détectés dans l'eau du robinet. La présence d'antibiotiques dans l'eau n'affecte pas seulement la qualité de l'eau, mais provoque également des effets négatifs sur les humains et les systèmes écologiques [22].

Bien que la concentration d'antibiotiques soit très faible dans l'environnement, les antibiotiques sont difficiles à être dégradés par les micro-organismes en raison de la structure complexe et le caractère antibactérien [23]. Ainsi, les antibiotiques se prolifèrent progressivement et entraînent donc la pollution de l'environnement. Dans de telles conditions, une exposition à long terme à un antibiotique, même à des concentrations très faibles, peut affecter la santé humaine et dégrader le milieu environnant [24].



## I.6. Les tétracyclines :

La tétracycline est un antibiotique bactériostatique de la classe des cyclines, produit par une bactérie du genre *Streptomyces*. C'est l'un des antibiotiques les plus utilisés par des opérations agricoles intensives en médecine vétérinaire [25].

À l'heure actuelle, la tétracycline antibiotique est au deuxième rang dans la production et l'utilisation d'antibiotiques dans le monde [26]. Il a été signalé que la TC a été détecté dans les eaux usées, eaux de surface, eaux souterraines, eaux potable et des boues en raison de son élimination par l'inefficacité des procédés classiques de traitement de l'eau [27-28].

### I.6.1. Formule chimique de la TC :

La tétracycline a une formule chimique de la forme  $C_{22}H_{24}N_2O_8$  et une structure chimique comme l'indique la Figure I.1. Suivante.

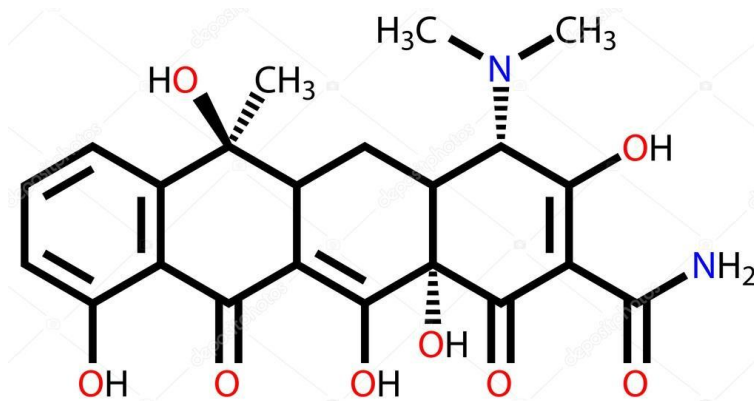


Figure I.1 : Structure chimique de la TC

### I.6.2. Utilisation légale de la Tétracycline :

Il existe un certain nombre de codes de pratique, accords et techniques internationaux et régionaux. Des lignes directrices existent pour les animaux aquatiques. Ainsi les médicaments disponibles à l'usage et leurs protocoles de traitement sont étroitement réglementés [29].

Avant l'approbation, les médicaments ont été évalués en fonction de leurs limites maximales de résidus (LMR) comme le montre le Tableau II.2 ci-dessous.

Tableau I-2. Composé antibactérien ayant fixé LMR [29].

Antibactérien	espèce*	Tissu**	LMR
Tétracycline	All FPS	Muscle	100 pg/kg

\*All FPS : toutes les espèces productrices d'aliments (avec certaines exclusions et en fonction de chaque composé).

\*\* Pour tous les poissons de LMR, les tissus cibles "muscle" ou "muscle et la peau" doivent être compris comme "muscle et peau dans des proportions naturelles

### **I.7. Les eaux contaminées par les antibiotiques :**

Les antibiotiques sont considérés comme contaminants "pseudo persistants» en raison de leur intégration continue dans l'écosystème. La présence d'antibiotiques dans l'environnement a donc reçu une attention considérable.

Il a été démontré que les antibiotiques sont, en général, mal absorbés par le corps humain et sont donc excrétés via l'urine et les excréments. Plusieurs études ont montré une relation entre les ventes de produits pharmaceutiques à usage humain et leurs concentrations dans les stations d'épurations des eaux usées (STEP). Ceci signifie que les eaux usées pourraient être des sources importantes d'antibiotiques dans l'environnement aquatique.

Une autre préoccupation au sujet des résidus d'antibiotiques dans l'environnement et leurs effets nocifs potentiels pour divers organismes est celle des bactéries isolées de bioréacteurs des eaux usées se caractérisant par une résistance à certains antibiotiques y compris l'érythromycine, tétracycline, à la ciprofloxacine et à l'ampicilline. Les antibiotiques vétérinaires sont accusés de causer des dommages oxydatifs dans les cellules du foie des truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus Mykiss*), et de la mortalité la crevette de saumure (*Artemia*) [30].

#### **I.7.1. Procédés et techniques de traitement des eaux contaminées par les antibiotiques :**

Le processus de traitement peut être décomposé en un traitement primaire et secondaire où différents agents biologiques, chimiques en lieu [31].

Le stade primaire est lié à l'opération physique où la sédimentation de la matière organique insoluble est supprimée. L'effluent de la première étape subit ensuite un traitement de deuxième étape qui repose généralement sur des microorganismes pour biodégrader le matériau organique soluble restant.

Les différents bioréacteurs peuvent être conçus pour y être utilisés en aérobie, anaérobie, ou dans des environnements microbiens anoxiques. Dans certaines installations de traitement des eaux usées, d'autres processus peuvent alors être intégrés telles que la désinfection au chlore ou aux rayons ultraviolets (UV), la dégradation microbienne de phosphore et d'azote et bien d'autres traitements pour des rejets et élimination des particules [32].

A l'heure actuelle, les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées contenant les antibiotiques sont des méthodes physiques (sédimentation de coagulant, adsorption et la séparation par membrane) [33].

Les méthodes biologiques (boues activées, biologiques, l'oxydation des contacts à lit de boues anaérobies) [34], les procédés d'oxydation avancées (POA) (oxydation de l'ozone,

l'oxydation Fenton, photocatalyse, oxydation électrocatalytique) [35-36] et la combinaison de ces méthodes [37-38].

### **I.7.2. Traitement de la tétracycline par photocatalyse :**

La tétracycline (TC) comme la plupart des antibiotiques est un composé biorécalcitrant. En effet, les traitements biologiques ne permettent pas une minéralisation complète de ce composé. Les traitements d'oxydation avancées telle que la photocatalyse peuvent être utilisés comme technique de traitement pour l'élimination, la minéralisation complète de ces composés récalcitrants aux traitements biologiques ou encore comme prétraitement oxydatif [39-41].

## **II. Procédés d'épuration par photocatalyse :**

### **II.1. Photocatalyse :**

La photocatalyse a été développée depuis plusieurs années pour la détoxification de l'eau. Elle permet l'élimination de nombreux composés organiques (source de pollution) en les dégradant en espèces minérales non toxiques (si la dégradation est totale) [42].

### **II.2. Rôle du catalyseur :**

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [43].

### **II.3. Photocatalyse hétérogène :**

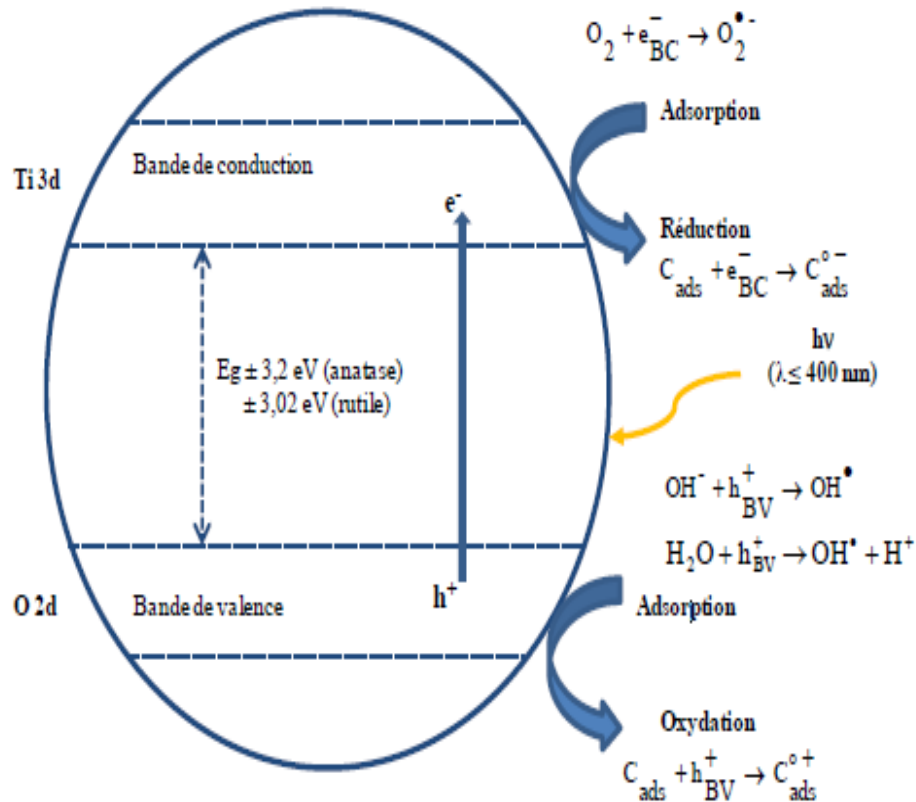
La photocatalyse hétérogène est un procédé faisant intervenir un catalyseur et un rayonnement électromagnétique. Le principe de ce procédé repose sur l'absorption par le catalyseur, qui est en général un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur.

Plusieurs oxydes métalliques peuvent être utilisés comme catalyseurs,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ , par exemple. Cependant, du fait de sa disponibilité sur le marché, de son faible coût et de sa stabilité chimique, le dioxyde de titane reste le semi-conducteur le plus utilisé en traitement photocatalytique [44].

Le dioxyde de titane existe naturellement sous trois formes cristallines : l'anatase, la brookite, et le rutile. L'anatase et le rutile sont les formes cristallines actives en photocatalyse.

La structure électronique du  $\text{TiO}_2$  se présente sous forme de bandes séparées par une bande interdite. La bande de basse énergie est la bande de valence. Elle est formée par les orbitales

2p de l'oxygène et la bande à haute énergie (bande de conduction) qui est formée par les orbitales 3d de l'atome de titane (Figure II. 1).



**Figure I. 2** : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène [45].

## II.4. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse :

### II.4.1. Le type de catalyseurs :

L'activité photocatalytique d'un catalyseur dépend des propriétés liées au matériau lui-même et de sa composition. Son activité dépend ainsi de sa surface spécifique, de la taille et la distribution en taille des particules, de la nature de la phase cristalline, de sa porosité, et des fonctions de surface du catalyseur.

#### II.4.2. Quantité du catalyseur mis en œuvre :

La quantité de catalyseur mise en œuvre affecte le rendement de dégradation des polluants lors des procédés de traitement photocatalytique.

Plusieurs études ont montré une augmentation dans les taux de dégradation des composés utilisés en fonction de l'augmentation de la quantité du catalyseur.

Par la suite, il a été observé une décroissance de ce taux du fait, d'une part, de la difficulté de pénétration du rayonnement et, d'autre part, d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et réduisant ainsi le nombre de sites d'adsorption [46].

#### II.4.3. Concentration initiale de polluant :

L'influence de la concentration initiale en polluant est prise en compte par les modèles cinétiques classiques de catalyse hétérogène tel que le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Ce modèle, exprimé ici par l'équation II. 1 pour les temps initiaux, indique que les cinétiques de réaction évoluent (augmentent) avec la concentration initiale du polluant.

Cette relation entre la cinétique et la concentration initiale en polluant est définie par l'équation II.1

$$r_0 = \frac{k K C_0}{1 + K C_0} \quad \text{Equation II.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$r_0$  : vitesse initiale de dégradation du polluant,  $C_0$ : concentration initiale en polluant,

$k$  : constante cinétique de réaction et  $K$  : constante d'équilibre d'adsorption.

#### II.4.4. pH du milieu:

La spéciation de bon nombre de composés organiques portant des fonctions acides bases, est affectée par le pH du milieu dans lequel ils se trouvent. En effet, en fonction du pH du milieu, un composé peut se protonner, déprotonner ou être neutre.

Le pH affecte également la charge des groupements présents à la surface du catalyseur. Il affecte ainsi l'attraction électrostatique catalyseur/polluant, l'adsorption du composé sur le catalyseur et au final, le rendement de la réaction de photocatalyse.

Les groupements hydroxyles se trouvant à la surface du catalyseur, ont des propriétés amphotères. Ces groupements peuvent être protonnés ou déprotonnés. Dans le cas où ils sont

protonnés, la charge de surface du catalyseur devient positive et quand ils sont déprotonnés, la charge de surface est négative. Ainsi, selon le pH du milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative.

Le point de charge nulle pH (pzc) correspond à la valeur de pH où les charges de surface dues aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont en nombre équivalent et la charge globale de la surface devient nulle. L'ionisation de la surface du catalyseur se fait selon les conditions suivantes :

Pour  $\text{pH} < \text{pH}(\text{pzc})$  (condition 1), la surface se charge positivement :  $\text{TiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiOH}^{2+}$

Pour  $\text{pH} > \text{pH}(\text{pzc})$  (condition 2), la surface se charge négativement :  $\text{TiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$

#### II.4.5. Intensité de l'irradiation :

Certains auteurs ont montré qu'il existe une relation entre la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique et l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur. Cette relation est définie par l'équation II. 2

$$n_r = K * I \quad \text{Equation II.2}$$

Où les paramètres suivants représentent :

r : vitesse de la réaction, I : intensité lumineuse, K : constante de la réaction et n : ordre de la réaction par rapport à l'intensité.

#### II.5. Photolyse directe :

La photolyse directe consiste en une irradiation de la solution de colorants à traiter en l'absence de photocatalyseur, par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde

Judicieusement choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée par la molécule. Les réactions photochimiques (réactions de dégradation) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat (colorant azoïque) à dégrader. Le mécanisme photochimique induit par irradiation dépend du type de substrat étudié [47].

#### II.6. Utilisation du rayonnement solaire dans les réactions de Photocatalyse :

En plus des avantages déjà cités antérieurement, le dioxyde de titane peut être utilisé sous un rayonnement ultraviolet naturel (lumière solaire). En effet l'énergie des photons solaires ayant une longueur d'onde ( $\lambda$ ) supérieure à 300 nm est suffisante pour éjecter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ainsi initier le processus de photodégradation. Cependant, seule une faible partie du spectre solaire peut être utilisée en photocatalyse avec le  $\text{TiO}_2$ . Mais comme cette source d'énergie est bon marché et elle est très abondante son utilisation est intéressante [48].

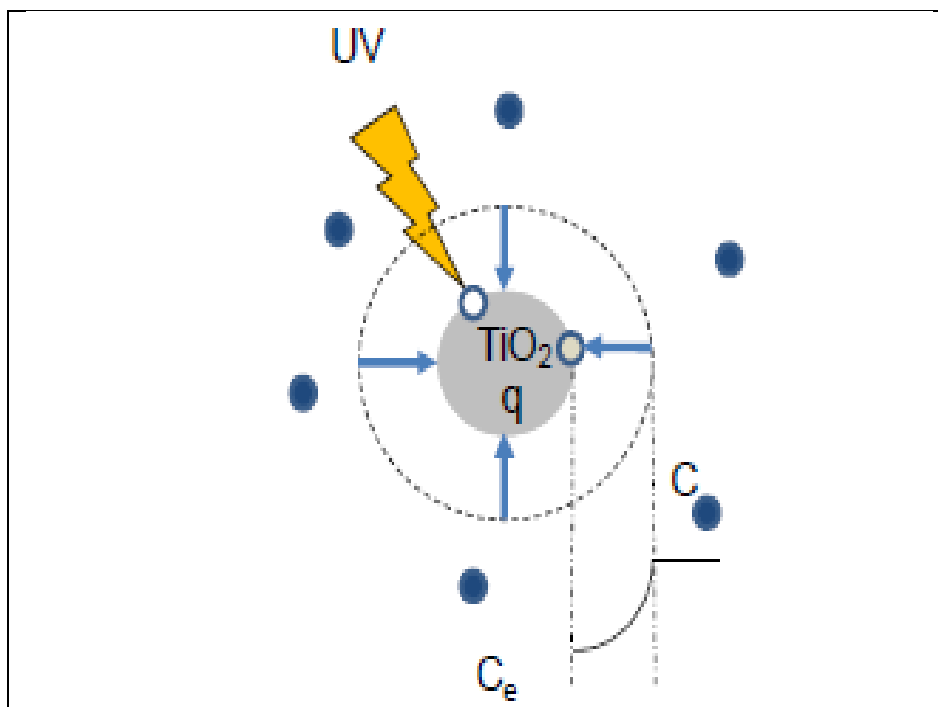
## II.7. Modélisation :

Les réactions de photocatalyse interviennent à la surface de semi-conducteurs et sont le résultat de plusieurs phénomènes :

- production de paires électron/trou par irradiations du  $\text{TiO}_2$  par des photons dont le contenu énergétique est supérieur au gap énergétique du semi-conducteur.
- formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  au pouvoir fortement oxydant.
- réaction entre les radicaux hydroxyles et les molécules de polluants.

Actuellement, dans la littérature, il est généralement admis que les radicaux, dont la durée de vie est très faible (de l'ordre de la nanoseconde), interagissent avec le polluant sous la forme adsorbée. Aussi et tout particulièrement dans le cas du  $\text{TiO}_2$  supporté, il est nécessaire de prendre en compte une limitation éventuelle par transfert de matière entre le fluide et les particules de semi-conducteur [49].

La Figure II.2 illustre la succession des trois étapes nécessaires au bon déroulement du processus de traitement : diffusion des molécules de tétracycline dans le film liquide au voisinage du  $\text{TiO}_2$ , adsorption du polluant à la surface du catalyseur, dégradation de la tétracycline par réaction d'oxydation.



**Figure I.3** : Schéma simplifié du processus de dégradation : transfert de matière dans le film fluide des molécules de polluant (●) ; adsorption (◐) ; dégradation par oxydation sous UV des molécules adsorbées (◑)

### III. Test de toxicité sur larves d'*artemia salina* :

Les méthodes d'analyse physico-chimiques permettent de détecter les contaminants mais ne permettent pas de mettre en évidence leurs effets sur les organismes vivants. C'est pourquoi les tests biologiques peuvent compléter admirablement les analyses physico-chimiques.

En effet, les tests biologiques permettent, à la fois, de mettre en évidence la présence des polluants et d'avoir accès aux effets des contaminants sur les êtres vivants. Les tests biologiques ont été développés pour mettre en évidence les effets de toxicité et les effets génotoxiques [50].

La revue bibliographique réalisée sur les tests biologiques a été limitée seulement les polluants retenus dans ce travail (tétracycline et ses dérivés) aux effets toxiques.

#### III.1. Etude toxicologique :

##### III.1.1. Définition :

C'est l'étude des effets négatifs des produits chimiques sur les organismes vivants.

##### III.1.2. Toxicité :

La toxicité constitue la mesure des effets nocifs d'une substance chez un organisme exposé pendant une période de temps à cette dernière. Dans l'environnement [51].

La toxicité peut être de trois types selon la durée d'exposition [54] :

- *Aiguë* : exposition unique au toxique et observation dans les heures suivant l'administration,
- *Sub-chronique* : exposition au toxique répétée pendant quelques semaines,
- *Chronique* : exposition au toxique pendant une longue période allant de plusieurs mois à plusieurs années.

La toxicité est généralement exprimée à l'aide de l'indice EC50 pour Effective Concentration 50 qui indique la concentration pour laquelle la moitié des êtres vivants observés manifeste le critère choisi.

On utilise cette valeur car selon la loi de Gauss c'est pour cette fraction de population que la marge d'erreur est la plus faible. La concentration obtenue permet de comparer les substances entre elles quant à leur potentiel toxique. En fonction de leur EC50, les composés peuvent être séparés en cinq catégories selon la directive européenne 93/67/EEC (Tableau I.3).



Un autre indice peut être utilisé, il s'agit de la LC50. Cet indice correspond à la valeur pour laquelle 50 % des individus d'un échantillon sont tués.

**Tableau I.3** : Classification des toxiques selon la Directive 93/67/EEC [64]

<b>EC50</b>	<b>Classification</b>
< 0,1 mg/L	Extrêmement toxique
0,1 à 1 mg/L	Très toxique
1 à 10 mg/L	Toxique
10 à 100 mg/L	Nuisible
> 100 mg/L	Non toxique

Le présent chapitre consiste à tester une gamme de différentes concentrations de la TC et ces dérivés afin de déterminer la concentration causant la mortalité de 50 % des organismes à la fin du temps d'exposition.

Les concentrations mesurées par quelques études en relation avec les antibiotiques concernés sont présentées dans le Tableau I.3.

**Tableau I.4** : Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes [52]

Médicames	Organismes testés	Toxicités	Durées des tests	Effets observés	Références
Tétracycline	Daphnia magna	CSEO=340 mg/L	96 heures	Inhibition de la Mobilité	Carlsson et al. 2005
	Nitzschia closterium	CE50 =16 mg/L	72 heures	heures Non spécifiés	Webb, 2001
	Salvelinus namaycush	CL50=220 mg/L	96 heures	Mortalité	
	Morone saxatilis	CL50>182 mg/L	96 heures	Mortalité	
	Vibrio fisheri (bactérie)	CE50 = 25 µg/l	24 heures	Inhibition de la biosynthèse des protéines	Backhaus et Grimme, 1999
	Selenastrum capricornutum	CE50=2,2 mg/L	7 jours	Inhibition de la croissance	Halling-Sorensen et al. 2002
	Microcystis aeruginosa	CE50=0,09 mg/L	3 jours		
	Lemma minor	CME0 = 1 µg/l CE50=1,06 mg/L	5 jours 7 jours	Stimulation de la croissance Inhibition de la croissance	Pamonti et al.2004
	Synechocystis sp	CME0 = 10 µg/l	5 jours	Inhibition de la croissance	
	Bactéries non spécifiées (sol)	CME0 = 1 -10 µg/l	Non spécifiée	Inhibition de la croissance	
	Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE50 = 0,08 mg/L	21 jours	Inhibition de la reproduction	Wollenberger et al.2000

**Tableau I.5** : Effets toxiques de l'oxytétracycline chez divers organismes [52]

Médicaments	Organismes testés	Toxicités	Durées des tests	Effets observés	Références
Oxytétracycline	<i>Daphnia magna</i>	CE50 = 46,2 mg/L	48 heures	Inhibition de la mobilité	Carlsson et al.2005
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	(Eau d'arrosage) CL100 = 160 mg/L CE50 < 160 mg/L	Non spécifiées	Mortalité Réduction de la biomasse	Halling-Sorensen et al. 1998
	<i>Raphanus sativus</i>	(Eau d'arrosage) CE50 < 160 mg/L		Stimulation de la croissance	
	<i>Panaeus setiferus</i>	CL50 > 5 mg/L	24 heures	Mortalité	Webb, 2001
	<i>Morone saxatilis</i>	CL50 > 62,5 mg/L	96 heures		
	<i>Salvelinus namaycush</i>	CL50 < 200 mg/L	96 heures		
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	CE50 = 0,207 mg/L	Non spécifiées	Non spécifiés	
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE50 = 5 mg/L			
	<i>Rhodomonas salina</i>	CE50 = 1,7 mg/L			
	<i>Enchytraeus crypticus</i>	CE50 = 4420 mg/kg CME0 = 5000 mg/kg CSEO = 3000 mg/kg	21 jours	Inhibition de la reproduction	Baguer et al. 2000
	<i>Aporrectodea caliginosa</i> et <i>Folsomia fimetaria</i>	CE50 > 5000 mg/kg CME0 > 5000 mg/kg CSEO = 5000 mg/kg	21 jours		Eguchi et al.
	CE50 = 0,342 mg/L				

	Selenastrum capricornutum	CSEO = 0,183 mg/L		Inhibition de la croissance	2004
	Chlorella vulgaris	CE50 = 7,05 mg/L CSEO = 3,58 mg/L	21 jours		
	Lemma minor	CE50 = 4,92 mg/L	7 jours		Carlsson et al. 2005
	Bactéries non spécifiées (eau)	CE50 = 0,14 mg/L	5 jours		De Liguoro et al. 2003
	Bactéries non spécifiées (sol)	CME0 = 0,81mg/kg	Non spécifiées		Thiele-Bruhn, 2003
	Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE50 = 0,08 mg/L			Halling-Sorensen et al. 2002

**Tableau I.6** : Effets toxiques de la chlorotétracycline chez divers organismes [52].

Médicaments	Organismes testés	Toxicités	Durées des tests	Effets observés	Références
Chlorotétracycline	Bactérie nitrifiante	CSEO = 22,5 mg/kg	Non spécifiées	Réduction de la nitrification	Halling-Sorensen et al. 1998
	Phaseolus vulgaris	(Eau d'arrosage) CL100 = 160mg/L CE50 < 160 Mg/L CME0 = 10 mg/L		Mortalité	
				Réduction de la biomasse	
	Raphanus sativus	Eau d'arrosage CE50 < 160 mg/L		Stimulation de la croissance	
	Bactérie anaérobique	CI50 = 18 mg/L		Inhibition de la digestion	
	Selenastrum capricornutum	CE50 = 3,1 mg/L	7 jours	Stimulation de la croissance	Halling Sorensen et al. 2002
	Microcystis aeruginosa	CE50 = 0,05 mg/L	3 jours		
	Bactéries non spécifiées (boues municipales)	CE50 = 0,03mg/L	Non spécifiée		

## III.2. Artémia Salina :

### III.2.1. Répartition des A. salina dans le biotope :

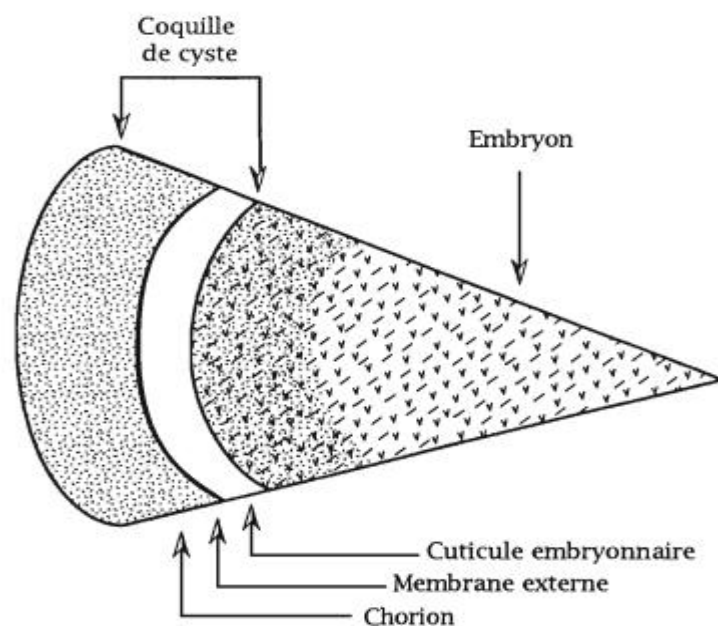
Les Artémia sont très répandus dans les eaux dont le taux de salinité est supérieur à la normale et sont donc rejetés sur les côtes par le vent et les vagues. Ils se présentent sous forme de petits grains apparemment inactifs mais possédant la capacité d'entrer en période de latence. Notons à ce passage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

### III.2.2. Morphologie des cystes lyophilisés :

Au niveau commercial, la présentation d'Artémia existe sous la forme de cystes déshydratés sous vide en boîte de conserve afin de faciliter son stockage [64].

Les cystes sont constitués de trois structures (Figure 1):

- un chorion
- une membrane externe
- une enveloppe embryonnaire



**Figure I.4:** Schéma de la structure du cyste d'Artémia [64]

### III.2.3. Conservation et éclosion des cystes :

- **Conservation :**

Bien que déshydratés les cystes présentent un faible métabolisme qu'il sera nécessaire de diminuer voire éliminer pour assurer une conservation de plusieurs années sans chute du taux d'éclosion. Les cystes devront être maintenus déshydratés, à basse température et surtout à l'abri de l'oxygène [55].

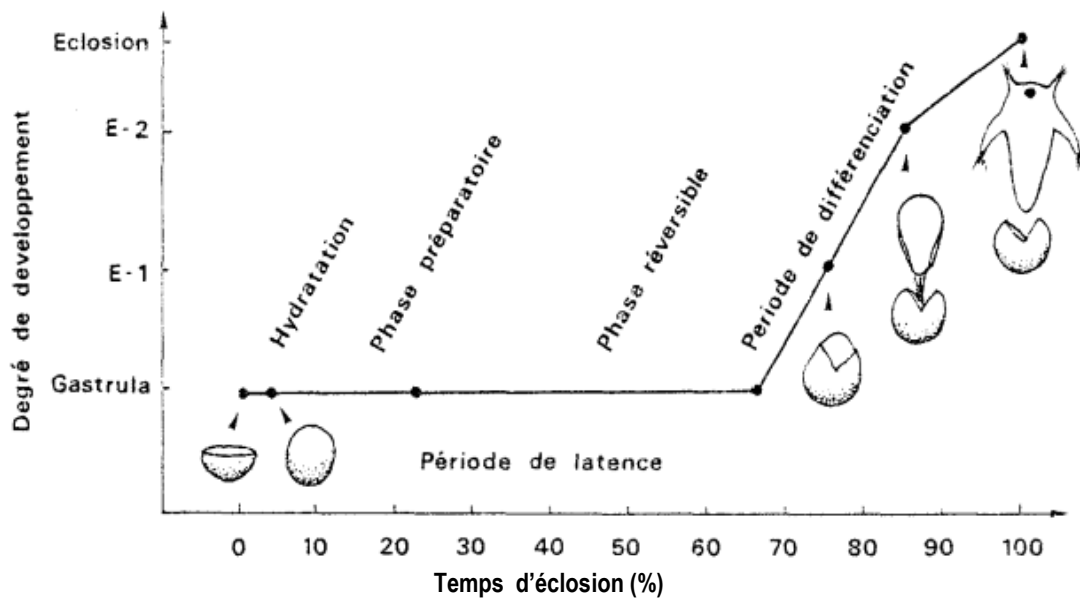
Suivant la durée de conservation désirée on peut utiliser diverses méthodes.

Pour quelques mois, les cystes peuvent être placés directement dans la saumure saturée. Si le stockage doit se prolonger ils doivent être déshydratés au soleil nu dans une étuve puis placés sous vide ou en atmosphère inerte (azote). Les entreprises qui commercialisent des cystes utilisent en général ce dernier système.

- **Eclosion :**

Au niveau des écloséries, étant donné le prix actuel des cystes, l'impératif sera de réaliser des éclosions où le rapport poids de nauplii obtenus sur poids de cystes soit le plus haut possible.

Pour une éclosion optimale certains critères de base devront être observés en les adaptant à la souche utilisée. Résumons en premier lieu, par les schémas proposés par Morris en 1971 et modifiés par Benijts et Vabdetvtie en 1977, le déroulement de l'éclosion [56].



**Figure I.5 :** Déroulement de l'éclosion [56].

- Première étape de l'éclosion

L'hydratation ne dure que une à deux heures suivant la salinité du milieu. L'incubation peut être divisée en deux périodes : une de latence et une de différenciation. La première peut être divisée en deux phases : une de préparation et une de réversibilité. Durant la première, si le cyste subit une déshydratation, replacé dans de bonnes conditions il reprendra son développement à partir du stade auquel il était arrivé avant la déshydratation.

Par contre dans la phase de réversibilité le cyste déshydraté reprendra son développement au début de la période de réversibilité même s'il était en fin de celle-ci, Les précipitations et périodes de dessiccation dans le milieu naturel pouvant se succéder rapidement, ce phénomène peut être considéré comme un moyen de protection de l'espèce. Il nécessite toute fois des dépenses énergétiques qui provoqueront des baisses du rendement de l'éclosion d'où l'intérêt de récolter les cystes le plus rapidement possible. Passé à la période de latence qui représente 70 % du temps de l'éclosion, le chorion se fend très rapidement et le nauplius apparaît enveloppé dans la membrane d'éclosion, pendu au chorion plus léger que lui d'où le nom de ce stade "parapluie". Le nauplius d'Artémia finit par rompre la membrane et devient un être libre.

### III.3. Utilisation scientifique de l'artémia pour les tests toxicologiques :

#### a) Pourquoi l'utiliser :

L'Artémia est l'une des espèces les plus utilisées dans l'évaluation de la toxicité en raison de sa facilité de culture, à faible coût, et sa disponibilité commerciale dans les kystes secs [72].

**b) Principe du test :**

Ce test de toxicité consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause 50% de mortalités après 24 h et 48 h et d'exposition (CL50 24h et CL50 48h) dans un système statique et dans des conditions contrôles [73].



## Référence bibliographique

- [1] - **J. PETIT INRA** Laboratoire de Physiologie et Ecologie des Poissons Campus de Beaulieu 35042 Rennes Cedex.
- [2] **Blancheton J.P.**, 2000. Developement in recirculation systems for Mediterranean fish species. *Aquacultural Engineering*, 22,17-31.
- [3]-**Beyad Sidi Salem** (2013)- Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebka (Nouakchott). 17p, Mémoire de Stage de Fin d'Etudes. Université Cadi Ayyad Faculté des Sciences et Techniques Marrakech.
- [4]- **Bouziati M.** (2000)- L'eau de la pénurie aux maladies. Edition ibn-Khaldoun. Oran. 247p
- [5]- **Mizi. A.** (2006).Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de bejaia et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar. Annaba.
- [6]- **Aroua A.** (1994)- L'homme et son milieu. Edition société nationale. Alger, 73-85p
- [7]- **Boudeal et Djouid H.** (2003)- Pollution de l'Oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielles et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Mémoire d'ingénieur, tatho des écosystèmes universitaires, Sétif. 6-13p.
- [8]- **THOMAS O.** (1955)- Météorologie des eaux résiduaires, Tec. et Doc., Ed. Lavoisier, Cedeboc, 135-192 p.
- [9]- **Zeghoud Mohamed Seifeddine** , (2014), Etude de système d'épuration des eaux usées Urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire de Master. Université d'El-Oeud.
- [10]. **Galaf. F et Ghannam. S.** Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC. 2003.
- [11].**Traité de l'environnement.** Technique de l'ingénieur. Volume G1210.
- [12].**Christian.Michel.** Docteur Vétérinaire. Utilisation des antibiotiques en pisciculture. Laboratoire d'Ichtyopathologie, I.N.R.A. 78850 thiverval-grignon.
- [13]. **Dixon, B.A.** 2001. The biology of antibiotic resistance. *World Aquaculture* 32(4): 63-65, December 2001.

- [14]. **Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L.** (2008) Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* (3): 377–382.
- [15]. **CEDEPA.** Centre d'Etudes pour le Développement d'une pisciculture Autonome. Aquaculture aux antibiotiques, revue Aquaculture aux antibiotiques Publié le 17 avril 2011
- [16]. **DHAOUADI R\*, TARHOUNI D.E\*\*et LOUATI A\*.** (2015) utilisation des antibiotiques en aquaculture ; \* école national de médecine vétérinaire de Sidi Thabet ;\*\* service hygiène vétérinaire commune Mhamdia-Fouchama
- [17]. **Harper, C.** 2002. Chemical resistance of pathogens in aquaculture. *Aquaculture Magazine* 28(1): 51-55, Jan/Feb 2002
- [18]. **MacMillan, J.R.**2001. Aquaculture and antibiotic resistance: a negligible public health risk. *World Aquaculture* 32(2): 49-51 June 2001.
- [19]. **Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.Á.; Prados-Joya, G. Ocampo-Pérez, R.** Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water: A review. *Chemosphere* 2013, 93, 1268–1287.
- [20]. **Oulton, R.L.; Kohn, T.; Cwiertny, D.M.** Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *J. Environ. Monitor.* 2010, 12, 1956–1978.
- [21]. **Kümmerer, K.** Antibiotics in the aquatic environment—A Review—Part I. *Chemosphere* 2009, 75, 417–434.
- [22]. **Khetan, S.K.; Collins, T.J.** Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2319–2364.
- [23]. **Watkinson, A.; Murby, E.; Costanzo, S.** Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.* 2007, 41, 4164–4176.
- [24]. **Sarmah, A.K.; Meyer, M.T.; Boxall, A.B.** A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 2006, 65, 725–759.
- [25]. **Palominos RA, Mondaca MA, Giraldo A, Peñuela G, Pérez-Moya M, Mansilla** (2009) Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *Catal Today.* 2009;144:100–105. doi: 10.1016/j.cattod.2008.12.031.
- [26]. **Y. Wan, Y. Bao, Q. Zhou,** (2010) Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil, *Chemosphere* 80.p 807-12.

- [27]. **Mompelat, S.; le Bot, B.; Thomas, O.** Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ.*
- [28]. **Kim, S.; Eichhorn, P.; Jensen, J.N.; Weber, A.S.; Aga, D.S.** Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environ. Sci. Technol.* 2005. 39 (15), pp 5816–5823.
- [29]. **Selim Sekkin and Cavit Kum.** Antibacterial Drugs in Fish Farms: Application and Its Effects. Adnan Menderes University Turkey,
- [30]. **A. Gulkowskaa, H.W. Leunga, M.K. Soa, S. Taniyasub, N. Yamashitab, Leo W.Y. Yeunga, Bruce J. Richardsona , A.P. Leic , J.P. Giesya,d,e, Paul K.S. Lam .** Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China, *Water Research* 42 (2008) 395– 403.
- [31]. **W.R. Bowen, A.W. Mohammad,** Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance - a General Assessment, *Chemical Engineering Research & Design* 76 (1998) 885-893.
- [32]. **Amisha D. Shah.** Antibiotics in Water Treatment: The Role of Water Quality Conditions on their Fate and Removal during Chlorination and Nanofiltration. Georgia Institute of Technology December 2008, Doctor of Philosophy in the School of Civil and Environmental Engineering.
- [33]. **Cheng, X.Q.; Liu, Y.; Guo, Z.; Shao, L.** Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for “green” separation of antibiotics. *J. Memb. Sci.* 2015,
- [34]. **Guo, R.; Chen, J.** Application of alga-activated sludge combined system (AASCS) as a novel treatment to remove cephalosporins. *Chem. Eng. J.* 2015,260,550–556.
- [35]. **Ren, A.; Liu, C.; Hong, Y.; Shi, W.; Lin, S.; Li, P.** Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures. *Chem. Eng. J.* 2014, 258, 301–308.
- [36]. **Jeong, J.; Song, W.; Cooper, W.J.; Jung, J.; Greaves, J.** Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010, 78, 533–540.
- [37]. **Miralles-Cuevas, S.; Arqués, A.; Maldonado, M.; Sánchez-Pérez, J.; Rodríguez, S.M.** Combined nanofiltration and photo-fenton treatment of water containing micropollutants. *Chem. Eng. J.* 2013, 224, 89–95.

- [38]. **Liu, P.; Zhang, H.; Feng, Y.; Yang, F.; Zhang, J.** Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 2014, 240, 211–220.
- [39]. **Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D.** (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402- 417.
- [40]. **Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A.** (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409, 4141-4166.
- [41]. **Arslan-Alaton I. Ferry J.L.** (2002). Near-UV–VIS light induced acid orange 7 bleaching in the presence of  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 175-181.
- [42]. **Charles G.** (2011) « Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques ». Thèse de doctorat de l'école doctorale
- [43]. **G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa,** Cinétique et catalyse, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).
- [44]. **Kaneko, M., Okura, I.** (2002) Photocatalysis, 18-27, Springer, Tokyo. Article universitaires
- [45]. **Nakata K. et Fujishima A.** (2012).  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189.
- [46]. **Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A.** (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330.
- [47]. **Chebli Derradji.**(2012). Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat, Université Ferhat ABBAS.
- [48]. **Didier Rober.** (2001). la photocatalyse solaire : une technique prometteuse pour dépolluer l'eau. « Procédés propres et environnement », Sac. Ottest—Afr. Citim. (2001} : 012, université de Metz Rue Victor Demonges (France).
- [49]. **V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard.** Photocatalytic Reactions Engineering for Solar Water Detoxification. Article .Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES-CNRS UPR8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan, France.

[50] **Vanessa Maroga Mboula.2012** Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire. These de doctorat Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, .France .

[51] **Van Coillie,r. (2005)**. Analyse des risques écotoxicologiques (ENV-789). Recueil de notes. Cours d'analyse de risques écotoxicologiques, Centre de formation universitaire en environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke.

[52] **Jean-Michel Pépin, 2006**. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, centre universitaire de formation en environnement université de sherbrooke Sherbrooke, Québec, Canada

[53] **Geneviève B.,** Caporalino-Djian C., 1994. Ethnobotanique à Vanuatu et substances naturelles nématocides. Rapport final du programme: substances naturelles nématocides. ORSTOM. Nouméa.

[54]. **Pellieux N.** (2008). Fiche toxicologique FT0, INRS, ISBN 978-2-7389-1647-1.

[55]. **Bowen S.T.,** 1963 - The genetics of *Artemia salina*. II. White eye, a sex-linked mutation. Biol. Bull., - 124 (1) : 17-23

[56]. **Patrice Brisset.**1984.elevage et utilisation en aquaculture de artemia.Thèse de doctorat. Université des sciences et technologie de lille.

[57] **Omar BOURAS,** 2003 ; proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles : synthese et caractirisation ; caractérisation; thèse de Doctorat ; Université de Limoges.

[58] **C.N.R.D.P.A :** Centre national de recherche et de développement de la pêche en aquaculture.

[59]. **EPIC-GECETAL** Etablissement de Gestion des Centres d'Enfouissement technique de la Wilaya d'Alger.

[60] **.A.I. Vogel, J. Mendham, J. Toullec, M. Mottet,** Analyse chimique quantitative de Vogel,De Boeck, Bruxelles, 2006.

[61]. **UDES.** Bousmail , Unité de Développement des Equipements Solaires document

[62]. **Centre régional pour l'eau potable et l'assainissement à faible cout Centre collaborant** de l'OMS (janvier 2007) , contrôle et suivi de la qualité des eaux usees protocole de détermination des paramètres physico-chimique et bactériologique .

- [63]. **S. D. Wu, C. Li, S. M. Fang.** “Preparation and photocatalytic activity for methyl orange degradation of Fe doped ZnO powders,” *Journal of Synthetic Crystals*, vol. 39, pp. 444-448, 2010.
- [64].**Geneviève B., Caporalino-Djian C.,** 1994. Ethnobotanique à Vanuatu et substances naturelles nématocides. Rapport final du programme: substances naturelles nématocides. ORSTOM. Nouméa.
- [65] **Najla Mohamed Abu Shaalaa, Syaizwan Zahmir Zulkiflia,\* , Ahmad Ismaila, Mohammed Noor Amal Azmaia, Ferdaus Mohamat-Yusuffb,c** 2015. Lethal concentration 50 (LC50) and effects of Diuron on morphology of brine shrimp *Artemia salina* (Branchiopoda: Anostraca) Nauplii. International Conference on Environmental Forensics 2015 (iENFORCE2015)
- [66] **S. Alahiane. \* , S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou.** Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>, publication 247 p
- [67].**G. H. Safari • M. Hoseini • M. Seyedsalehi •H. Kamani • J. Jaafari • A. H.** Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *Mahvi Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2015) 606p
- [68]**Zhao, H., Xu, S., Zhong, J., Bao, X.,** titre, *Catal. Today* 93-95 (2004) 857-861.
- [69]. **R Jain\* , S Sikarwar and S Goyal.** 2016 Semiconductor Sensitized Photodegradation of Antibiotic Tetracycline in Water using Heterogeneous Nanoparticles. *Journal of Scientific & Industrial Research* Vol. 75, 355\_358p
- [70] **Centre d'expertise en analyse environnementale du quebec.** Détermination de la toxicité létale CL50 48h *Daphnia magna*. MA. 500 – D.mag. 1.1, rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, publication **2011**, 18 p.
- [71]**Melle Halmi Sihem,** 2015. étude botanique et phytochimique : approche biologique et pharmacologique d'*Opuntia ficus indica*. Thèse de Doctorat en Sciences 71 p université des frères mentouri de Constanine.
- [72] **Nunes BS, Carvalho FD,** Guilhermino LM, Van Stappen G. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. *Environ Pollut* 2006 ; **144**:453-62.
- [73] **Centre d'expertise en analyse environnementale du quebec.** Détermination de la toxicité létale CL50 48h *Daphnia magna*. MA. 500 – D.mag. 1.1, rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, publication **2005**, 5 p.

## Annexe

Photos numériques montrants le matériel et les échantillons obtenu au cours de notre travail.



Changement de couleurs des échantillons après l'irradiation par une lampe UV-Visible (TC+CAL30%)



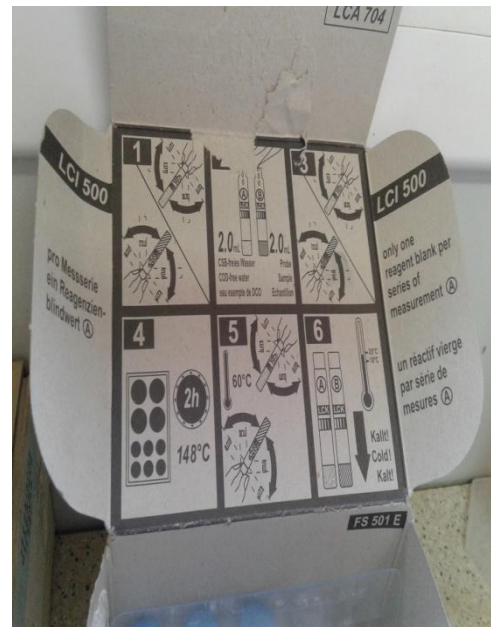
Spectrophotométrie UV-visible de marque JISCO série V.630



Echantillon de TC + TiO<sub>2</sub> avant centrifugées



Thermostat de marque HXILONG  
glass heater



Etapes à suivre pour mesurer la  
DCO



Luxi-mètre pour mesurer  
Lumière artificielle

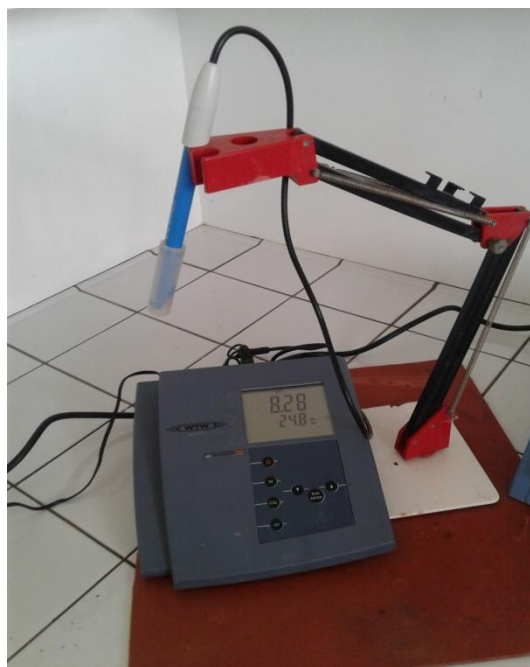


Multi-paramètre de marque WTW  
Multi 3401  
Utilisé pour la mesure de :  
La conductivité  
Salinité  
O<sub>2</sub>Dissous  
Température





Balance de la marque  
KERN ALS 220-4N



pH-mètre de marque WTW série  
inonab



Lampe UV de 24 W de capacité



Centrifugeuse série C3