



الديمقراطية الشعبية الجزائرية الجمهورية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجيلالي بونعامة خميس-مليانة
Université Djilali BOUNAAMA de Khemis-Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Technologie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés
Spécialité: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

*Modélisation et simulation de la photo-dégradation
d'un polluant organique en milieux aqueux*

Présenté par :

- Melle *Abada Ghania*
- Melle *Essaidi Amina*

Encadré par :

- **Dr Zouanti M.**

Devant le jury composé de :

- **Président : Mr Hachama K.**
- **Examinatrice : Mme Boudergua S.**

Année Universitaire 2022 –2023

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier, en premier lieu, Allah que nous a donné la patience, la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

On tient aussi à remercier Mr. Zouanti Mustapha d'avoir nous encadrer tout au long de la réalisation de ce projet. Il a été toujours disponible, à l'écoute de nos nombreuses questions, et toujours intéressé par l'avancement de nos travaux.

Nous tenons également à exprimer notre connaissance aux membres de jury :

Monsieur Hachama kamel d'avoir honoré de présider le jury de la soutenance.

Mes remerciements vont également à Madame Boudergua, pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de génie des procédés pour toutes les connaissances que nous avons acquises grâce à eux.

A nos parents pour leur amour et leur soutien constant.

On tient à adresser nos profondes gratitude à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à réaliser ce modeste projet.

Dédicace

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique model de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

A mes frères et mes sœurs : Nawel, Saida avec leurs enfants et bien ma petite sœur Farah et bien sœur mais chères copines.

A mon promoteur Mr. Zouanti Mustapha.

Et à tous les membres de Ma famille.

A tous mes amis, tous mes professeurs.

A mon binôme Amina.

A toute la promotion 2023 (Master II).

Et à tout qui compulse ce modeste travail.

Ghania

Dédicace

Je dédie ce travail avec amour, respect, sincérité et fierté à :

Mon cher père, qu'Allah lui fasse miséricorde

A celui qui m'a appris à donner sans attendre. A celui dont je porte le nom avec fierté. J'espère qu'Allah aura pitié de vous et vous acceptera parmi les martyrs, et tes paroles resteront des étoiles qui me guideront aujourd'hui, demain et pour toujours.

A ma chère maman :

Merci énormément pour ton soutien plus que précieux. Merci pour ton grand cœur toutes vos qualités qui seraient trop longues à énumérer. Ma vie ne serait pas heureuse sans ta présence et ton amour. Je t'aime de tout mon cœur.

A mon frère Djamel et mes sœurs Rima, Nesrine et Manel avec leurs enfants, avec mes souhaits de bonheur, de santé et de succès.

A Mohamed.

A mon promoteur Mr. Zouanti Mustapha.

Et à tous les membres de Ma famille.

A tous mes amis, tous mes professeurs.

A mon binôme Ghania.

A toute la promotion 2023 (Master II). Et à tout qui compulse ce modeste travail.

Amina

الملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو نمذجة ومحاكاة التحلل الضوئي للمضاد الحيوي الكلوروتتراسيكلين في الوسط المائي باستخدام عمليات UVC فقط و UV/H_2O_2 في مفاعل مغلق مع إعادة التدوير. تم اختيار هذا المضاد الحيوي لوجوده في البيئة واستخداماته المتعددة. خلال هذه الدراسة، طورنا نموذجاً رياضياً يعتمد على آلية تفاعل تتضمن معظم عناصر الكيمائية المشاركة في عملية التحلل، ثم قمنا بحلها عددياً في برنامج COMSOL. يقدم النموذج الذي تم تطويره ارتباطاً جيداً بين البيانات المتوقعة والبيانات التجريبية مع R^2 أكبر من 0.99. يتنبأ النموذج بنجاح بتركيز الملوث و H_2O_2 بدلالة الوقت، بالإضافة إلى التغير في حموضة وسط التفاعل. بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد ثوابت السرعة (2.25×10^{-7} - 2.87×10^{-7} مول⁸ / 10^8 مول⁸ / 3.83×10^{-4} مول / أينشتاين) في هذه الدراسة.

كلمات مفتاحية: مضاد حيوي (كلوروتتراسيكلين)، نظام $UV-C / H_2O_2$ ، الأشعة فوق البنفسجية، نمذجة، محاكاة، تدهور ضوئي.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est la modélisation et la simulation de la photo-dégradation de l'antibiotique chlorotétracycline en milieux aqueux avec les procédés UVC seule et UVC/ H_2O_2 dans un réacteur fermé à recirculation. Cet antibiotique est choisi on raison de sa présence dans l'environnement et de ses nombreuses utilisations. Au cours de cette étude, nous avons développé un modèle mathématique basé sur un mécanisme réactionnel qui comporte la plupart des espèces chimiques qui interviennent dans le processus de dégradation, ensuite nous l'avons résolue numériquement dans le software COMSOL. Le modèle développé présente une bonne corrélation entre les données prédites et les données expérimentales avec des R^2 supérieurs à 0.99. Le modèle prédit avec succès la concentration du polluant et de H_2O_2 en fonction du temps, ainsi que la variation de l'acidité du milieu réactionnel. Par ailleurs, les constantes cinétiques (2.25×10^{-7} - $2.87 \times 10^{-7} M^{-1} s^{-1}$), le rendement quantique ($3.83 \times 10^{-4} mol/Einstein$) ont été déterminés dans cette étude.

Mots clés : Antibiotique (Chlorotétracycline), Système UV-C/ H_2O_2 , irradiation UV, modélisation, simulation, photo-dégradation.

Abstract:

The main objective of this work is the modeling and simulation of the photo-degradation of the antibiotic chlortetracycline in aqueous environments using the UVC alone and UVC/ H_2O_2 processes in a closed recirculation reactor. This antibiotic was chosen due to its presence in environment and numerous uses. During this study, we developed a mathematical model based on a reaction mechanism that includes most of the chemical species involved in the degradation process. We then numerically solved it using COMSOL software. The developed model shows a good correlation between the predicted and experimental data, with R^2 values exceeding 0.99. The model successfully predicts the pollutant and H_2O_2 concentrations over time, as well as the variation in the acidity of the reaction medium. Additionally, the kinetic constants (2.25×10^{-7} - $2.87 \times 10^{-7} M^{-1} s^{-1}$) and quantum yield ($3.83 \times 10^{-4} mol/Einstein$) were determined in this study.

Keywords: Antibiotic (Chlortetracycline), UV-C/H₂O₂ system, UV irradiation, modeling, simulation, photo-degradation.

Liste Des Figures

Chapitre I

Figure I.1 Sources et transfert des antibiotiques dans l'environnement.	6
Figure I.2 Schéma présente la structure de chlorotétracycline.....	7
Figure I.3 Différents POA générant HO• utilisés dans le traitement des effluents liquides d'antibiotiques.....	13
Figure I.4 Caractéristiques du radical •OH	16.

CHAPITRE II

Figure II.1 Schéma représente le réacteur batch photochimique a recirculation.	23
Figure II.2 Schéma détaillé de photo-réacteur.	24
Figure II.3 Lumière UV dans le spectre électromagnétique.	25
Figure II.4 Cinétique de la dégradation de la CTC par UV-C seul avec Q = 8 l/min et pH = 4.3.....	32
Figure II.5 Organigramme des étapes de la simulation.....	37
Figure II.6 Effet de la concentration initiale de la CTC sur la dégradation par le système UV- C avec Q = 8 l/min et pH=4.3.	38
Figure II.7 Effet de la concentration du H ₂ O ₂ sur la dégradation de la CTC (20 mg/l) par le système UV-C/H ₂ O ₂ avec Q = 8 l/min et pH = 4.3.	40
Figure II.8 Effet de différentes concentrations de CTC sur la dégradation de la CTC en fonction du temps avec Q = 8 l/min et pH = 4.3.....	41
Figure II.9 Effet du pH sur la dégradation de la CTC par le système UV-C/H ₂ O ₂ avec CTC= 20 mg/L, H ₂ O ₂ = 60 mg/l et Q = 8 l/min.....	43
Figure II.10 profile de la concentration résiduelle de H ₂ O ₂	45
Figure II.11 Changement de la concentration de HO• en fonction du temps.....	47

ANNEXE

Figure A.1 : Interface COMSOL.	
Figure A.2: Le choix de 0D.	
Figure A.3 : La présentation de choix (réction engenering).	
Figure A.4 : La présentation choix de type de réacteur(Batch) et type de mélange (liquide).	
Figure A.5 : Les réactions de mécanisme réactionnel.	
Figure A.6 : Le tableau des constants.	
Figure A.7 : Optimisation des constants expérimentales.	

Liste Des Tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1	Classification des antibiotiques leur mode d'action.....	5
Tableau I.2	Propriétés physico-chimique de chlorotétracycline.	8
Tableau I.3	Propriétés physico-chimique de chlorotétracycline	14
Tableau I.4	Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\bullet\text{OH}$ avec des composés organiques.....	16
Tableau I.5	Comparaison du processus de mode de dosage discontinu et du processus de mode de dosage continu dans la dégradation et la minéralisation de la tétracycline.....	19
Tableau I.6	Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques.....	20
Tableau I.7	liste des composés organiques traités par le procédé UV/H ₂ O ₂	23

CHAPITRE II

Tableau II.1	: Mécanismes réactionnels de la dégradation de CTC en utilisant le procédé UV-C/H ₂ O ₂	29
Tableau II.2	constantes de vitesses et coefficients de déterminations à différentes concentration initiales de le CTC	32
Tableau II.3	Rendement quantique de la chlorotétracycline.....	33
Tableau II.4	Représentation de la signification des expressions.....	36
Tableau II.5	Différentes valeurs de la constant de vitesse « k » à différentes concentrations de H ₂ O ₂ et de CTC.....	44

Liste des abréviations

Lettres latines

a ₍₂₅₄₎	Coefficient d'absorption (cm ⁻¹).
C	Concentration de la CTC l'instant t (mg/l).
C ₀	Concentration initiale de la CTC (mg/l).
C _i	Concentration molaire de l'espèce i.
c	Vitesse de la lumière.
d	Densité (g/ml).
E _{0p}	Intensité du flux lumineux incident (Einstein cm ⁻² s ⁻¹).
f _i	Fraction d'absorption.
h	Constante Planck (6.626×10 ⁻³⁴ J. photon ⁻¹).
I	Intensité lumineuse transmise.
I ₀	Intensité lumineuse incidente.
K	Constant de vitesse.
K _{app}	Constante de vitesse apparente (min ⁻¹).
K _s	La lumière spécifique absorbée par La CTC (Einstein mol ⁻¹ s ⁻¹).
K _d	Constant de vitesse de pseudo de premier ordre de la chlorotétracycline (s ⁻¹).
K _j ^f	Constant de vitesse directe.
K _j ^r	Constant de vitesse inverse.
L	Longueur du trajet optique (cm).
P ₀	Puissance (W).
P _{ele}	Puissance électrique de la lumière.
Q	Débit de circulation (l/min).
R	Rendement de dégradation (%).
R _{UVi}	La vitesse volumétriques locale d'absorption d'énergie du composé i.
R _j	La vitesse pour une réaction j.
S	Substrat organique a dégradé.
T	Température (°C).
t	Tempe de dégradation exprime en minute.
V	Volume de la solution (ml).
v	Vitesse initiale de la dégradation.
V _r	Volume effectif du réacteur.

V_T	Volume total du système.
v_{ij}	coefficients stœchiométriques.
ν	Fréquence de la radiation.
z	Trajet optique (cm).

Lettres grecques

ε	Coefficient d'extinction molaire ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
λ	Longueur d'onde de la radiation (nm).
λ_{max}	Longueur d'onde maximale de la radiation (nm).
τ	Titre de pureté (%).
$\varepsilon_{(254)}$	Coefficient d'adsorption molaire à 254 nm ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
Φ_{254}	Rendement quantique (mol Einstein^{-1}).

Abréviation

OH \cdot	Radicaux hydroxyls.
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène.
CTC	Chlorotétracycline.
COT	Carbone organique totale.
pH	Potentiel d'hydrogène.
pKa	Constant d'acidité.
POA	Procédé d'oxydation avancée.
TC	Tétracycline.
UV	Ultraviolet.
UV-vis	Ultraviolet visible.
UV-C	Ultraviolet C.
VVLAE	Vitesse volumétrique locale d'absorption d'énergie.

Remerciements	I
Dédicaces	II
Résumé	III

Sommaire

Liste Des Figures	V
Liste Des Tableaux	VI
Les Abréviation	X
Introduction générale	1

Chapitre I

I. Pollution de l'eau	4
I.1. Source de pollution.....	4
I.1.1 L'industrie.....	4
I.1.2 Domestique	4
I.1.3 L'agriculture	4
I.1.4 Naturelle.....	4
I.2 Pollution par les antibiotiques	4
I.2.1 Définition d'un antibiotique.....	5
I.2.2 Classification des antibiotiques.....	5
I.2.3 Impact des antibiotiques sur l'environnement	5
I.3 Chlorotétracycline	6
I.3.1 Structure de chlorotétracycline	7
I.3.2 Propriétés physico-chimiques	7
I.3.3 Détection deChlorotétracycline dans l'environnement	8
I.3.4. Impact de Chlorotétracycline sur l'environnemen.....	8
I.3.5. Utilisation de Chlorotétracycline.....	9

I.3.5.1. Utilisation humaine.....	9
I.3.5.2. Utilisation vétérinaire.....	9
I.3.5.3. Utilisation en agriculture.....	10
I.3.5.4. Utilisation en aquaculture.....	10
I.3.6. Présence de chlorotétracycline dans l'environnement.....	11
I.3.6.1. Présence dans les sols et sédiments.....	11
I.3.6.2. Présence dans les eaux superficielles.....	11
I.3.6.3. Présence dans les eaux souterraines.....	11
I.3.6.4. Présence dans le biota.....	12
I.4. Dégradation des antibiotiques par les procédés d'oxydation avancée.....	13
I.4.1. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	14
I.4.1.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....	15
I.4.1.1.1. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation).....	15
I.4.1.2. Transfert d'électrons (oxydoréduction).....	15
I.4.2. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés.....	17
I.4.2.1. Procédé électrochimique.....	17
I.4.2.2. Sonolyse.....	18
I.4.2.3. Radiolyse.....	18
I.4.2.4. Réaction de fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).....	18
I.4.2.5. Peroxonation H_2O_2/O_3	19
I.4.3. Procédés photochimiques d'oxydation avancés.....	20
I.4.3.1. Photolyse de l'eau (UV/ H_2O_2) et des substances chimiques.....	20
I.4.3.2. Photolyse de l'ozone (UV/ O_3).....	20

I.4.3.3. Procédé UV/H ₂ O ₂ /O ₃	21
I.4.3.5. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂).....	22
I.4.3.5.1. Les différents composés organiques éliminés par le procédé UV/ H ₂ O ₂	23
I.4.3.5.2. Avantage du système UV/H ₂ O ₂	24

Chapitre II

II. _____ Modélisation et simulation de la dégradation de chlorotétracycline par UV-C/H ₂ O ₂ ...	24
II.1 Modélisation du procédé UV-C/H ₂ O ₂	24
II.1.1 Photolyse directe (UV)	25
II.1.2 Vitesse de photolyse	27
II.1.3 Mécanisme réactionnel détaillé.....	28
II.1.4 Estimation des paramètres cinétiques et photochimiques.....	29
II.1.5 Détermination du rendement quantique.....	31
II.1.6 Calcul de la constante de vitesse (K _d ')	32
II.1.7 Modélisation mathématique du photo-réacteur.....	33
II.1.7.1 Bilan d'irradiation.....	33
II.1.7.2. Modélisation de la cinétique et bilan molaire.....	34
II.2 Simulation du procédé UV-C/H ₂ O ₂	37
II.2.1 Etapes de réalisation de la simulation sur COMSOL MULTIPHYSICS	37
II.3 Validation du modèle développé	38
II.4 Simulation de la photolyse directe(UV seule).....	40
II.4.1 Effet de la concentration initiale de la CTC sur la photo-dégradation.....	40
II.5 Simulation de la photo-dégradation par le système UVC/H ₂ O ₂	41
II.5.1 Effet de la concentration initiale de H ₂ O ₂ sur la dégradation	41
II.5.2 Effet de la concentration initiale de CTC sur la dégradation.....	42
II.5.3 Détermination des constantes absolues de dégradation de CTC avec les radicaux OH [*]	44

II.6	Variation de l'acidité en cours de dégradation.....	46
II.7	Concentration résiduelle de H ₂ O ₂	47
Conclusion général		48
Références bibliographiques		
Annexes		

introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Les matrices d'eau sont composées de l'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et l'eau souterraine telle que les nappes phréatiques [1].

La contamination et la pollution se rapportent toutes les deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale. Les polluants peuvent être également caractérisés par leur classes chimiques ou physiques, par leur utilisation, par leur sources industrielles, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effets sur la santé, par les lois qui contrôlent leur utilisations et par leur formes de présences des problème à l'échelle local, régional ou mondial [2].

Les tétracyclines (TCs) sont des anciens antibiotiques à large spectre efficaces pour traiter les infections causées par des souches de streptocoques à bacille Gram-négatif et Grampositif, expliquant leur large utilisation dans le traitement des maladies infectieuses chez les humains et les animaux [3,4].

La chlorotétracycline est l'antibiotique le plus couramment utilisé à des fins vétérinaires à travers le monde. La CTC a été le premier antibiotique de la famille des TCs découverte à la fin des années 1940 par Benjamin MingeDuggar [5].

En tant que polluants environnementaux émergents, les antibiotiques ont exercé une menace sérieuse pour la santé publique et la durabilité écologique [6] en raison de leur élimination difficile par les procédés conventionnels de traitement des eaux usées [7, 8]. Une exposition à long terme à une faible concentration d'antibiotiques dans l'environnement peut entraîner une perturbation endocrinienne et une résistance aux antibiotiques chez certains organismes [9,10]. Les antibiotiques tétracyclines, tels que la tétracycline (TTC), l'oxytétracycline (OTC) et la chlorotétracycline (CTC) sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique, l'élevage, l'agriculture et l'aquaculture [11]. En raison d'abus aveugles et d'une consommation excessive, de grandes quantités d'antibiotiques tétracyclines sont rejetées directement dans les écosystèmes naturels au cours des dernières décennies, entraînant une grave pollution de l'eau [12].

Introduction générale

Cependant, plusieurs études ont été consacrées pour ce domaine, du fait que, les expériences passées ont montré que les techniques conventionnelles de traitements des eaux sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût très élevé ou bien une source de pollution secondaire (Formation de boue). D'où la nécessité de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement de ce genre de polluants à savoir : les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques efficaces pour l'élimination des contaminants émergents et récalcitrants des eaux usées [13]. L'ensemble de ces procédés font appel à des entités fortement oxydantes : majoritairement des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) capable de minéraliser totalement ou partiellement la plupart des composés organiques et organométalliques présents dans l'eau [14].

L'objectif de notre travail est la modélisation et la simulation de la photo-dégradation de la chlorotétracycline en milieux aqueux en utilisant la photolyse directe (UV-C seule) et la photolyse indirecte (UV-C/ H_2O_2) dans un réacteur fermé à recirculation. Nous avons choisi le procédé UV-C/ H_2O_2 en raison de sa simplicité et efficacité pour l'élimination des polluants organiques. Nous avons opté pour le polluant chlorotétracycline à cause de sa production élevée et sa consommation excessive.

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est présenté en deux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous ferons une description des antibiotiques en générale, et la chlorotétracycline en particulier, en mettant en évidence leur propriétés et son impact sur l'homme et l'environnement ainsi que sa présence dans l'environnement et son utilisation. Une présentation de la réactivité des radicaux hydroxyles et leur mode d'action, les procédés d'oxydations avancées photochimique et non-photochimique.

Le deuxième chapitre présente la modélisation et la simulation de la dégradation de la chlorotétracycline. Nous focalisons en premier lieu sur la description de la dégradation de la CTC par les procédés UV-C seule et UV-C/ H_2O_2 en utilisant un photo-réacteur fermé à recirculation. Au début nous avons proposé un mécanisme réactionnel, après nous avons développé un modèle mathématique qui représente la variation de la concentration des espèces de la plupart des réactions qui interviennent dans le processus de dégradation. La résolution numérique du modèle ainsi que la détermination des constantes cinétiques sont

Introduction générale

estimées en utilisant un algorithme intégré dans le software COMSOL. En deuxième lieu, nous validons le modèle développé, ensuite on réalise les différentes simulations.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification défavorable ou nocive des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau, ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore [15].

I.1. Source de pollution

La pollution de l'eau a des origines diverses parmi les quelle son cite :

I.1.1. L'industrie

Les matières organiques azotées ou phosphorées constituent une des sources importantes de pollution de l'eau. Cette eau contient essentiellement des produits toxiques tels les solvants, les métaux lourds, les micropolluants organiques et les hydrocarbures [15].

I.1.2. Domestique

Elle provient principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage huiles de vidange, matières fécales, etc.) [16].

I.1.3. L'agriculture

C'est une source de pollution des eaux car l'utilisation excessive des engrais et des pesticides finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. Elle est la cause essentielle de la diffusion de la pollution [17].

I.1.4. Naturelle

Cette pollution provient de l'accumulation des eaux de pluie dans les rues par les différents polluants : atmosphériques, poussières, détritiques, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules [18].

I.2. Pollution par les antibiotiques

Les produits pharmaceutiques, sous leur forme d'origine et sous forme de métabolites, sont généralement rejetés dans l'environnement à l'état de traces (de ng/l à µg/l) par les égouts classiques et les usines de traitement à partir des applications humaines et vétérinaires [18].

I.2.1. Définition d'un antibiotique

Le mot antibiotique provient de deux termes Grec anti : contre, et bios : la vie. Les antibiotiques sont des substances chimiques qui ont une action spécifique avec un pouvoir destructeur sur les micro-organismes. Ils sont dépourvus de toxicité pour les autres cellules, Un antibiotique est donc un médicament qui a pour effet de tuer des bactéries de façon ciblée. [19].

I.2.2. Classification des antibiotiques

Tableau I.1 : Classification des antibiotiques leur mode d'action [20].

Mode action	Classe d'antibiotiques	Exemple
Attaque de la paroi	β -lactamines	Pénicilline G
	Glycopeptides	Vancomycine
Attaque de la membrane	Polymixines	Polymixine B
Attaque de synthèse des acides nucléiques	Quinolones	Acide nalidixique
Attaque de métabolisme de l'acide folique	Sulfamides	Sulfadiazine
Interférences avec la synthèse des protéines	Aminoglycosides	Néomycine
	Tetracyclines	Chlorotétracycline
	Oxazolidinones	Linezolid
	Macrolides	Erythromycine
	Phénicolés	Chloramphénicol

I.2.3. Impact des antibiotiques sur l'environnement

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations aux quelles ils sont détectés [21]. L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales conduits à la bioaccumulation et la persistance. La polarité élevée et le non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaison dans ces matrices [22]. Les propriétés

physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales [23].

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telle que la pénicilline G ou la méticilline entraîne des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphro-toxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de taches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie [23]. De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies, et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [24].

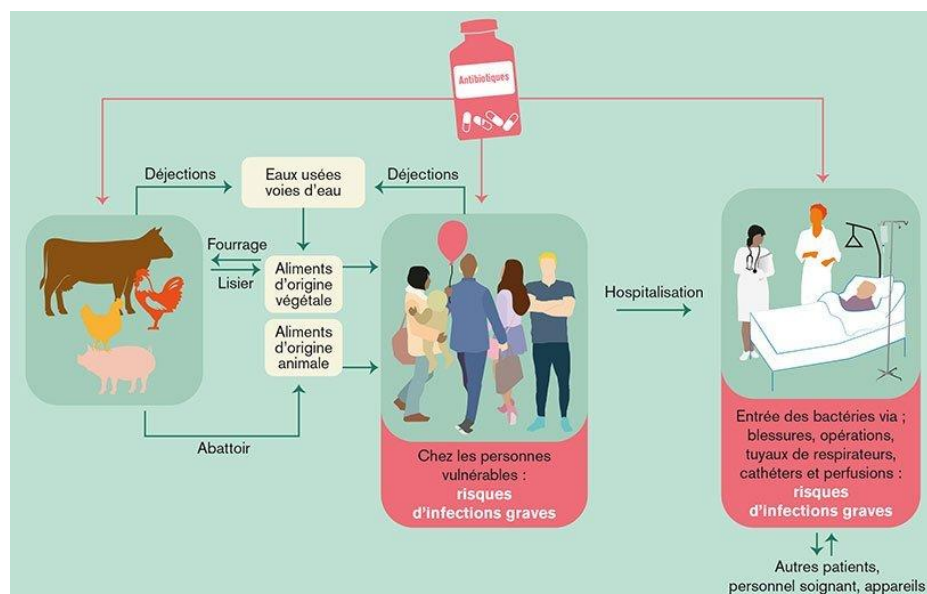


Figure I.1 : Sources et transfert des antibiotiques dans l'environnement.

I.3. Chlorotétracycline

Est un antibiotique appartenant au groupe des tétracyclines. Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques, incorporés dans la bactérie via un transport actif et dont l'activité repose sur une inhibition de la synthèse protéique des bactéries. Les tétracyclines se

fixent à la sous-unité 30S du ribosome bactérien et bloquent-la synthèse des protéines en empêchant la fixation de l' aminoacyl-tarn au site accepteur [25].

I.3.1. Structure de chlorotétracycline

La structure moléculaire de la chlorotétracycline (CTC) est constituée de quatre anneaux à six membres en alternance de double liaison (Figure 3). La formule moléculaire de la CTC est $C_{22}H_{23}ClN_2O_8$. Elle a un poids moléculaire de 478,89 g/mol.

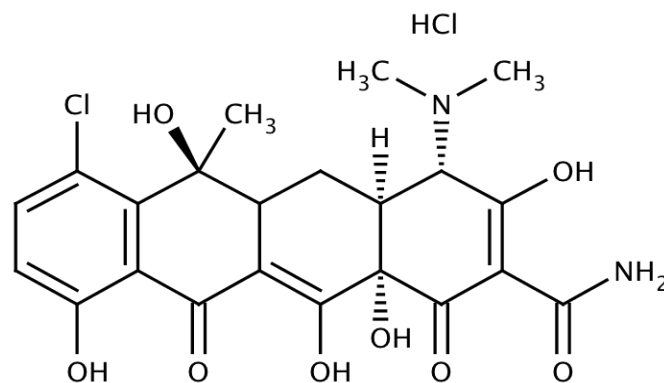


Figure I.2 : schéma présente la structure de chlorotétracycline [25].

I. 3.2. Propriétés physico-chimiques

- La chlorotétracycline est caractérisée par trois pKa : 3.3, 7.4 et 9.3 à 25°C. Les molécules sont hydrosolubles et non volatiles. La faible solubilité diminue les risques de bioaccumulation dans les organismes. Chimiquement, la chlorotétracycline peut rester stable dans les milieux acides, mais instable dans les milieux alcalins, elle forme aussi des sels dans les deux conditions ioniques. D'autre part, elle a une certaine stabilité à travers une large gamme de températures. Le maximum d'adsorption dans le sol se trouve à un pH de 4,3. Elle diminue fortement à des pH au-dessus de 7. Il a d'ailleurs été observé que l'adsorption de l'oxydation de Chlorotétracycline sur les solides de rivière était plus faible à pH 8,3 qu'à pH 6,1 [26, 28].

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique de chlorotétracycline [29].

Formule moléculaire	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈ HCl
Poids moléculaire	515.34 Da
Densité	1.7 ± 0.1 g/cm ³ à 25 °C
Point de fusion	210-215 °C
Point d'ébullition	821.1 ± 65.0 °C à 760 mmHg
Pression de vapeur	0.0 ± 3.1 mmHg à 25 °C
pKa*	3.33 ± 0.30 7.55 ± 0.02 9.33 ± 0.30
Stockage	-20 °C
Apparence	solide cristallin jaune

I.3.3. Détection de Chlorotétracycline dans l'environnement

Une fois que les contaminants émergents entrent dans l'environnement, ils ne peuvent pas disparaître ou être détruits, mais ils sont transformés en différentes formes qui peuvent être toxiques ou non toxiques pour l'environnement. Le sort de ces contaminants émergents dépend des propriétés physicochimiques du composé et des conditions de l'environnement dans lequel ils existent. Les études ont montré un large éventail de niveaux de détection de la CTC dans les eaux usées municipales (0,005-62 µg/L) et les boues d'épuration (15 µg/kg - 33 mg/kg) [30].

I.3.4. Impact de Chlorotétracycline sur l'environnement

Les antibiotiques tétracyclines, tels que la tétracycline (TC), la chlorotétracycline (CTC), la doxycycline (DC) et l'oxytétracycline (OTC), sont des agents antimicrobiens à large spectre largement utilisés dans thérapie humaine, élevage et aquaculture[31]. La mauvaise utilisation et la mauvaise dégradation des antibiotiques tétracyclines ont causé une grande pollution de l'environnement et constituaient une grande menace pour la santé humaine. Par conséquent, il est impératif de développer des technologies de traitement efficaces et rentables pour éliminer ces polluants de l'environnement.

I.3.5. Utilisation de Chlorotétracycline

La chlorotétracycline peut être utilisée dans les quatre domaines suivants :

- Utilisation Humaine.
- Utilisation vétérinaire.
- Utilisation agriculture.
- Utilisation aquaculture

I.3.5.1. Utilisation humaine

Une antibiothérapie par voie locale est recommandée dans le traitement des formes peu sévères d'impétigo et pour contribuer à la guérison des infections staphylococciques récidivantes. La chlorotétracycline peut être utilisée dans les narines et sur les autres gîtes cutanéomuqueux dans l'éradication du portage de staphylococcies aureus et dans le traitement des formes peu sévères d'impétigo et de dermatoses impétigineuses [32].

I.3.5.2. Utilisation vétérinaire

La principale utilisation agricole de la substance concerne l'élevage intensif de volailles et de porcs, ainsi que la production de viande bovine et porcine, à la fois comme agent thérapeutique et prophylactique. La chlorotétracycline est généralement administrée mélangée à l'alimentation à des doses de 10 à 500 g/tonne pour les volailles, les ovins et les porcs ou entre 2 et 10 mg/kg par jour pour les veaux, les bovins et les ovins. Des doses plus faibles sont généralement prophylactiques alors que des doses plus élevées sont utilisées à des fins thérapeutiques. La chlorotétracycline est également utilisée en association avec d'autres médicaments tels que l'amprolium, le clopidol, le décoquinat, l'éthopahate, l'hygromycine B, le monensin, la pénicilline, la robénidine, la roxarsone, le sulfaméthiazole et le malène [33].

- **Poulets et dindes**

Promouvoir la croissance et améliorer l'efficacité alimentaire, la prévention et le traitement des maladies respiratoires chroniques : protection contre et traitement de l'infection par des organismes sensibles à la chlorotétracycline contrôle de la sinovite, prévention et contrôle de la coccidiose : traitement du peigne bleu, de l'entérite et de la sinusite infectieuses, de la gale de boue et de l'hexamitiase.

- **Bétail**

Promouvoir la croissance et améliorer l'efficacité alimentaire prévention du piétin réduction de la diarrhée bactérienne et de la bactérie pneumonie, prévention de l'anaplasmosse, réduction des pertes dues aux infections respiratoires.

- **Mouton**

Promouvoir la croissance et améliorer l'efficacité alimentaire, aider à réduire les pertes dues à l'entérotoxémie et vibronicavortement. pertes dues à l'entérotoxémie et vibronic avortement.

- **Les chevaux**

Promouvoir la croissance et améliorer l'efficacité alimentaire.

I.3.5.3.Utilisation en agriculture

Les antibiotiques sont largement utilisés en production asiatique de bétail et de volaille pour la promotion de la croissance, la prophylaxie et le traitement des maladies. Il y a une préoccupation répandue que cette pratique favorise la résistance aux antibiotiques utilisés en médecine humaine, un défi de santé publique crucial. Beaucoup les antibiotiques ne sont pas métabolisés et excrétés en grande partie inchangés. Par conséquent, les résidus d'antibiotiques sont détectés dans les eaux adjacentes aux zones d'élevage, dans les sols traités avec les déjections animales, et maintenant très largement dans l'environnement c'est on ne sait pas si les concentrations d'antibiotiques libérés par l'élevage sont suffisantes pour favoriser la résistance des bactéries environnementales, mais compte tenu de l'augmentation apparente de l'abondance de gènes de résistance aux antibiotiques détectés dans le sol. Sols fertilisés avec le fumier d'animaux médicamenteux et l'eau soumise au ruissellement agricole sont enrichis en gènes codant pour la résistance à des antibiotiques Un réservoir de gènes de résistance aux antibiotiques dans l'environnement agrandie par la contamination par des déchets agricoles peut représenter une menace accrue pour la santé humaine [34].

I.3.5.4.Utilisation en aquaculture

Avec l'utilisation généralisée des antibiotiques pour le contrôle des maladies et la croissance de la médecine vétérinaire et de l'aquaculture, le lâcher antibiotiques dans l'environnement est devenu un problème majeur problèmes de santé nécessitant une action urgente. Selon le monde estimations, l'utilisation annuelle d'antibiotiques dans le monde se situe entre 100 000 et 200 000 tonnes. La chlorotétracycline (CTC), oxytétracycline (OTC) et la tétracycline (TC) font partie des antibiotiques les plus couramment utilisés. À l'heure

actuelle, une variété d'antibiotiques et leurs métabolites ont été détectés dans l'eau de mer. Ces découvertes ont soulevé des inquiétudes quant au niveau élevé teneur en antibiotiques de l'eau de mer et les effets possibles sur la santé humaine causée par le transfert et la propagation d'antibiotiques gènes de résistance chez les micro-organismes. Cependant, il existé peu d'études sur l'application pratique des antibiotiques dans les eaux usées de l'aquaculture, entravant le développement de mesures efficaces pour éliminer les antibiotiques de l'eau contaminée [35].

I.3.6. Présence de chlorotétracycline dans l'environnement

I.3.6.1. Présence dans les sols et sédiments

(Hamscher, Gerd, et al) ont fait une étude sur 3 ans a révélé la persistance des tétracyclines dans le sol pendant au moins 2 ans sur des champs amendés tous les ans par du fumier de porc traités aux antibiotiques. Par contre, aucune infiltration de tétracycline n'a pu être mise en évidence dans les eaux souterraines. Un sol sableux, exposé à des introductions répétées de lisiers présente des teneurs de tétracycline et de chlorotétracycline jusqu'à une profondeur de 30 cm. Les teneurs les plus élevées ont été mesurées entre 10 et 20 cm pour la tétracycline (198 µg/kg) et entre 20 et 30 cm pour la chlorotétracycline (7,3 µg/kg) [36].

I.3.6.2. Présence dans les eaux superficielles

Quelques études, encore peu fréquentes, montrent des mesures en substances vétérinaires effectuées dans les eaux de surface de concentration maximale 0.69 ug/L [37].

I.3.6.3. Présence dans les eaux souterraines

Des échantillons ont été prélevés dans des eaux souterraines peu profondes (<8 m) à proximité d'infrastructures agricoles. Moins de 5 % des échantillons contenaient de la tétracycline, bien que ces puits puissent avoir été affectés par des produits de diffusion (niveaux élevés de chlorure, d'ammoniac et de potassium). Certains produits de dégradation de la tétracycline ont été mesurés sur les puits même en l'absence du composé parent. Dans tous les cas positifs, les taux d'antibiotiques étaient inférieurs à 0,5 µg/L [38].

I.3.6.4. Présence dans le biota

Le transfert vers le milieu végétal est encore très faiblement étudié mais les premiers résultats soulèvent un fort questionnement. En effet, des tests sur le transfert sol/ plante (oignons, maïs) des antibiotiques (tylosine, chlorotétracycline, sulfaméthazine) introduits dans les sols amendés par des lisiers ont été menés. Aucun transfert pour la tylosine n'a été observé mais le transfert de la chlorotétracycline et de la sulfaméthazine, à faible concentrations (entre 2 et 17 µg/kg. Poids frais) apparaît est proportionnel à la quantité présente dans les sols [39].

I.4. Dégradation des antibiotiques par les procédés d'oxydation avancée

Les usines de traitement des eaux usées contenant des antibiotiques résiduels sont pour la plupart des composés récalcitrants non règlementés et sont difficiles à oxyder et à biodégrader par des traitements biologiques conventionnels et traditionnels. En outre, malgré une élimination de 95%, il existe une possibilité de formation de sous-produits qui peut être plus toxique que l'antibiotique d'origine. Les POA sont les processus d'oxydation impliquant la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ou sulfates puissants pour dégrader les polluants organiques récalcitrants ou les transformer en composés plus biodégradables comme la présenté le [40] figure I.3:

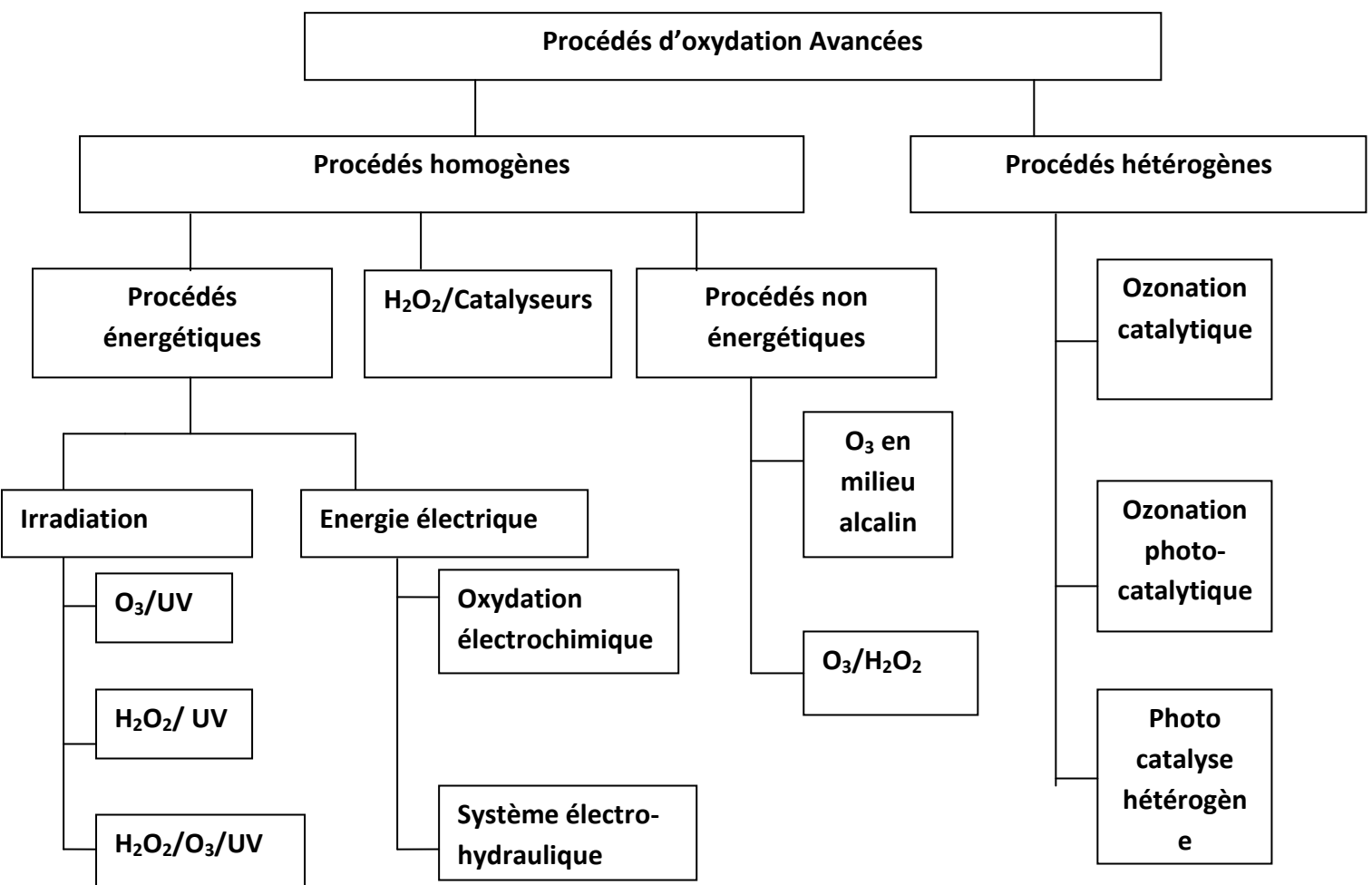


Figure I.3 : différents POA générant $\text{HO}\cdot$ utilisés dans le traitement des effluents liquides d'antibiotiques [41].

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) est une alternative récente pour éliminer les polluants persistants par différentes méthodes de traitement. Ces procédés ont montré une haute performance dans le traitement de polluants organiques toxiques et non biodégradables

Ils sont basés sur la production in situ des espèces radicalaires hautement oxydantes et à température ambiante, ces espèces sont dotées d'un pouvoir oxydant très fort. Les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques sont les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 eV (par rapport à l'électrode normale à hydrogène) ils sont capables d'oxyder tous les composés organiques jusqu'à l'étape finale de l'oxydation qui est la minéralisation en CO_2 et H_2O [42] Les procédés d'oxydation avancée peuvent être répartis en deux classes (Tableaux I.3): photochimiques et non photochimiques.

Tableau I.3: différentes POA [43].

POA photochimiques	POA non photochimiques
Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photolyse de O_3 (O_3/UV)	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photo peroxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	Sonochimie
Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	Radiolyse
Photo catalyse hétérogène	Oxydation électrochimique

I.4.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus forts parmi les radicaux oxygénés ($F = 2.8 \text{ V/ESH}$ en milieu acide et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). En milieu alcalin fort, il existe sous sa forme conjuguée, le radical anion O^- ($\text{pK}_a = 11,9$, voir Réaction I-1), réagissant plus lentement par attaque nucléophile. En milieu acide, les radicaux hydroxyles réagissent par attaque électrophile. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm . Ce sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [44].



Les radicaux « $\cdot\text{OH}$ sont susceptibles de d'agir sur les composés organiques) [45].

I.4.1.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

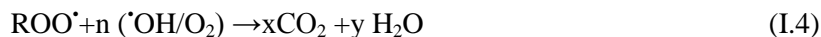
Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux « $\cdot\text{OH}$ qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsable de l'oxydation des composés organiques. Ils réagissent suivant trois possibles mécanismes d'action :

I.4.1.1.1. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

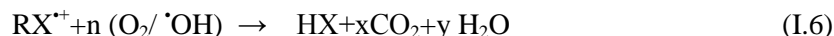
Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abattions d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H5 (équation I.2) [44] :



Le radical $\text{R}\cdot$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $\text{ROO}\cdot$ (équation I.3), initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (équation I.4) :

**I.4.1.1.2. Transfert d'électrons (oxydoréduction)**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule (équation I.5). Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ (équation I.6).



Les procédés d'oxydation avancée (POA) reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$, à température et pression ambiantes. Il s'agit d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu

oxygéné de composés organiques. Le radical hydroxyle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres oxydants en particulier par son sélectivité (figure 4) [46].

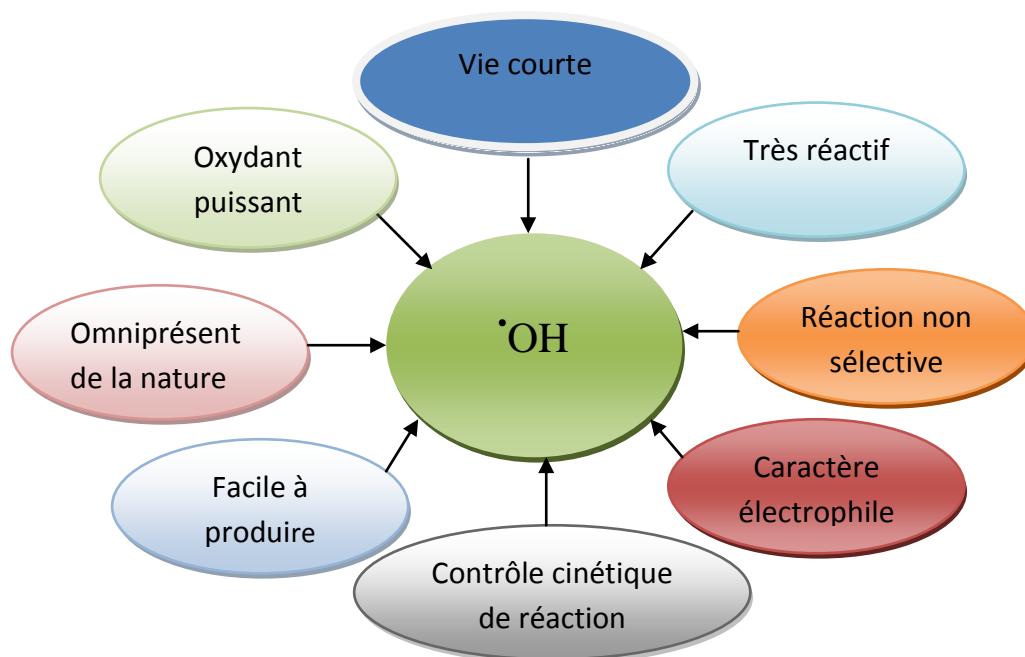


Figure I.4 : Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$ [47].

Les radicaux hydroxyles est très rapide pour dégrader les composés organiques, alors le tableau I.4 présente les valeurs de constantes de vitesse de réactions des $\cdot\text{OH}$ avec quelques composés organiques.

Tableau I.4 : Quelques valeurs des constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés organiques [48].

Composé	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	Références
2,4,6-Trinitrotoluène	2.06×10 ¹⁰	[49]
Benzène	7.9×10 ⁹	[50]
Toluène	5.1×10 ⁹	[50]
Phénol	6.6×10 ⁹	[50]
2-Méthyle-phénol	1.1×10 ¹⁰	[50]
4-Méthyle-phénol	1.2×10 ¹⁰	[50]
4-Nitro-phénol	3.8×10 ⁹	[50]
N-Phenylhydroxylamine	1.5×10 ¹⁰	[50]
Aniline	15×10 ⁹	[50]
Anhydride Phtalique	9.1×10 ⁸	[51]
Azo-benzene	2.0×10 ¹⁰	[50]
Atrazine	2.4×10 ⁹	[52]
Acide oxalique	0.14×10 ⁷	[53]
Acide formique	8.2×10 ⁷	[53]
Acide acétique	2.8×10 ⁷	[53]
Acide glyoxylique	2.3×10 ⁷	[53]

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation.

I.4.2. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés

I.4.2.1. Procédé électrochimique

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont montré leur capacité à éliminer efficacement les polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physicochimiques [54-57]. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques, introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de 10 M) (équation I.7). Une fois les réactifs produits in situ, la réaction classique de Fenton aura lieu pour générer des radicaux ([•]OH) (équation I.8) [58].





Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [59].

Un taux de plus de 90% de dégradation de la tétracycline a été enregistré par Zhang et al. (2009) en utilisant T/Ru₂-IrO₂ comme électrode anodique à 47,6 mA/cm² de densité de courant. Le temps d'électrolyse, le pH et la concentration en Na₂SO₄, ont été fixés respectivement à 60 min, 3,9 et 0,1 mol/L [60].

Malgré cette dégradation importante des antibiotiques enregistrés à l'aide de la technologie électrochimique, l'application de ce procédé à grande échelle reste limitée. Le coût d'exploitation élevé dû à une forte consommation d'énergie reste le principal inconvénient qui limite l'application de ce procédé électrochimique [61].

I.4.2.2. Sonolyse

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ($f > 20$ kHz) [62] conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{HOO}\cdot$, etc.

Une concentration initiale de tétracycline de 50 mg L a été utilisée comme solution modèle, et la fréquence et la température de la sonolyse améliorée étaient respectivement de 20 kHz et 25 ° C. L'ajout de Fe^{2+} et $\cdot\text{OH}$, au cours de la sonolyse, a entraîné une meilleure performance par rapport à l'ajout d'autres produits chimiques, et les meilleures concentrations expérimentales étaient de 0,2 mmol L Fe^{2+} et 2 mmol $\text{HO}\cdot$. Ainsi, l'efficacité de dégradation de la tétracycline après 60 min de réaction atteint 91,3% suivie d'une efficacité de minéralisation de 45,8% [63].

I.4.2.3. Radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [64] en irradiant de l'eau pur par les rayonnements « c » de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. Des espèces $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, sont

produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter (équation I.9)[65]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.



I.7.2.4. Réaction de fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894 [66] quand il a remarqué qu'il est possible d'activer H_2O_2 avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss [66] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle ($\bullet OH$) généré par la décomposition catalytique de H_2O_2 en milieu acide.

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O ; catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type fenton ou Fenton like) (équation I.10) [67].



Tableau I.5: Comparaison du processus en mode de dosage discontinu et du processus en mode de dosage continu dans la dégradation et la minéralisation de la tétracycline [68].

Méthodes/Conditions	Dégradation de la tétracycline	Élimination du COT
Mode discontinu		
Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,2 mM/2 mM	91,3 %	28,0 %
Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,2 mM/3 mM	93,2 %	35,8 %
Mode continu		
Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,2 mM/2 mM	90,7 %	45,9 %
Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,2 mM/3 mM	90,0 %	40,0 %

I.4.2.5. Peroxonation H_2O_2/O_3

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical hydroxyle. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un

régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxydation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (équation I.11) [68]. Ce procédé est affecté par de nombreux paramètres tels que la température, le pH, les réactions consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant ainsi que la faible solubilité de O_3 [69].

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxydation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [70].



I.4.3.Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H_2O), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) (I.18-I.15) ou par l'excitation d'un semi-conducteur (I.17, I.18). Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle par les POA photochimiques sont présentées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques [71].

Procédés photochimiques	Réactions	Longueur d'onde	Equation
UV/ H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$	$\lambda < 300\text{nm}$	I.12
UV/ O_3	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot + \text{O}_2$	$\lambda < 310\text{nm}$	I.13
	$\text{O}_3 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{HOO}\cdot + \text{O}_2$		I.14
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOO}\cdot + \text{OH}\cdot$	$\lambda < 310\text{nm}$	I.15
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	$\lambda < 580\text{nm}$	I.16
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}\cdot$		I.17
UV/ TiO_2	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$	$\lambda < 390\text{nm}$	I.18
	$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}\cdot$		I.19

I.4.3.1. Photolyse de l'eau (UV/ H_2O) et des substances chimiques

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H (I.20)



En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide (Vaccum Ultraviolet (VUV) en anglais).

Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible, se prête donc à une large gamme de substances chimiques [72-74].

I.4.3.2. Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

Le procédé UV/O₃ est plus efficace que UV/H₂O₂ pour la génération des radicaux hydroxyles pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O₃ (3600 M⁻¹cm⁻¹) qui est largement supérieure à celui de H₂O₂ (18.6 M⁻¹cm⁻¹) [75]. Ainsi, une dose UV ou une concentration de H₂O₂ plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radical hydroxyle par UV/H₂O₂ que par UV/O₃. Ce couplage (UV/O₃) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides [76], les herbicides [77] et les colorants [78].

L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [79].



I.4.3.3. Procédé UV/H₂O₂/O₃

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H₂O₂/O₂ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₂. [80] ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés : photo-peroxone (UV/H₂O₂/O₂), photo-fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) photo-peroxydation (UV/H₂O₂) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H₂O₂/O₃.

I.4.3.4. Procédé de photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)

Le processus de Fenton et de photo-Fenton a démontré une dégradation de 60% et 80% de TC respectivement en 90 minutes [81], alors que l'oxydation Fenton hétérogène a éliminé 94% de dégradation en 60 minutes [82]. Le procédé de photo-Fenton n'est généralement pas adapté aux eaux usées avec une forte concentration de matière organique puisque la turbidité empêche la pénétration des rayons UV.

Bautiz et Nogurira (2007) [83] ont noté une dégradation de 100% de la tétracycline avec une irradiation de 0,14 3/cm² (irradiation de 1,5 min) en utilisant 3,0 mmol/L de H₂O₂ et 0,20 mmole/L de ferrioxalate. Le procédé Photo-Fenton est généralement inapplicable aux eaux usées à forte teneur en matières organiques telles que les eaux usées des hôpitaux et des usines de fabrication d'antibiotiques car la turbidité empêche la pénétration des rayonnements UV [84].

Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (f, système H₂O₂/UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer (équation I.24)



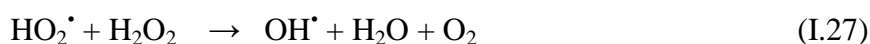
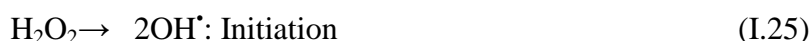
Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, Irradiation permet de régénérer plus facilement Fe²⁺ sans consommer du peroxyde d'hydrogène [85].

I.4.3.5. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ainsi, les eaux turbides contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus.

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, et du benzène [86], Ce procédé est utilisé aussi pour supprimer des esters phosphoriques de l'eau potable [87].

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure hémolytique de la liaison O-O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles (équation I.16) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (équations I.125, I.26, I.27, I.28, I.29, I.30) [88].



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique.

I.4.3.5.1. Les différents composés organiques éliminés par le procédé UV/ H_2O_2

La dégradation par ce procédé touche un large spectre de substances organiques, le tableau I.7 donne les principales familles.

Tableau I.7: liste des composés organiques traités par le procédé UV/ H_2O_2 [89].

--	--

Famille	Substance
Chloro-aliphatique	Dichloroéthane;trichloroéthane; tétrachloroéthane
Halogénure d'éthylène	Trichloroéthylène; perchloroéthylène; dibromoéthylène
Aromatiques	Benzène; toluène; xylène
Phénols	Phénol; nitrophénol; chloronitrobenzene (CNB)
Pesticides	Atrazine; malathion; chlordane
Alcools et cétones	Méthanol, butanol, méthylisobutyl cétone
Acides	Acide acétiques, acides formiques, acides propioniques

I.4.3.5.2. Avantages du système UV/H₂O₂

Citons quelques avantages de l'utilisation des rayonnements ultraviolets en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène [90] :

- La disponibilité sur le marché
- La stabilité technique et le stockage facile sur le site
- La stabilité infinie dans l'eau
- La génération de deux radicaux hydroxyles par molécule
- L'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ accélère la vitesse de dégradation, par la production des radicaux hydroxyles
- Le procédé UV/ H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse

A partir des études antérieures menées par certains chercheurs sur la dégradation de CTC par le procédé UV/H₂O₂ avec des différentes concentrations de CTC on cite :

- ✓ Lors de l'utilisation d'une concentration de 250 mg.l⁻¹ de CTC à une Longueur d'onde de 254nm au bout de 40min, un rendement de 65% est obtenu [91].
- ✓ Le rendement de dégradation de CTC avec une concentration de 25µg.l⁻¹ et une longueur d'onde de 245nm pendant 120 min était 98% [92].

- ✓ Le rendement de dégradation de CTC avec une concentration de 20mg.l⁻¹ et une longueur d'onde de 254nm pendant 120 min était 100% [93].

Chapitre II

Chapitre II

Modélisation et simulation de la dégradation de chlorotétracycline par UV-C/H₂O₂

Modélisation et simulation de la dégradation de chlorotétracycline par UV-C/H₂O₂

II. Modélisation et simulation de la dégradation de chlorotétracycline par UV-C/H₂O₂

II.1. Modélisation du procédé UV-C/H₂O₂

Pour modéliser le système de dégradation de CTC par le procédé UVC/H₂O₂, nous avons proposé un mécanisme réactionnel afin d'étudier son comportement. L'étude de la simulation se fait dans le software COMSOL MULTIPHYSICS. Notre objectif est de prédire le comportement de système de dégradation de chlorotétracycline par le procédé UV-C/H₂O₂ en milieu aqueux dans divers conditions et situations à savoir : la prédiction du rendement de dégradation, la variation de l'acidité et la concentration du peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'évolution de la concentration des différents radicaux présents dans la solution notamment les radicaux OH^{*} et la détermination des paramètres cinétiques (la constant K₁₅).

La dégradation a été faite dans un photo-réacteur tubulaire à recirculation comme présenté dans la figure II.1 et II.2. Les résultats expérimentaux utilisés dans cette étude sont effectués précédemment par Feddoul et al., [112].

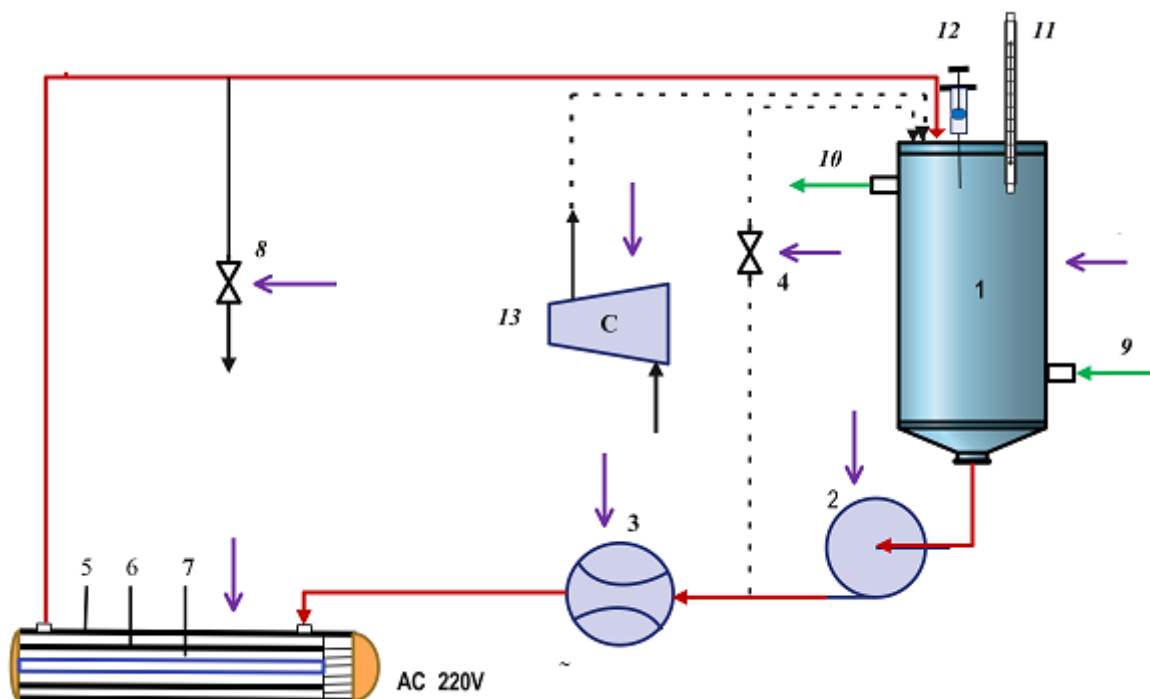


Figure II.1 : Schéma réactionnelle du photo-réacteur.

1 : Réservoir d'alimentation, 2 : Pompe centrifuge, 3 : Débitmètre, 4 : Vanne de by-pass, 5 : Photo réacteur, 6 : Gaine quartz, 7 : Lampe UVC, 8 : Vanne de vidange, 9 : Entrée d'eau

derefroidissement, 10 : Sortie d'eau de refroidissement, 11 : Thermomètre, 12 : Seringue pour échantillonnage, 13 : Compresseur d'air.

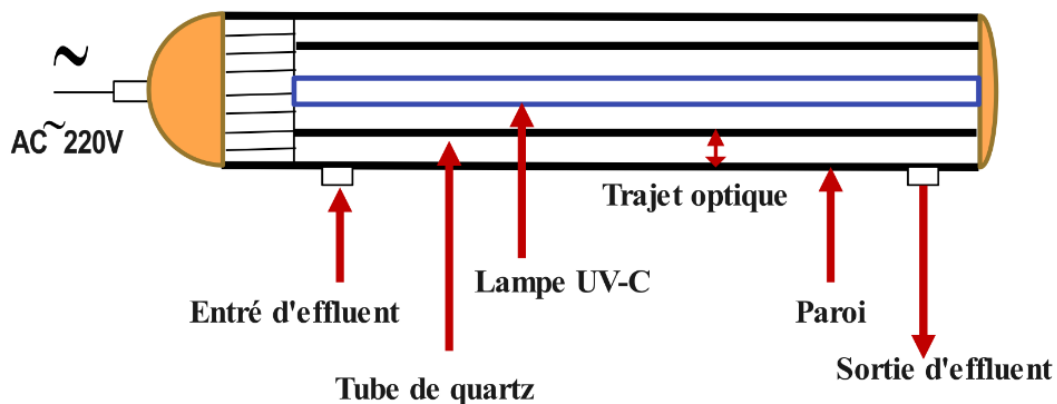


Figure II.2 :Schéma détaillé de photo-réacteur.

II.1.1. Photolyse directe (UV)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant[94]. Les rayons ultraviolets sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm donc dans le domaine délimité par les rayons X d'une part et les radiations visibles d'autre part. On distingue quatre domaines :

- UV très lointaines (100-200 nm) ; (Les rayons de longueur d'ondes < 185 nm, sont absorbés par la plupart des substances y compris l'air).
- UV-C (200-280 nm) ; (Fort pouvoir bactéricide)
- UV-B (280-315 nm) ; (Moyen pouvoir bactéricide) avec effet maximum à 253.7 nm)
- UV-A (315-400 nm) (figure II.3). (Faible pouvoir bactéricide) [95].

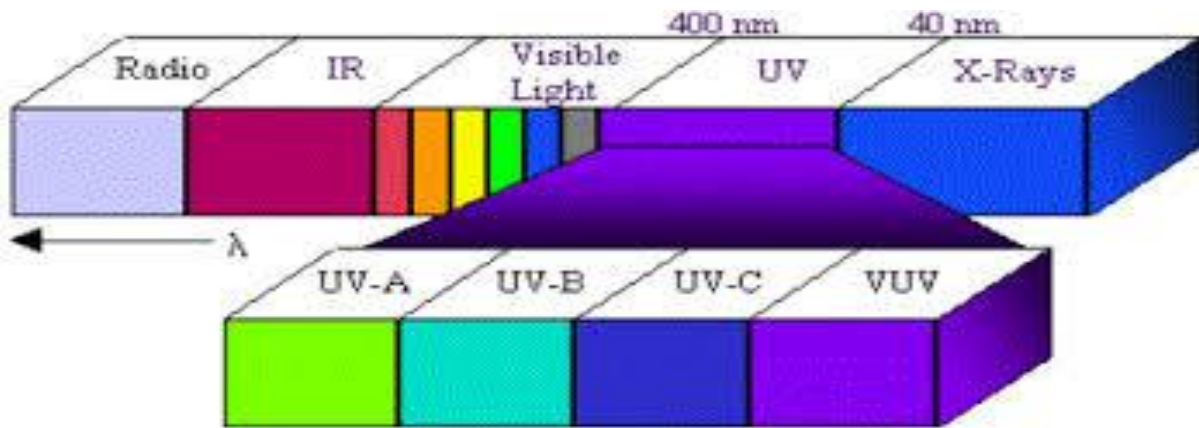


Figure II.3 : Lumière UV dans le spectre électromagnétique [95]

L'énergie portée par un photon ou quantum de radiation est donnée par la loi de Planck :

$$E_{\lambda} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{II.1}$$

E_{λ} : Energie d'un photon à une longueur λ d'onde (J photon⁻¹).

h : Constante Planck (6.626×10^{-34} J.sphoton⁻¹).

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹).

c : Vitesse de la lumière (2.998×10^8 m s⁻¹).

λ : Longueur d'onde (m).

L'énergie portée par une mole de photon est donc égale à :

$$E_n = N \frac{hc}{\lambda} \tag{II.2}$$

(1 Einstein = 1 mole de photons).

N : Nombre d'Avogadro ($N= 6.022 \times 10^{23}$).

Pour une longueur d'onde de 253.7 nm (raie d'émission des lampes UV-C à basse pression), cette énergie vaut 471.9 kJ Einstein⁻¹[96].

Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. II.3) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction II.4 et II.5).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [1].



La lumière UV a été utilisée dans la photo dégradation directe des contaminants dans des milieux aqueux où les composés cibles absorbent l'énergie sous forme de photons de lumière UV-C et subissent un processus d'oxydation. Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone [94].

II.1.2. Vitesse de photolyse

La vitesse de la photolyse est liée directement à l'absorption de la lumière par les composés présents dans le milieu réactionnel.

L'absorbance s'exprime donc selon la loi de Beer-Lambert par les équations :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_{tr}}{I_0}\right) \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = 10^{-A} \quad (\text{II.7})$$

Avec l'absorbance :

$$A = b \sum_{i=1}^N \varepsilon_i C_i \quad (\text{II.8})$$

L'absorbance A est un paramètre sans dimension qui mesure la quantité totale de la lumière absorbée par un composant i et dépend de la longueur du trajet optique b à l'intérieur du réacteur photochimique, du coefficient d'absorption molaire ε et de la concentration de l'espèce C_i . L'intensité lumineuse absorbée ne représente qu'une fraction de la différence entre les intensités lumineuses incidente et transmise. Par conséquent, l'intensité lumineuse absorbée I_a est donnée comme suit :

$$I_a = I_0 - I_{tr} \quad (\text{II.9})$$

Pour un composant chimique C_i , l'intensité de la lumière absorbée est exprimée par :

$$I_{ai} = f_i I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (\text{II. 10})$$

$$f_i = \frac{\varepsilon_i C_i}{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i C_i} \quad (\text{II. 11})$$

Selon la loi fondamentale de la photochimie qui postule que seule la lumière absorbée par une molécule peut être efficace pour produire des variations dans cette molécule particulière, le rendement quantique Φ_i est défini comme suit :

$$\Phi_i = \frac{\text{nombre de molécule décomposées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Afin de modéliser les photorécepteurs et d'estimer la vitesse d'absorption d'énergie locale (VVLAE), le bilan d'irradiation doit être combiné avec d'autres équations. La vitesse de dégradation par photolyse directe est proportionnelle à la VVLAE. Représente une relation entre la variation de la concentration en polluant dans le temps et l'intensité de la lumière absorbée [97] comme la suit :

$$\Phi_i = \frac{-\frac{dC_i}{dt}}{I_{ai}} = \frac{R_{UVi}}{I_{ai}} \quad (\text{II. 12})$$

La vitesse de radiation est proportionnelle à l'énergie absorbée et à la quantité de photons absorbés par unité de temps et par unité de volume. Par conséquent, la vitesse volumétrique locale d'absorption d'énergie du composant i est exprimée par [98] :

$$R_{UVi} = \Phi_i f_i I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (\text{II. 13})$$

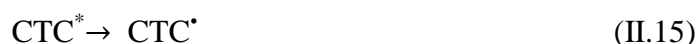
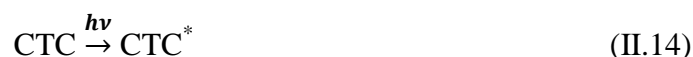
Cette équation de la vitesse est fondamentale pour modéliser les réacteurs photochimiques, comme indiqué précédemment.

II.1.3. Mécanisme réactionnel détaillé

La dégradation de la molécule de CTC se déroule en quatre étapes réactionnelles distinctes. Tout d'abord, sous l'effet d'un rayonnement UV d'une longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm, le peroxyde d'hydrogène se photolyse, générant des radicaux hydroxyles, comme le montre la réaction R1 du tableau II.1. Ces radicaux hydroxyles sont des oxydants puissants, hautement réactifs et non sélectifs envers la matière organique.

Parallèlement, l'énergie élevée des rayons UVC peut également exciter les molécules de CTC, les amenant à un état excité (CTC*), comme illustré dans la réaction (II.14). Dans cet état excité, la CTC peut subir une rupture homolytique de ses liaisons, formant ainsi des espèces radicalaires, comme indiqué dans la réaction (II.15). Ces espèces radicalaires s'engagent ensuite dans une série de réactions d'oxydation, conduisant finalement à la minéralisation, comme le présente la réaction R2.

Les mécanismes de réaction et les constantes de vitesse associées au peroxyde d'hydrogène sont résumés dans le tableau II.1. Ces constantes de vitesse reposent sur des réactions chimiques largement postulées et utilisées dans les procédés d'oxydation avancée, englobant les réactions R1 et R3 à R14.



En se basant sur les mécanismes réactionnels établis dans le tableau II.1, ainsi que sur les bilans d'irradiation et molaire des espèces chimiques impliquées dans la dégradation de CTC, un modèle mathématique a été développé en prenant en compte les hypothèses suivantes :

- Le modèle repose sur un système fermé parfaitement agité, avec des conditions constantes de température et de volume, en appliquant un bilan molaire.
- La photolyse et les radicaux hydroxyles sont les principaux éléments responsables de la dégradation de l'antibiotique par rapport aux autres radicaux, dont l'effet est mineur.
- Les radiations UV sont uniquement absorbées par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'antibiotique.
- Le pH de la solution varie pendant les réactions de dégradation.
- La réaction des composés intermédiaires avec les radicaux libres $\bullet\text{OH}$ n'est pas considérée dans le modèle cinétique.

La constante de vitesse absolue (k_{15}) de la réaction de CTC avec les radicaux hydroxyles, telle qu'indiquée dans la réaction R15, a été déterminée à l'aide d'une estimation paramétrique. Le modèle mathématique a été résolu en utilisant le logiciel COMSOL, qui calcule la solution numérique d'un ensemble d'équations différentielles ordinaires (EDO).

Tableau II.1 : Mécanismes réactionnels de la dégradation de CTC en utilisant le procédé

UV-C/H₂O₂

N°	Réactions	Constant de vitesse	Références
R1	$H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{\phi_{H_2O_2}} 2 \cdot OH$	$\phi_{H_2O_2} = 0.5 \text{ molE}^{-1*}$	[99]
R2	$CTC + h\nu \xrightarrow{\phi_{CTC}} \text{Produits} \rightarrow CO_2 + H_2O$	ϕ_{CTC} = nous avons étudié	nous avons étudié
R3	$H_2O_2 + \cdot OH \xrightarrow{k3} HO_2\cdot + H_2O$	$K_3 = 2.7 \times 10^7 \text{ l/mol/s}$	[100]
R4	$H_2O_2 + HO_2\cdot \xrightarrow{k4} \cdot OH + H_2O + O_2$	$K_4 = 3 \text{ l/mol/s}$	[95]
R5	$H_2O_2 + O_2\cdot \xrightarrow{k5} \cdot OH + O_2 + OH\cdot$	$K_5 = 0.13 \text{ l/mol/s}$	[96]
R6	$H_2O_2 \xrightarrow{k6} HO_2\cdot + H^+$	$K_6 = 0.0356 \text{ l/s}$	[101]
R7	$O_2\cdot + H^+ \xrightarrow{k7} HO_2\cdot$	$K_7 = 1 \times 10^5 \text{ l/mol/s}$	[102]
R8	$HO_2\cdot \xrightarrow{k8} O_2\cdot + H^+$	$K_8 = 1.58 \times 10^5 \text{ l/mol/s}$	[103]
R9	$2 \cdot OH \xrightarrow{k9} H_2O_2$	$K_9 = 5.5 \times 10^9 \text{ l/mol/s}$	[104]
R10	$2 HO_2\cdot \xrightarrow{k10} H_2O_2 + O_2$	$K_{10} = 8.3 \times 10^5 \text{ l/mol/s}$	[105]
R11	$\cdot OH + HO_2\cdot \xrightarrow{k11} O_2 + H_2O$	$K_{11} = 6.6 \times 10^9 \text{ l/mol/s}$	[106]
R12	$\cdot OH + O_2\cdot \xrightarrow{k12} O_2 + OH\cdot$	$K_{12} = 8 \times 10^9 \text{ l/mol/s}$	[104]
R13	$HO_2\cdot + H^+ \xrightarrow{k13} H_2O_2$	$K_{13} = 2 \times 10 \text{ l/mol/s}$	[95]
R14	$HO_2\cdot + O_2\cdot \xrightarrow{k14} HO_2\cdot + O_2$	$K_{14} = 9.7 \times 10^7 \text{ l/mol/s}$	[105]
R15	$CTC + \cdot OH \xrightarrow{k15} \text{Produits} \rightarrow CO_2 + H_2O$	$K_{15} = \text{nous avons étudié}$	nous avons étudié

* E⁻¹ = Einstein⁻¹ (une mole de photons)

II.1.4. Estimation des paramètres cinétiques et photochimiques

Une fois le modèle mathématique est développé, il reste à déterminer certains paramètres liés au modèle cinétique, tels que les constantes de vitesse et le rendement quantique. Le tableau 1 présente le rendement quantique ($\phi_{H_2O_2}$) et les constantes de vitesse (k_3 à k_{14}) de la photolyse du peroxyde d'hydrogène. La constante de vitesse absolue (k_{15}) de la réaction de CTC par les radicaux $\cdot OH$ a été estimée dans cette étude en utilisant COMSOL. Le rendement quantique de CTC (ϕ_{CTC}) a également été calculé et sera discuté dans ce qui suit.

II.1.5. Détermination du rendement quantique

Le rendement quantique (ϕ_{CTC}) pour la dégradation de CTC est le rapport entre le nombre de molécules du polluant dégradé et le nombre de photons de longueur d'onde λ absorbé par le contaminant [107]. La valeur du rendement quantique est calculée expérimentalement comme le rapport entre la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k_d') et la lumière spécifique absorbée par CTC à la longueur d'onde de 254 nm ($K_s(\lambda)$), comme indiqué dans l'équation (II.16 - II.18) [107 à 109]. La valeur de la constante de vitesse du premier ordre (k_d') est trouvée $2.274 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et calculée à partir de la pente de droite présentée dans la figure II.2

$$-\frac{d[CTC]}{dt} = k_d' [CTC] = \sum_{\lambda} k_s(\lambda) \phi(\lambda) [CTC] \quad (\text{II.16})$$

$$k_s(\lambda) = \frac{E_{0p}(\lambda) \varepsilon(\lambda) (1 - 10^{-\alpha(\lambda)(r-r_i)})}{\alpha(\lambda)(r-r_i)} \quad (\text{II.17})$$

$$\phi(\lambda) = \frac{k_d'}{k_s(\lambda)} \quad (\text{II.18})$$

D'où

λ : La longueur d'onde de 254 nm.

$\phi(\lambda)$: Le rendement quantique de CTC (mol Einstein^{-1}).

k_d' : La constante de vitesse de pseudo-premier ordre pour la photolyse directe de CTC (s^{-1}).

$k_s(\lambda)$: La vitesse spécifique d'absorption de la lumière par l'antibiotique ($\text{Einstein mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

E_{0p} : L'intensité du flux lumineux incident ($4,17 \times 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) déterminée par les équations II.20 et II.21.

L'intensité du flux photonique est calculée à partir d'une lampe 36 W LP-UVC en tenant compte de 10% d'atténuation de la lumière par la gaine de quartz et 33% efficacité de la lampe.

r et r_i sont le rayon nominal et le rayon intérieur du photo-réacteur (cm) respectivement, la différence ($r-r_i$) représente le trajet optique du photo-réacteur (1.6 cm).

$\varepsilon(\lambda)$:est le coefficient d'absorption molaire ($M^{-1} cm^{-1}$).

$\alpha(\lambda)$:est le coefficient d'absorption (cm^{-1}).

Le coefficient d'extinction $\varepsilon(\lambda)$ a été calculé en mesurant l'absorbance à 254 nm pour différentes concentrations de CTC. Selon la loi de béer-Lambert, l'absorbance est liée au coefficient d'absorption molaire comme suit :

$$A_{254} = \varepsilon l C \quad (II.19)$$

Où, C'est la concentration molaire de la solution de CTC et l est la longueur du trajet de la lumière UV (largeur de la cellule de quartz dans le spectrophotomètre), respectivement.

$$E_{0p} = \frac{P}{S E_n} \quad (II.20)$$

$$P = P_{ele} \times 0.33 - [P_{ele} \times 0.33] \times 0.1 \quad (II.21)$$

Où :

P_{ele} : La puissance électrique de la lampe (puissance d'entrée) (W).

P : la puissance en UV-C (W).

S : la surface de la lampe (cm^2).

E_n : l'énergie par mole de photon à 254 nm (4.7097×10^5 J Einstein⁻¹).

II.1.6. Calcul de la constante de vitesse (K_d')

Pour déterminer la constante k_d' on trace le graphe $\ln C/C_0$ en fonction du temps (s).

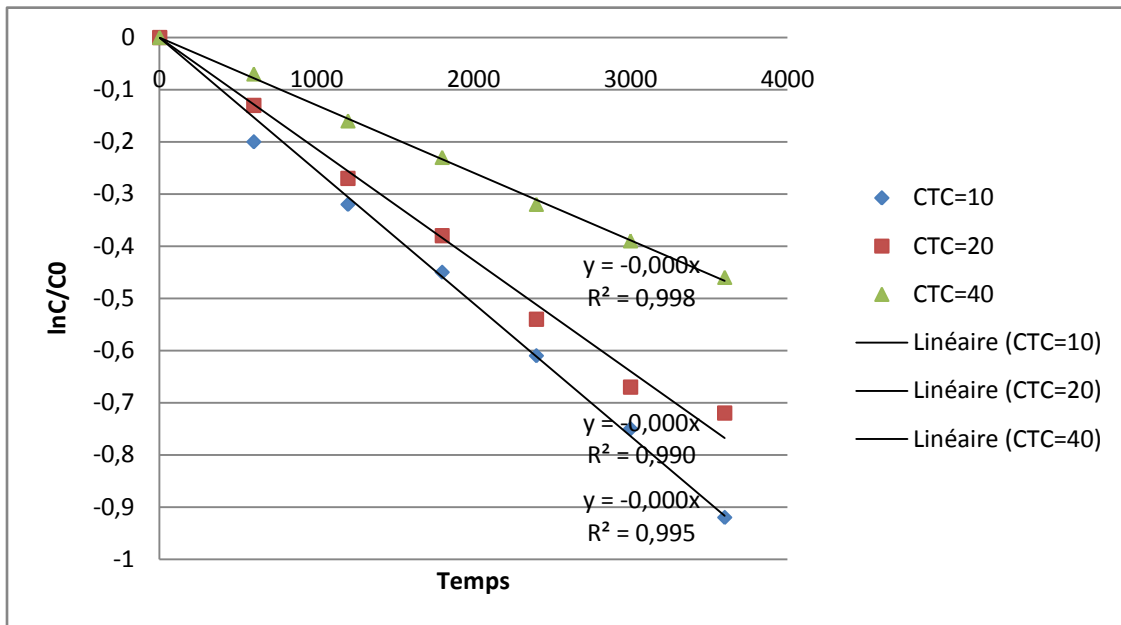


Figure II.4 : Cinétique de la dégradation de la CTC par UV-C seul avec $Q = 8 \text{ l/min}$ et $\text{pH} = 4.3$.

A partir de la figure II.4 on a obtenu les valeurs de k_d' dans chaque concentration initiale de CTC (10, 20, 40mg/l) comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau II.2: constantes de vitesses et coefficients de déterminations à différentes concentration initiales de la CTC

[CTC] (mg/l)	$K_d' = \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2
10	2,274	0,998
20	2,025	0,99
40	1,283	0,995

Le rendement quantique a été déterminé pour différentes concentrations initiales de la CTC 10, 20, et 40 mg/L (voir le tableau II.3).

Tableau II.3: Rendement quantique de la chlorotétracycline-

[CTC] (mg l ⁻¹)	a (254) (cm ⁻¹) [111]	ε(254) (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) [111]	K _d × 10 ⁴ (s ⁻¹)	K _s (254) (Einstein mol ⁻¹ s ⁻¹)	φ ₂₅₄ × 10 ⁴ (mol Einstein ⁻¹)	φ ₂₅₄ × 10 ⁴ (mol Einstein ⁻¹)
10	0.241	13308.65	2.274	0.847	2.847	3.83
20	0.51	13308.65	2.025	0.576	3.515	
40	1.001	13308.65	1.283	0.338	3.7	

II.1.7. Modélisation mathématique du photo-réacteur

II.1.7.1. Bilan d'irradiation

Afin de déterminer la vitesse de la photolyse de H₂O₂ et l'antibiotique, il faut calculer la vitesse volumétrique locale d'absorption d'énergie (VVLAE) ou e_{λ}^a (Einstein L⁻¹s⁻¹). VVLAE est définie en se basant sur la loi de Béer-Lambert par la différence entre l'intensité du flux photonique incident I_0 (Einstein L⁻¹s⁻¹) par unité de volume et de temps et l'intensité du flux photonique transmis I_{trans} (Einstein L⁻¹s⁻¹) comme exprimé par les équations II.22 – II.24.

$$e_{\lambda}^a = I_0 - I_{trans} = I_0(1 - 10^{b \sum \varepsilon_i C_i}) \quad (II. 22)$$

$$e_{\lambda}^a = I_0 \left(1 - \exp \left(- \ln(10) b (\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] + \varepsilon_{CTC} [CTC]) \right) \right) \quad (II. 23)$$

$$I_0 = \frac{P}{V_r E_n} \quad (II. 24)$$

Où, $\varepsilon_{H_2O_2}$ et ε_{CTC} sont les coefficients d'extinction molaire de H₂O₂ (18,7 M⁻¹ cm⁻¹) et de CTC (13308.65 M⁻¹ cm⁻¹) à 254 nm, respectivement, b est la longueur du trajet optique dans le photo-réacteur, V_r est le volume effectif du réacteur (1.18 l) et I_0 est l'intensité du flux

photonique incident par unité de volume et de temps, et que l'on a trouvé 1.915×10^{-5} Einstein $^{-1} L^{-1} s^{-1}$.

La fraction d'absorption des radiations UV-C (f_i) de chaque espèce dans la solution est calculée comme suit :

$$f_i = \frac{\varepsilon_i C_i}{\sum \varepsilon_i C_i} \quad (II.25)$$

$$f_{H_2O_2} = \frac{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2]}{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] + \varepsilon_{CTC} [CTC]} \quad (II.26)$$

$$f_{CTC} = \frac{\varepsilon_{CTC} [CTC]}{\varepsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] + \varepsilon_{CTC} [CTC]} \quad (II.27)$$

La vitesse volumétrique locale d'absorption d'énergie et la fraction d'absorption des radiations UVC par l'antibiotique et le H_2O_2 ont été intégrées dans le modèle cinétique (équations II.29, II.30 et II.35) afin de calculer la vitesse de dégradation de l'antibiotique et la décomposition de H_2O_2 par photolyse directe.

II.1.7.2. Modélisation de la cinétique et bilan molaire

Un modèle cinétique est développé en utilisant le bilan molaire des principales espèces dans les réactions chimiques récapitulées dans le tableau II.1. Les expressions de la vitesse pour une réaction j et un composé i sont exprimées par la relation suivante :

$$R_j = k_j^f \prod_{i:\text{reactif}} C_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i:\text{product}} C_i^{\nu_{ij}} \quad (II.28)$$

Avec, k_j^f désigne la constante de vitesse directe, k_j^r désigne la constante de vitesse inverse, ν_{ij} représente les coefficients stœchiométriques et C_i la concentration molaire de l'espèce i .

En prenant la vitesse de réaction de chaque espèce, le modèle de cinétique chimique s'écrit comme suit :

$$R_{H_2O_2} = -\phi_{H_2O_2} f_{H_2O_2} e_{\lambda}^a - R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + 2R_9 + 2R_{10} + R_{13} \quad (II.29)$$

$$R_{\bullet OH} = 2\phi_{H_2O_2} f_{H_2O_2} e_{\lambda}^a - R_3 + R_4 - 2R_9 - R_{11} - R_{12} - R_{15} \quad (II.30)$$

$$R_{HO_2^*} = R_3 - R_4 + R_7 - R_8 - 2R_{10} - R_{11} - R_{14} \quad (\text{II.31})$$

$$R_{O_2^{*-}} = -R_5 - R_7 + R_8 - R_{12} - R_{14} \quad (\text{II.32})$$

$$R_{HO_2^-} = R_6 - R_{13} + R_{14} \quad (\text{II.33})$$

$$R_{H^+} = R_6 - R_7 + R_8 - R_{13} \quad (\text{II.34})$$

$$R_{CTC} = -\phi_{CTC} f_{CTC} e_{\lambda}^a - R_{15} \quad (\text{II.35})$$

Dans un réacteur fermé à recirculation, il est possible d'obtenir un bilan molaire en respectant les conditions suivantes : i) le système fonctionne dans des conditions parfaitement agitées, ii) le rapport V_r/V_T est inférieur à 1 (dans cette étude, il est de 0,59) et iii) le débit de recirculation dans le système doit être élevé (dans cette étude, il est de 8 l/min) pour favoriser une agitation optimale et réaliser de petites conversions par cycle. En prenant en compte ces conditions, l'évolution de la concentration dans le réservoir peut être décrite par l'équation suivante [112, 114].

$$\frac{dC_j}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) R_j \quad (\text{II.36})$$

Avec, R_j et C_j sont la vitesse de réaction et la concentration molaire du composé j , respectivement, V_r et V_T sont les volumes du photoréacteur et le volume total du système, respectivement. Les expressions de vitesse (équations II.29 – II.35) sont incorporées dans l'équation II.45 et constituent un système d'équations différentielles ordinaires, qui seront résolues pour prédire la concentration de chaque espèce dans la solution. Le modèle cinétique devient comme suit :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (-\phi_{H_2O_2} f_{H_2O_2} e_{\lambda}^a - R_3 - R_4 - R_5 - R_6 - 2R_9 + 2R_{10} + R_{13}) \quad (\text{II.37})$$

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (2\phi_{H_2O_2} f_{H_2O_2} e_{\lambda}^a - R_3 + R_4 + R_5 - 2R_9 - R_{11} - R_{12} - R_{15}) \quad (\text{II.38})$$

$$\frac{d[HO_2^*]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (R_3 - R_4 + R_7 - R_8 - 2R_{10} - R_{11} - R_{14}) \quad (\text{II.39})$$

$$\frac{d[O_2^{*-}]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (-R_5 - R_7 + R_8 - R_{12} - R_{14}) \quad (\text{II.40})$$

$$\frac{d[HO_2^-]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (R_6 - R_{13} + R_{14}) \quad (\text{II.41})$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (R_6 - R_7 + R_8 - R_{13}) \tag{II.42}$$

$$\frac{d[CTC]}{dt} = \left(\frac{V_r}{V_T}\right) (-\phi_{CTC} f_{CTC} e_\lambda^a - R_{15}) \tag{II.43}$$

Ainsi que :

Tableau II.4 : représentation de la signification des expressions.

Expression	La vitesse de la réaction
R_3	$k_3[H_2O_2][\bullet OH]$
R_4	$k_4[H_2O_2][HO_2^\bullet]$
R_5	$k_5[H_2O_2][O_2^{\bullet-}]$
R_6	$k_6[H_2O_2]$
R_7	$k_7[O_2^{\bullet-}][H^+]$
R_8	$k_8[HO_2^\bullet]$
R_9	$k_9 2[HO_2^\bullet]$
R_{10}	$k_{10}[HO_2^\bullet]$
R_{11}	$k_{11}[\bullet OH][O_2^{\bullet-}]$
R_{12}	$k_{12}[HO_2^\bullet][O_2^{\bullet-}]$
R_{13}	$k_{13} [HO_2^-][H^+]$
R_{14}	$k_{14}[HO_2^\bullet][O_2^{\bullet-}]$
R_{15}	$k_{15}[CTC][\bullet OH]$

II.2. Simulation du procédé UV-C/H₂O₂

Dans cette partie on va résoudre numériquement le modèle développé précédemment par le software COMSOL. Donc les étapes à suivre pour faire la simulation sont présentés dans l'organigramme suivant :

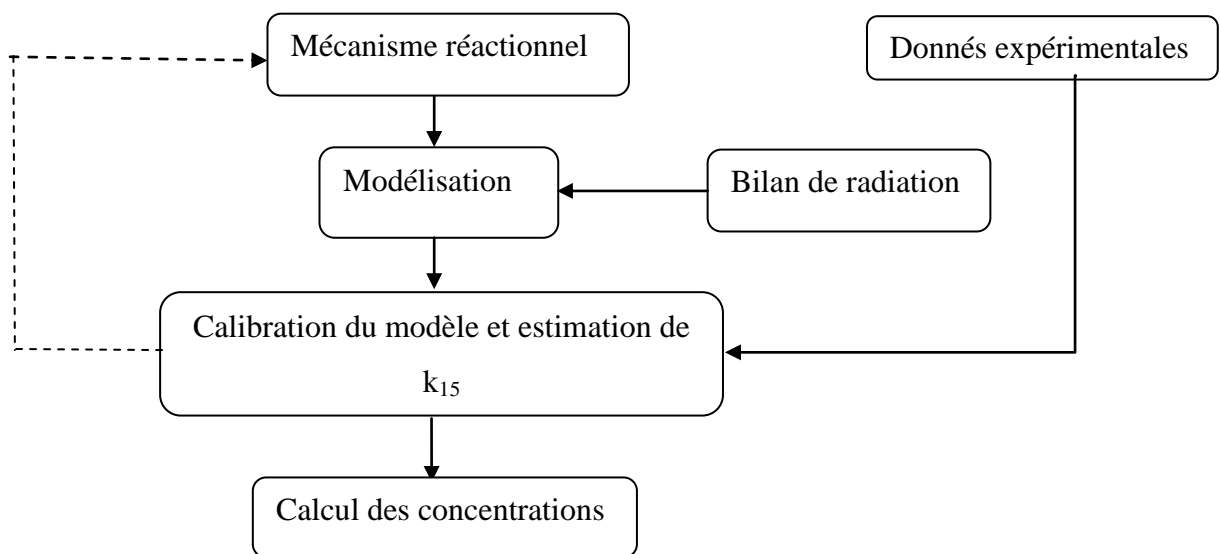


Figure II.5 : Organigramme des étapes de la simulation.

II.2.1. Etapes de réalisation de la simulation sur COMSOL MULTIPHYSICS

La version 4.3a de COMSOL Multiphysics apporte un niveau de clarté sans précédent à nos travaux de simulation en nous offrant à la fois une vue d'ensemble organisée du modèle et un processus de construction simplifié [115]. Alors les étapes que nous avons suivies sont comme suit :

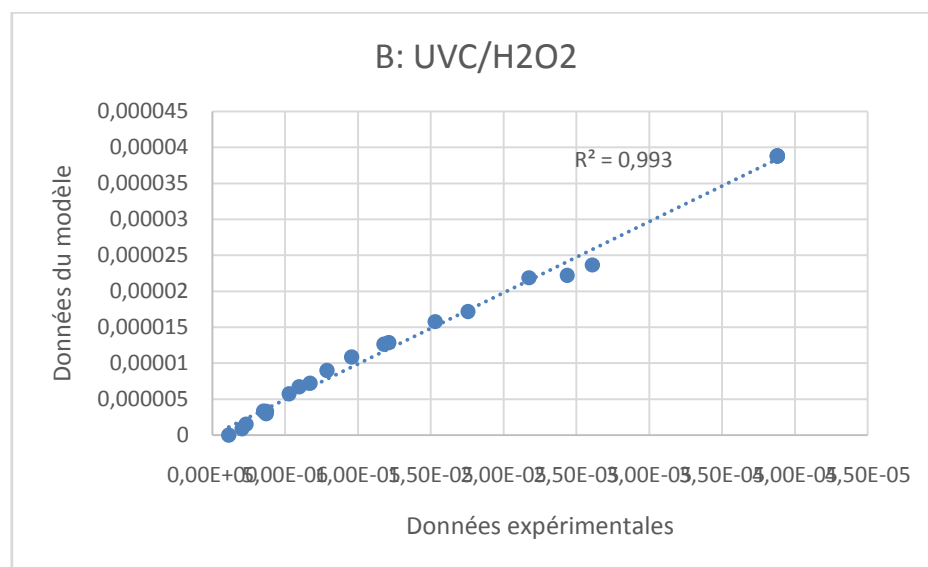
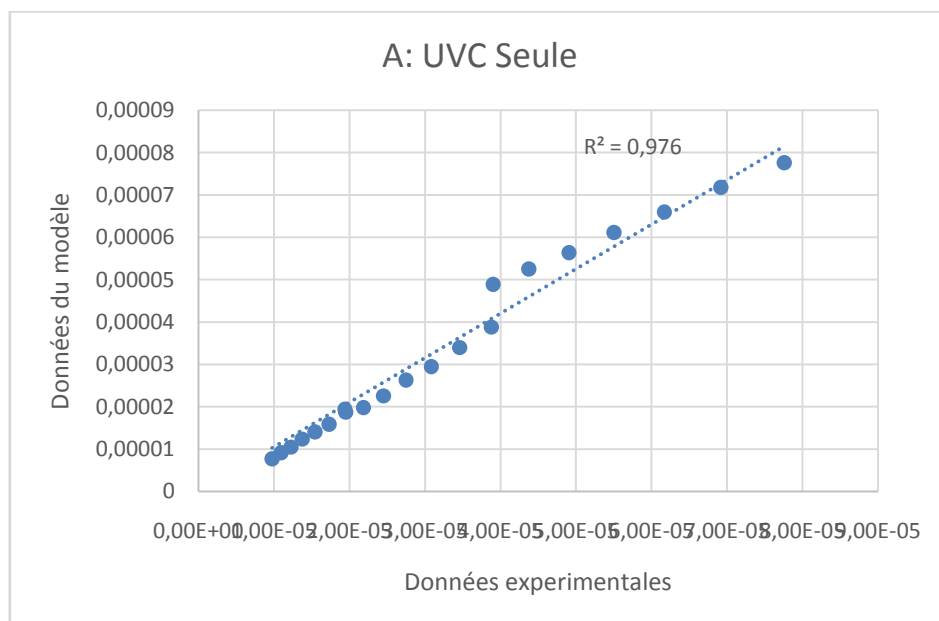
- ✓ On choisit le modèle 0D.
- ✓ On choisit le module « réactions engineering » ensuite on sélectionne les espèces et on réécrit les réactions que nous avons dans le mécanisme réactionnel.
- ✓ On choisit le type de réacteur (Batch) et le type de mélange (liquide).
- ✓ On importe le tableau des constants cinétiques des réactions et les paramètres photochimiques.

- ✓ On choisit « Parameters Estimation » pour optimiser la valeur de la constante cinétique inconnue (k_{15}) à partir des données expérimentales.

Pour plus de détails sur la simulation par COMSOL, nous avons présenté ces étapes sur les figures (A.1 à A.8).

II.3. Validation du modèle développé

Pour valider le modèle développé, nous avons tracé les données expérimentales en fonction des données de simulation pour les deux procédés de dégradation : la photolyse directe et la photolyse indirecte comme montré sur la figure II.6.



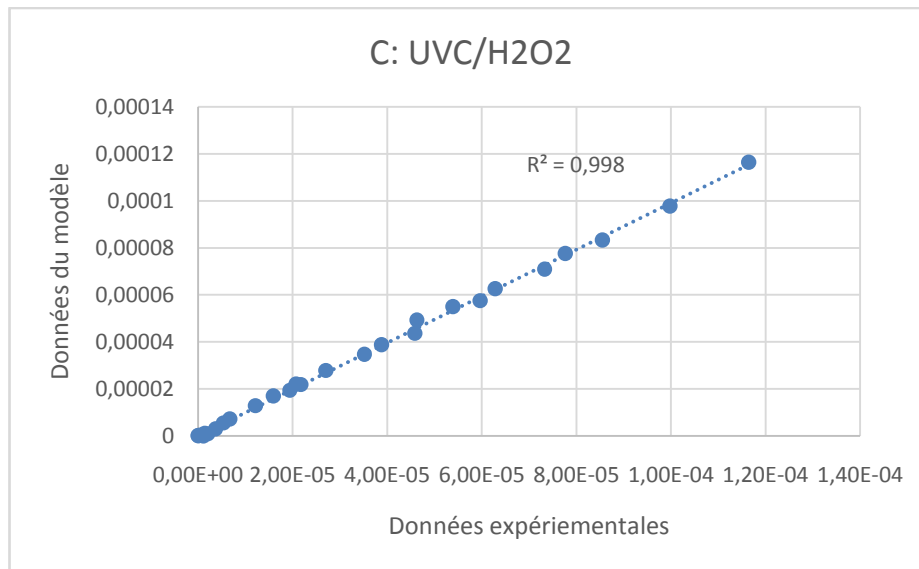


Figure II.6 : Concentrations expérimentales en fonction des concentrations simulées : (**A** : UVC seul, $[CTC]_0=10, 20, 40$ mg/l ; **B** : UVC/H₂O₂, $[CTC]_0=20$ mg/l, $[H_2O_2]_0=20, 40, 60$ mg/L ; **C** : UVC/H₂O₂, $[CTC]_0=10, 20, 40, 60$ mg/l, $[H_2O_2]_0=60$ mg/l).

La validation de notre modèle est effectuée en comparant les données expérimentales avec les données simulées, et en utilisant le coefficient de détermination R^2 comme mesure de concordance. Les résultats de cette validation sont extrêmement prometteurs, avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,99, ce qui indique une excellente corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Cette forte concordance souligne la précision et la capacité prédictive de notre modèle, et renforce notre confiance dans son utilisation pour des prédictions ultérieures.

II.4. Simulation de la photolyse directe(UV seule)

II.4.1. Effet de la concentration initiale de la CTC sur la photo-dégradation

Dans cette étude, nous avons dégradé le CTC par le procédé UV-C seule, la figure (II.7) représente la dégradation de la chlorotétracycline en fonction du temps, en utilisant différentes concentrations de CTC de 10, 20 et 40 mg/l pendant 60 min de traitement.

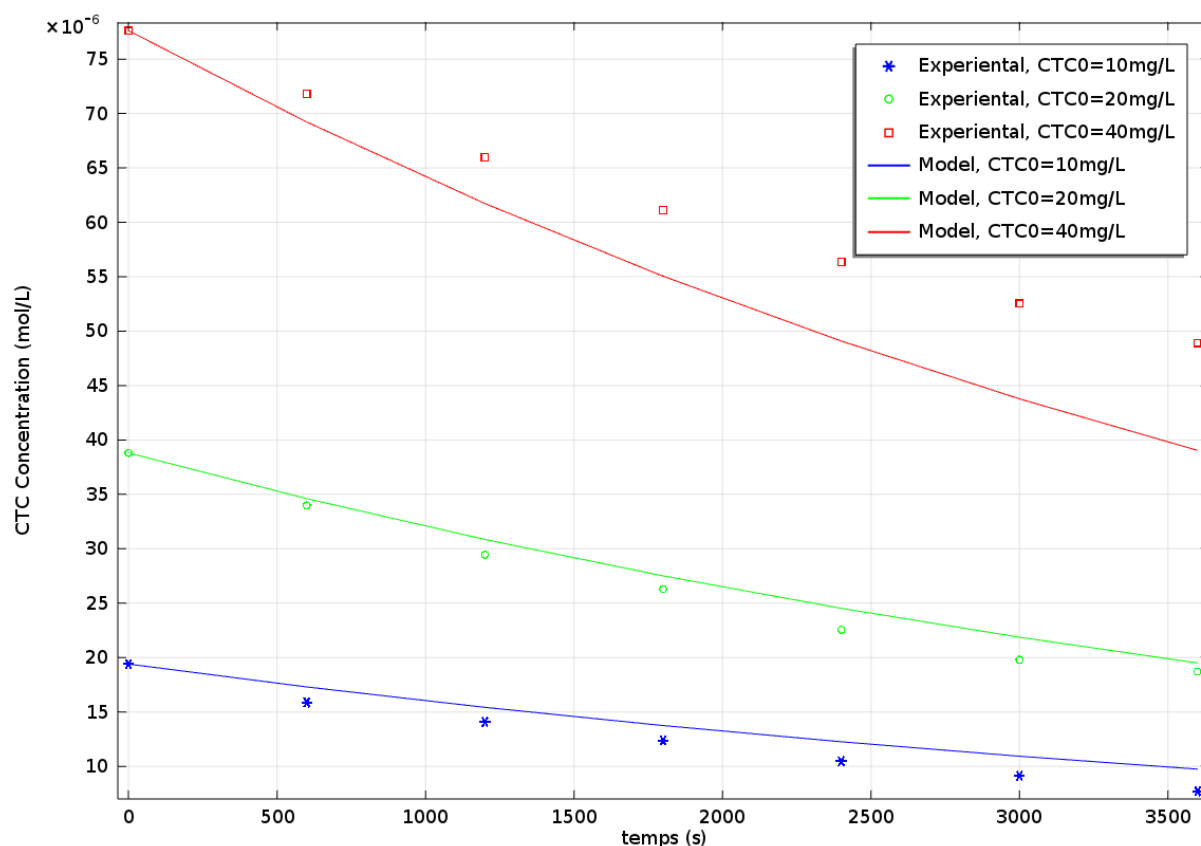


Figure II.7 : Effet de la concentration initiale de la CTC sur la dégradation par le système

UV-C avec $Q = 8$ l/min et $pH = 4.3$

D'après la figure (II.7), on remarque que les résultats expérimentaux et les résultats de simulation sont proches ($R^2=0.993$), ce qui signifie que le modèle simule d'une manière adéquate le comportement de dégradation par UVC seule.

La vitesse de dégradation du polluant augmente avec la diminution de la concentration initiale de CTC. Les pourcentages de dégradation obtenus étaient, 60.29%, 51.78%, 36.98% pour des concentrations initiales de 10, 20 et 40 mg/l, respectivement.

Le rendement de la dégradation diminue avec des concentrations plus élevées à cause de l'augmentation des produits intermédiaires qui entrent en compétition avec la CTC dans

l'absorption de la lumière, ou bien la fraction d'absorption de la lumière par la CTC diminue au cours de la dégradation.

Donc on conclut que la concentration favorable de la dégradation du CTC par le procédé UV-C seule est 10 mg/l avec un rendement de 60.29% au bout de 60 min.

II.5. Simulation de la photo-dégradation par le système UVC/H₂O₂

II.5.1. Effet de la concentration initiale de H₂O₂ sur la dégradation

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé UVC/H₂O₂ et pour étudier son effet sur la dégradation de CTC, nous avons appliqué des concentrations initiales de 20, 40 et 60 mg/l de H₂O₂.

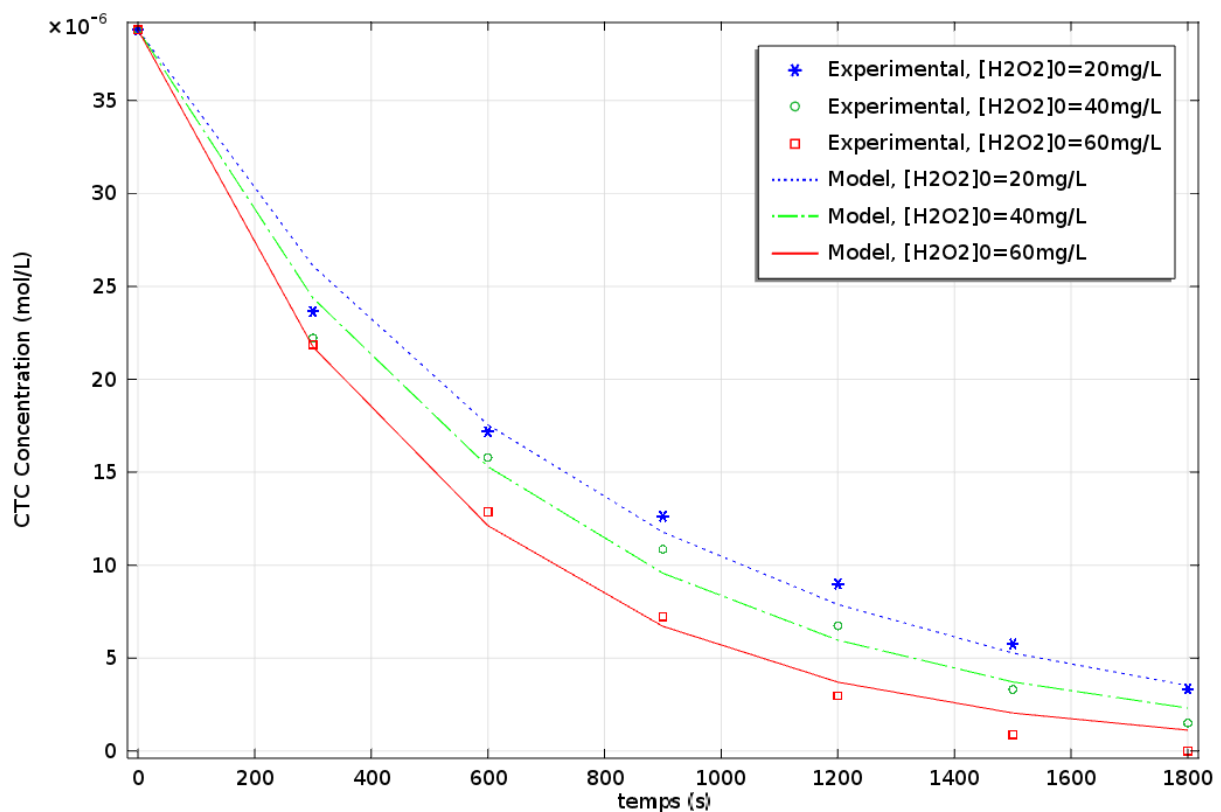


Figure II.8 : Effet de la concentration du H₂O₂ sur la dégradation de la CTC (20 mg/l) par le système UV-C/H₂O₂ avec Q = 8 l/min et pH = 4.3.

En observant les résultats décrits sur la figure précédente on remarque que les données expérimentales concordent étroitement avec les données de la simulation ($R^2=0.997$), ce qui indique que le modèle décrit précisément le comportement de ce procédé.

La figure (II.8) montre que le rendement de la dégradation de le chlorotétracycline augment avec l'augmentation de la concentration initiale du H_2O_2 . Une augmentation de 96,11 à 100 % pour les concentrations allant de 20 à 60 mg/l en 30 min.

En effet, l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production de radicaux hydroxyles responsables sur l'oxydation (dégradation) de la CTC.

Au-delà de 60 mg/l de H_2O_2 , aucune amélioration du rendement de dégradation n'a été observée. Ce comportement peut être expliqué par la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès du H_2O_2 présente dans la solution selon la réaction (R3). Les radicaux $\cdot OH$ peuvent réagir entre eux et former le peroxyde d'hydrogène selon la réaction (R9).

Ces réactions conduisent à la diminution du nombre des radicaux $\cdot OH$ dans la solution ce qui affecte le rendement de dégradation.

Donc la concentration favorable pour la dégradation de la CTC est de 60 mg/l du H_2O_2 avec un rendement de 100 % au bout de 30 min.

II.5.2. Effet de la concentration initiale de CTC sur la dégradation

Dans ce cas on a fixé la concentration initiale de H₂O₂ à 60 mg/l et on a variée la concentration initiale de CTC de 10, 20 et 40 mg/l. Les résultats sont présentés dans la figure (II.9).

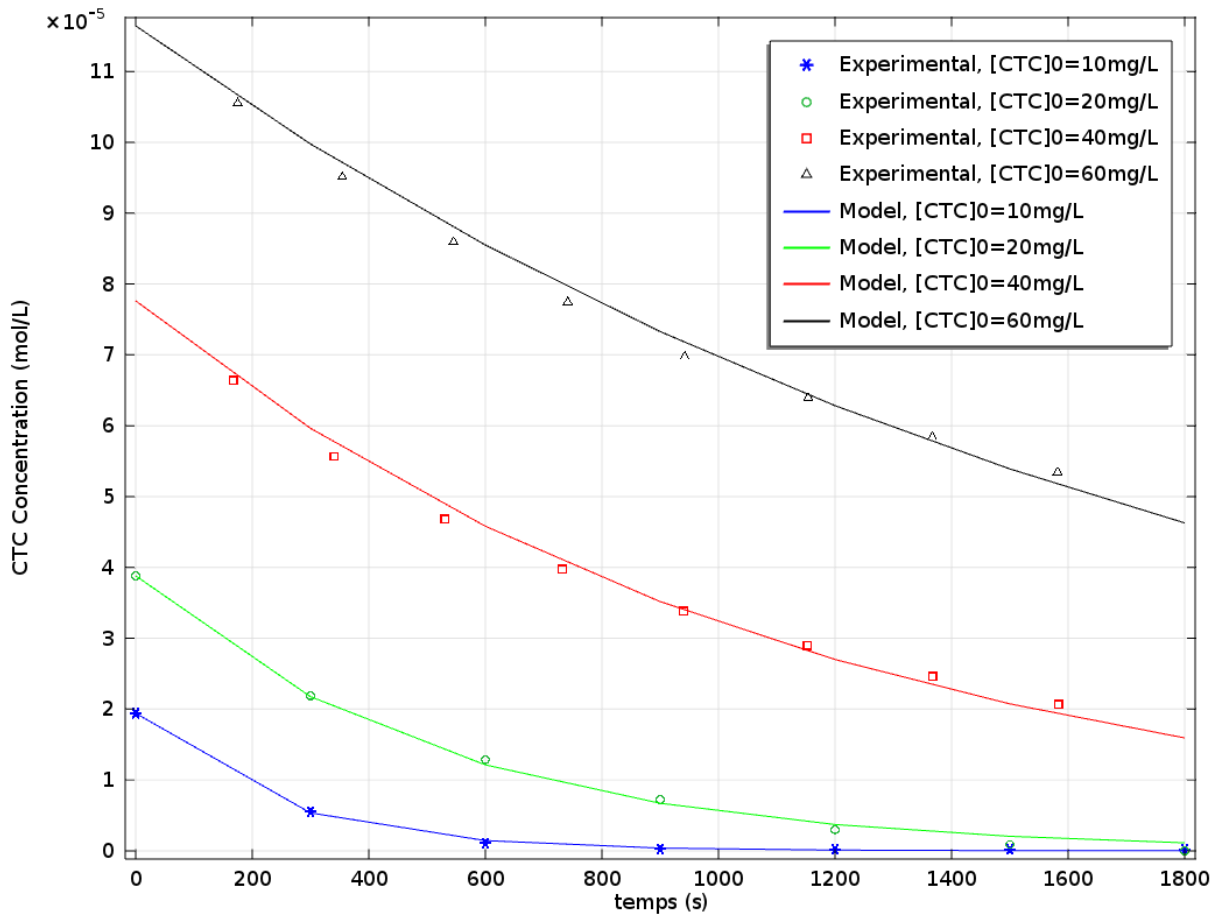


Figure II.9 : Effet de différentes concentrations de CTC sur la dégradation de la CTC en fonction du temps avec Q = 8 l/min et pH = 4.3.

Comme indiqué sur la figure, les résultats de la simulation sont en accord remarquable aux résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation de 0.999.

En exploitant les résultats de la figure, nous avons constaté que la vitesse de dégradation de la CTC diminue avec l'augmentation de la concentration de CTC, plus la concentration est élevée, plus la vitesse de dégradation est lente.

Pour des concentrations initiales de 10, 20, 40 et 60 mg/l il y a un taux de dégradation de 100%, 78.05% et 57.65% respectivement.

Au-delà de 40 mg/L, on constate qu'une grande concentration de CTC augmente la fraction d'absorption de la lumière ultraviolette qui entre en compétition avec le H_2O_2 , et une concentration très élevée de CTC signifie qu'après dégradation, une grande quantité des produits intermédiaires est produite.

La diminution du rendement de la dégradation de la CTC peut être due aussi à la même quantité des radicaux hydroxyles générés par la même concentration de H_2O_2 pour différentes concentrations de la chlorotétracycline.

La concentration favorable de la chlorotétracycline pour la dégradation de ce polluant par la procédé UV-C/ H_2O_2 est $[CTC] = 10$ mg/l avec un rendement de 100% au bout de 30 min.

II.5.3. Détermination des constantes absolues de dégradation de CTC avec les radicaux OH^\bullet

En examinant le tableau II.5, nous pouvons observer les variations de la constante de vitesse K_{15} en fonction des concentrations initiales de $[CTC]_0$ et de $[H_2O_2]_0$.

Lorsque la concentration initiale de CTC est maintenue constante à 20 mg/l et que la concentration initiale de H_2O_2 varie, la constante de vitesse K_{15} diminue progressivement.

En maintenant la concentration initiale de H_2O_2 constante à 60 mg/l, nous observons une diminution de la constante de vitesse K_{15} lorsque la concentration initiale de CTC augmente. Cela indique une relation inverse entre la concentration initiale de CTC et la vitesse de réaction.

Les valeurs de ces constantes de vitesse situent dans l'intervalle des valeurs reportées dans la littérature scientifique.

Tableau II.5 : différentes valeurs de la constante de vitesse « k_{15} » à différentes concentrations de H_2O_2 et de CTC.

$[CTC]_0$ (mg/l)	$[H_2O_2]_0$ (mg/l)	K_{15} (l/mol/s)
10	60	2.87×10^8
20	60	1.20×10^8
20	40	0.95×10^8

20	20	0.81×10^8
40	60	4.90×10^7
60	60	2.25×10^7

II.6. Variation de l'acidité en cours de dégradation

Le pH est un paramètre très important dans les solutions comme il contrôle l'acidité des solutions. Ce qui est un facteur important qui affecte les solutions car il peut changer la forme des composés organiques et les changer en d'autres composés indésirables.

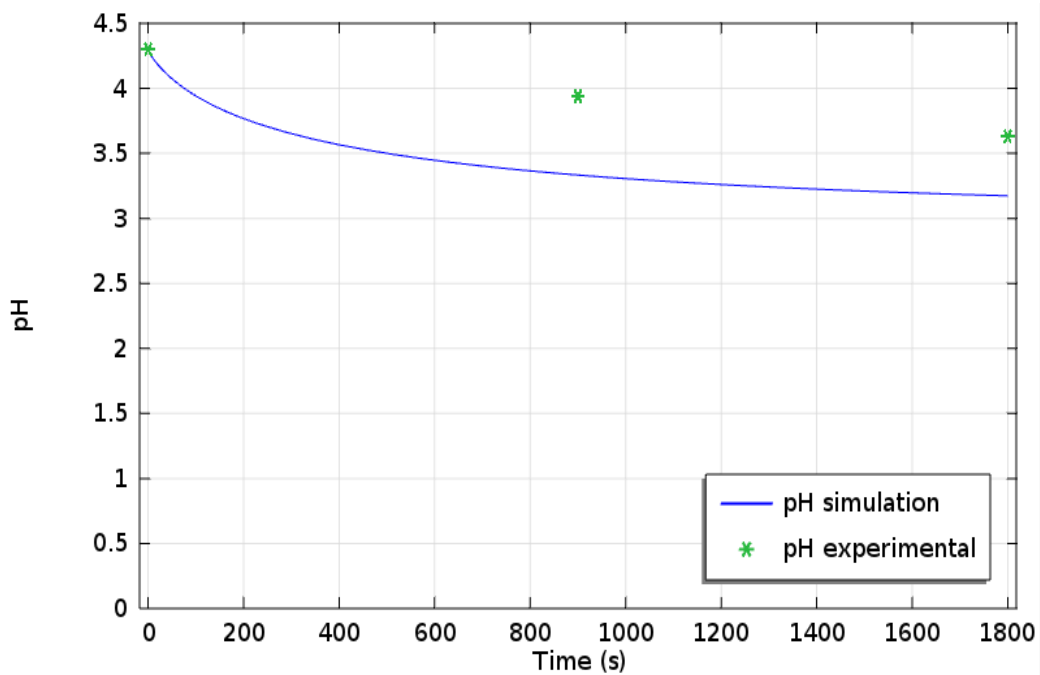


Figure II.10 : variation du pH au cours de dégradation dans le système UV-C/H₂O₂ avec

CTC = 20 mg/l, H₂O₂ = 60 mg/l et Q = 8 l/min.

Selon la figure II.10, les résultats de la simulation sont en grande proximité avec les valeurs expérimentales, ce qui confirme la capacité de ce modèle pour la prédiction.

Le pH diminue en fonction du temps de 4.3 jusqu'à 3.2. Cette diminution du pH dans la solution peut être attribuée à des composés intermédiaires ayant une nature acide. La

diminution du pH est peut-être liée à la production des acides carboxyliques. Ou à l'augmentation de la concentration des ions H^+ dans la solution.

II.7. Concentration résiduelle de H_2O_2

La figure suivante montre la prédiction de la variation de la concentration résiduelle de H_2O_2 dans la solution traitée.

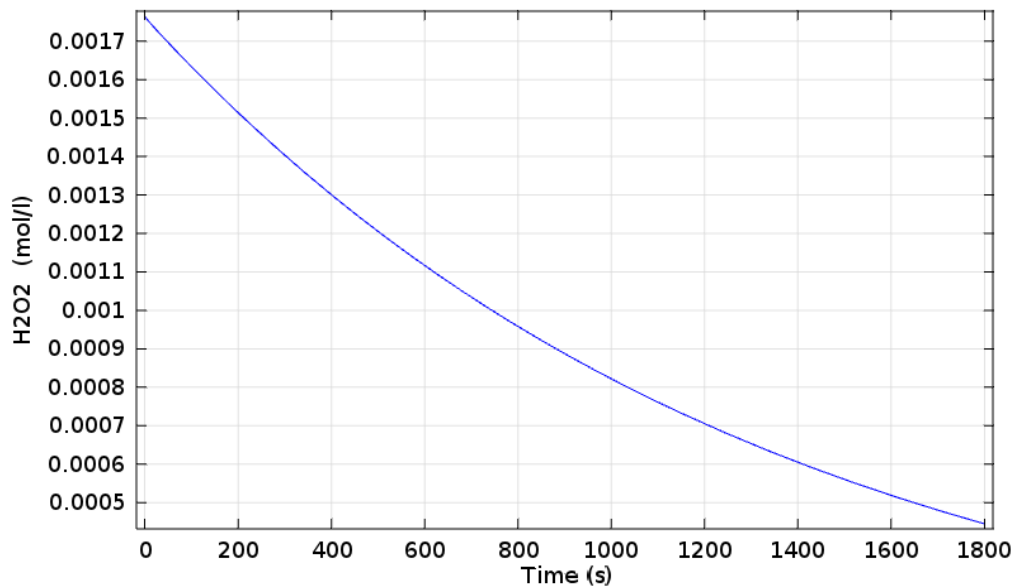


Figure II.11 : Profil de la concentration résiduelle de H_2O_2 .

Le modèle proposé nous a permis de prédire la consommation de H_2O_2 en fonction du temps. On remarque que presque la totalité de H_2O_2 a été consommé en 30 min. la concentration résiduelle dans la solution c'est une faible concentration qui n'a aucun effet sur l'environnement et ça a été prouvé expérimentalement.

II.8. Evolution de la concentration des radicaux $\cdot OH$

Le modèle développé a permis également de prévoir l'évolution de la concentration des radicaux hydroxyles au cours de la dégradation comme montré sur la figure II.12.

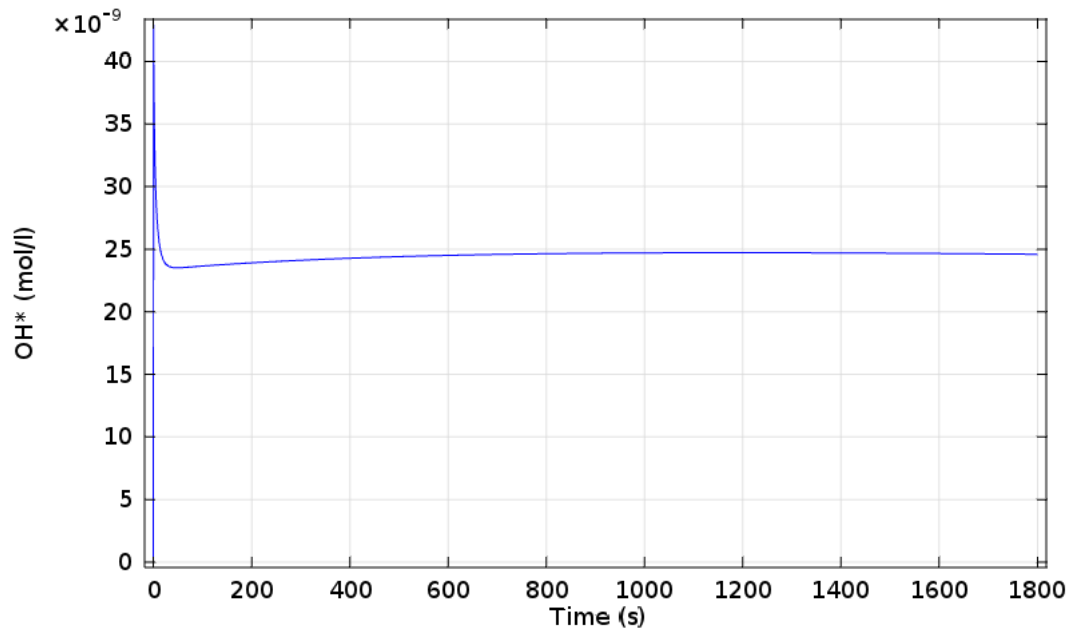


Figure II.12 : Changement de la concentration de HO[•] en fonction du temps.

Au début et après l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UVC, la concentration des radicaux OH augmente rapidement en raison de la formation directe de nouveaux radicaux. Cependant, il y a une diminution brusque à cause de la consommation de ces radicaux par le polluant ou par d'autres espèces, ensuite l'évolution de la concentration reste presque stable, cela signifie que la vitesse de production des radicaux égale la vitesse de leur consommation et la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène ajoutée dans le système est suffisante pour produire assez des radicaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

De nombreux polluants sont issus par des activités humaines (détergents, hydrocarbure pesticides, cosmétiques, médicaments) sont présents à l'état de trace dans les milieux naturels. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Il est nécessaire aujourd'hui de développer de nouvelles technologies plus efficaces capables de dégrader les polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles ainsi que la recherche d'alternatives pour atteindre de hauts rendements d'épuration à moindre coût telle que les procédés d'oxydation avancée.

L'objectif de cette étude est la modélisation et la simulation de dégradation de la chlorotétracycline par le procédé UV-C/H₂O₂ en variant plusieurs paramètres afin d'obtenir les conditions optimales de dégradation du polluant avec un rendement maximal à l'utilisent un réacteur fermé à recirculation.

A partir de cette étude, on peut citer:

Le modèle développé est un modèle qui décrit notre système d'une manière prise. La validation a été faite par le coefficient de détermination avec des R² supérieur à 0.999.

Notre modèle a permis de prédire les rendements de dégradation en utilisant les deux systèmes UV-C seule UVC/H₂O₂.

Le meilleur rendement de dégradation obtenu par le système UV-C/H₂O₂ de la chlorotétracycline est 100% avec une concentration initiale de 60 mg/L de H₂O₂ et 20 mg/L de CTC au bout de 30 min de traitement et 55.88% pour la photolyse directe avec une concentration initiale de CTC de 10 mg/L durant 60 min.

Le modèle a permis aussi de déterminer certains paramètres photochimiques : le rendement quantique ($\phi_{CTC} = 3,83 \times 10^4 \text{ mol Einstein}^{-1}$) et les constantes de vitesse de dégradation du polluant avec les radicaux OH avec des valeurs comprises entre 2.25×10^7 et $2.87 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

Les paramètres cinétiques obtenus sont indépendants de la géométrie et du mode de fonctionnement du photo-réacteur, ce qui nous va permettre de prédire les performances d'un photo-réacteur à l'échelle pilote avec différentes géométries et modes de fonctionnement.

Références bibliographiques

- [1] Jeng, H.; Encyclopedia of Cancer and Society. Ed. Graham Colditz Los Angeles: Sage Publications Inc 2 (2007): 695-697.
- [2] Goldstein Bernard, D.; Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Angeles: Sage Publications Inc 2 (2007): 695-697.
- [3] Heberer T, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett* 131, (2002), 5–17.
- [4] Tjørnelund, J. and S.H. Hansen, Determination of impurities in tetracycline hydrochloride by non-aqueous capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 737(2), (1996), p 291-300.
- [5] Rama Pulicharla, le devenir et la dégradation de la chlorotetracycline dans les eaux Usées et les boues des eaux usées à l'aide de procédés hybrides avancés de bio/oxydation, Université du Québec, (2017).
- [6] Yang, Zhenfei, et al.; Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag₃PO₄/mixed-valence MIL-88A (Fe) heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation; *Chemical Engineering Journal* 410 (2021): 128-454.
- [7] Li, Bing, and Tong Zhang; Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants; *Chemosphere* 83.9 (2011): 1284-1289.
- [8] Miao, Xiu-Sheng, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental science; technology* 38.13 (2004): 3533-3541.
- [9] Qiu, Qianlinglin, et al. Removal of antibiotic resistant microbes by Fe (II)-activated persulfate oxidation. *Journal of hazardous materials* 396 (2020): 122-733.
- [10] Sarmah, Ajit K., Michael T. Meyer, and Alistair BA Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of

- veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65.5 (2006): 725-759.
- [11] Zhu, Qi, et al.; Fabrication of CdS/titanium-oxo-cluster nanocomposites based on a Ti₃O₂ framework with enhanced photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride degradation under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 254 (2019): 541-550.
- [12] Dai, Weidong, et al. Efficient and stable photocatalytic degradation of tetracycline wastewater by 3D Polyaniline/Perylene diimide organic heterojunction under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 397 (2020): 125-476.
- [13] Comninellis, Christos, et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R;D *Journal of Chemical Technology, Biotechnology: International Research in Process, Environmental Clean Technology* 83.6 (2008): 769-776.
- [14] Atheba, Grah Patrick. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Université Paul Verlaine (2009).
- [15] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries isolées des Rejets de tannerie de la ville de Fes, thèse de faculté des sciences Dhar el Mahrazfes, Marroco, 1996.
- [16] Oubagha, Noura. Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux. Diss. Tizi-Ouzou, 2011.
- [17] Hamzaoui, Sarra. Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [18] Metahri, Mohammed Saïd. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée

des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi
Ouzou. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2012.

- [19] Samanidou, Victoria, and Styliani Nisyriou. "Multi-residue methods for confirmatory determination of antibiotics in milk." *Journal of Separation Science* 31.11 (2008): 2068-2090.
- [20] Vicens, Quentin. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Diss. Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2002.
- [21] Homem, Vera, and Lúcia Santos. « Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. » *Journal of environmental management* 92.10 (2011) : 2304-2347.
- [22] Hernando, María Dolores, et al. "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments." *Talanta* 69.2 (2006): 334-342.
- [23] La Farre, Marinel, et al. « Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. » *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27.11 (2008) : 991-1007.
- [24] Bailón-Pérez, M. I., et al. "Trace determination of β -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis." *Journal of Chromatography A* 1185.2 (2008): 273-280.
- [25] Luis Campos, J., et al. « Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. » *Applied biochemistry and biotechnology* 95

(2001) : 1-10.

- [26] Elizabeth Parent Détermination Quantitative D'antibiotique C (Chlortétracycline, Oxytétracycline, Tylosine) Dans Quelques Types de Fumiers de Ferme Enrichis Artificiellement. Edition TECHNIP 2009, Page: 17.
- [27] Clarke's Isolation and Identification of Drugs, 2nd ed., Moffatt, A.C., Ed.,(Pharmaceutical Press, 1988), p: 463,
- [28] Berger, H. (1990). American Cyanamid Company Report FD 38: Report No 68.Experiment P:-89-27.
- [29] Xuju (Sherry) Xie, Qiang Liu, Steve W. Cui, Food Research International 39(2006) P :332-341.
- [30] Joint Committee on the Use of Antibiotics in Animal Husbandry and Veterinary Medicine, and M. M. Swann. Report [of The] Joint Committee on the Use of Antibiotics in Animal Husbandry and Veterinary Medicine. HM Stationery Office, 1969.
- [31] Baker, Dewleen G., et al. "Serial CSF corticotropin-releasing hormone levels and adrenocortical activity in combat veterans with posttraumatic stress disorder." American Journal of Psychiatry 156.4 (1999): 585-588.
- [32] <https://www.has-sante.fr> (Code CIP 342 132 8) 23 juin 2004.
- [33] Tolga,A, and M. Deforges. « Substances pharmaceutiques à usage vétérinaire dans les effluents agricoles :synthèses bibliographiques »ONEMA, BRGM, AQUAREF (2009).
- [34] Topp, Edward, et al. "Biodégradation accélérée des antibiotiques vétérinaires dans les sols agricoles suite à une exposition à long terme et isolement d'une microbactérie dégradant la sulfaméthazinesp." Journal de la qualité environnementale 42.1 (2013) : 173-178.

- [35] Yu, Runqiang, et al. "Adsorption de chlortétracycline à partir d'eaux usées d'aquaculture à l'aide de zéolites modifiées." *Journal des sciences et de la santé environnementales, partie A* 55.5 (2020) : 573-584.
- [36] Hamscher, Gerd, et al. « Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. » *Environmental Toxicology and Chemistry : An International Journal* 24.4 (2005) : 861-868.
- [37] Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T. et al. (2002) – Pharmaceuticals, Hormones. And Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000 : A National reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 1202-1211
- [38] Krapac I. G., Koike S., Meyer M.T. et al. (2004) Long-term monitoring of the occurrence of antibiotic residues and antibiotic resistance genes in groundwater near swine confinement facilities. In *Proc. Of the 4th Int. Conf. On Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*, Minneapolis, MN. October 2004. National Groundwater Assoc.. Westerville, OH.p. 158-174.
- [39] Kumar, K., et al. « Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. » *Journal of environmental quality* 34.6 (2005) : 2082-2085.
- [40] Dumitriu, Cristina, et al. "Production et caractérisation de la membrane de nanotubes d'acétate de cellulose et de dioxyde de titane fraxiparinisée par la polydopamine pour des applications cliniques." *Polymères glucidiques* 181 (2018): 215-223.
- [41] Nidheesh, PuthiyaVeetil, Rajan Gandhimathi, and SrikrishnaperumalThanga Ramesh. « Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes : a review. » *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) : 2099-2132.
- [42] Kesraoui-Abdessalem, Aida. Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et

bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. Diss. Université de Marne la Vallée, 2008.

- [43] Helali, Sihem. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (*UV-A/UV-B*). Diss. Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [44] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 17 (1988), 613-759
- [45] Bossmann, Stefan H., et al. « New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. » *The Journal of Physical Chemistry A* 102.28 (1998) : 5542-5550.
- [46] Dirany, Ahmad. Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des Antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et Suivi d'évolution *de la toxicité lors du traitement*. Diss. Université Paris-Est, 2010.
- [47] Schultze, Volkmar et al. "Filtres interférentiels quantiques High-T/sub c/supraconducteurs pour magnétomètres sensibles." *Transactions IEEE sur la supra conductivité appliquée* 13.2 (2003): 775-778.
- [48] Murati, Minir, et al. « Electro-Fenton treatment of TNT in aqueous media in presence of cyclodextrin. Application to ex-situ treatment of contaminated soil. » *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 12.1 (2009) : 29-36.

- [49] Carbuccia, N., et al. "Mutations of ASXL1 gene in myeloproliferative neoplasms." *Leukemia* 23.11 (2009): 2183-2186.
- [50] Wojnárovits, László et ErzsébetTakács. "Traitement par irradiation des eaux usées contenant des colorants azoïques : un aperçu." *Physique et chimie des rayonnements* 77.3(2008): 225-244.
- [51] Abid, Kamel, et al. "Caractérisation hydrogéochimique de la nappe du Continental Intercalaire (sud tunisien)/Hydrogeochemical characterization of the Continental Inter calaire aquifer (southernTunisia)." *Hydrological sciences journal* 54.3 (2009): 526-537.
- [52] Haag, Werner R., and CC David Yao. "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants." *Environmental science & technology* 26.5 (1992):1005-1013.
- [53] Matuščík, Martin Beck. *Le mal radical et la rareté de l'espoir: Méditations post-séculières*. Presse universitaire de l'Indiana, 2008.
- [54] A.Dirany, I. Siras, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* 81 (2010) 594-602.
- [55] S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, C.A. Basha, Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents - A comparative approach, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 748-754.
- [56] H. Wang, J.L. Wang, The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 44-50.
- [57] Zhang, Hui, et al. « Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. » *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 4.5 (2009) : 568-573.

- [58] Scudato, R. J., and J. R. Chiarenzelli. Electrochemical peroxidation of PCBs and VOCs in superfund site water and sediments. No. CONF-9611157-. Argonne National Lab.(ANL),Argonne, IL (United States), 1996.
- [59] Westermann, A. and B. Azambre, Performances of novel sulfated ceria-zirconia catalysts for the selective catalytic reduction of NOx by ethanol, *Catalysis today*, 2011. 176(1): p. 441-448.
- [60] Zhang, Hui, et al. « Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. » *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 4.5 (2009) : 568-573.
- [61] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25 (1987) 6-16.
- [62] Wang, Chikang et Jhongjheng Jian. "Faisabilité de la dégradation des eaux usées de tétracycline par sonolyse améliorée." *Tourillon des technologies d'oxydation avancées* 18.1 (2015): 39-46.
- [63] F. Giesel, *European Journal of Inorganic Chemistry* 36 (1903) 342.
- [64] Leitner, Nathalie Karpel Vel, et al. "Removal of hydroxylamine by processes generating OH radicals in aqueous solution." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129.3 (1999): 105-110.
- [65] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899-910.
- [66] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salt, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical* 147 (1934) 332-351.
- [67] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16 (1982) 676-680.
- [68] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various

- advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33-50.
- [69] Kremer, Mordechai L., and Gabriel Stein. "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate." *Transactions of the Faraday Society* 55 (1959): 959-973.
- [70] Wang, Chikang, and Jhong-Jheng Jian. "Degradation and detoxicity of tetracycline by an enhanced sonolysis." *Journal of Water and Environment Technology* 13.4 (2015): 325-334.
- [71] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [72] A. Leifer, The kinetics of environmental aquatic photochemistry: theory and practice *Crystal Research and Technology* 24 (1989) 732-732.
- [73] M. Jarosiewicz, J. Szychliński, L. Piszczek, Rendement quantique de la photolyse du nitrométhane, *Journal of Photochemistry* 29 (1985) 343-351.
- [74] J.C. Milano, J.L. Vernet, Degradation par photolyse du dibromo-1,2 propane present a l'etat de traces dans l'eau - influence du peroxyde d'hydrogene, *Chemosphere* 17 (1988) 963-971.
- [75] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 (1999) 51-59.
- [76] J. De Laat, M. Doré, H. Suty, Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction, *Journal of Water Science* 8 (1995) 23-42.
- [77] F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, T. Gonzalez, Degradation By Ozone and UV Radiation of the Herbicide Cyanazine, *Ozone: Science & Engineering* 16 (1994) 213-

- [78] H.Y. Shu, M.C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 25-31.
- [79] Guivarch, Elodie. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Diss. Marne-la-Vallée, 2004.
- [80] S.A. Mandavgane, M.K.N. Yenkie, Dgradation of salicylic acid by UV, UV/ H₂O₂, UV/O₃, photo-Fenton processes, *RAS YAN Journal of Chemistry* 4 (2011) 640-647.
- [81] Yamal-Turbay, Evelyn, et al. "Procédé photo-Fenton amélioré pour la dégradation de la tétracycline en utilisant un dosage efficace de peroxyde d'hydrogène." *Tourillon de photochimie et de photobiologie A : Chimie* 267 (2013) : 11-16.
- [82] Berry, John W. et Feng Hou. "Acculturation et bien-être des immigrants au Canada." *Canadian Psychology/psychologie canadienne* 57.4 (2016) : 254.
- [83] Bautitz, Ivonete Rossi, and Raquel F. PupoNogueira. « Degradation of tetracycline by of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 187.1 (2007) : 33-39.photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. » *Journal*.
- [84] Homem, Vera et Lucia Santos. "Méthodes de dégradation et d'élimination des antibiotiques à partir de matrices aqueuses - un examen." *Journal de gestion environnementale* 92.10 (2011): 2304-2347.
- [85] Zaviska, François, et al. "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." *Revue des sciences de l'eau* 22.4 (2009): 535-564.
- [86] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Tec. Doc. Lavoisier (Éditeur),

Paris, France, (1989) 505.

- [87] A. Machairas, The UV/H₂O₂ advanced oxidation process in UV disinfection units : removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical, Thesis, Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Civil and Environmental Engineering (2004).
- [88] Zaviska, François, et al. "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." *Revue des sciences de l'eau* 22.4 (2009): 535-564.
- [89] P.Bottomley; P.G.Baker. Determination of residues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz. liquid and high performance liquid chromatography, *Analyst*, Vol. 107,206-212,2010.
- [90] A Haarstrick, Oemer M Kut, Et E. Heinzl."TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor" *Environmental Science and Technology*. Vol.30 N°3.817-824,2010.
- [91] Chen, Yong, et al. "Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: Kinetics, toxicity and products." *Journal of Environmental Sciences* 24.2 (2012): 254-260.
- [92] Daghrrir, Rimeh, Patrick Drogui, and My Ali El Khakani. "Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production." *Electrochimica acta* 87 (2013): 18-31.
- [93] Chen, Yao-Yao, et al. "Dégradation aqueuse de la tétracycline par H₂O₂ seul : voie d'élimination et de transformation." *Journal de génie chimique* 307 (2017): 15-23.
- [94] S.Belattar « Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants phase organiques par le»,Thèse de doctorat s oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse en hétérogène,UniversitéMentouri-Constantine ,(2018).

- [95] Masschelein (W.J.). – Ultraviolet light in water and wastewatersanitation. ÉditionsLewis Publishers, Boca Raton, Florida, 2008.
- [96] Dalhatou S: Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries. 2014.
- [97] Koppenol WH, Butler J, Leeuwen JWv: The Haber-Weiss cycle. *Photochemistry and Photobiology* 1978, 28(4-5):655-658.
- [98] Weinstein J, Bielski BH: Kinetics of the interaction of perhydroxyl and superoxide radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction. *Journal of the American Chemical Society* 1979, 101(1):58-62.
- [99] Crittenden JC, Hu S, Hand DW, Green SA: A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water research* 1999, 33(10):2315-2328.
- [100] Christensen H, Sehested K, Corfitzen H: Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry* 1982. 86(9):1588-1590.
- [101] , Siva R., Mohammad M. Bazri, and MadjidMohseni. "Modeling the transformation of chromophoric natural organic matter during uv/h₂o₂ advanced oxidation." *Journal of EnvironmentalEngineering* 137.10 (2011): 903-912.
- [102] Bielski BH, Cabelli DE, Arudi RL, Ross AB: Reactivity of HO₂/O⁻² radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*1985, 14(4):1041-1100.
- [103] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O⁻ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*1988, 17(2):513-886.
- [104] Bielski BH, Cabelli DE, Arudi RL, Ross AB: Reactivity of HO₂/O⁻² radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data* 1985, 14(4):1041-1100.
- [105] Elliot AJ, Buxton GV: Temperature dependence of the reactions OH⁺ O⁻² and OH⁺ HO₂ in water up to 200° C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*1992, 88(17):2465-2470.

- [106] Linden KG, Sharpless CM, Andrews S, Atasi K, Korategere V, Stefan M, Suffet IM: UV technologies to oxidize organic and organoleptic chemicals: Water Innovative Environment Research Foundation; 2005.
- [107] Pereira VJ, Weinberg HS, Linden KG, Singer PC: UV degradation kinetics and indirect modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and photolysis at 254 nm. *Environmental science & technology* 2007, 41(5):1682-1688.
- [108] Sharpless CM, Linden KG: Experimental and model comparisons of low-and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water. *Environmental science & technology* 2003, 37(9):1933-1940.
- [109] Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG: Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 2006, 63(2):269-276.
- [110] Rubio-Clemente A, Chica E, Peñuela GA: Kinetic Modeling of the UV/H₂O₂ Process: Determining the Effective Hydroxyl Radical Concentration. In: Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. InTech; 2017.
- [111] Feddoul.A et A., Dégradation de l'antibiotique la chlortétracycline en milieu aqueux par les procédés UV-C et UV-C/H₂O₂, Université Djilali Bounaama Khemis Meliana, Algerie, 2019.
- [112] Alfano OM, Cassano AE: Scaling-up of photoreactors: applications to advanced oxidation processes. *Advances in Chemical Engineering* 2009, 36:229-287.
- [113] Labas MD, Zalazar CS, Brandi RJ, Martín CA, Cassano AE: Scaling up of a photoreactor for formic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation *Helvetica chimica acta* 2002, 85(1):82-95..
- [114] Multiphysics, C. O. M. S. O. L. "Introduction to COMSOL multiphysics®." *COMSOL Multiphysics*, Burlington, MA, accessed Feb 9.2018 (1998): 32.

Annexe

Annexe 1 : Les tableaux des résultats expérimentaux de la photolyse directe

Tableau A.1 : Les valeurs expérimentales de la photolyse directe

CTC=10 mg/L ; pH= naturel ; T=25; v=2L; P=36 W; Q=8 L/min			
Temps	C/C ₀	R %	lnC/C ₀
0	1,000	0,00	0
10	0,784	21,57	-0,2
20	0,662	33,82	-0,32
30	0,539	46,08	-0,45
40	0,515	48,53	-0,61
50	0,471	52,94	-0,75
60	0,441	55,88	-0,92
CTC=20 mg/L ; pH= naturel ; T=25 C; v=2L; P=36 W; Q=8 L/min			
Temps	C/C ₀	R %	lnC/C ₀
0	1,000	0,00	0
10	0,827	17,26	-0,13
20	0,721	27,92	-0,27
30	0,629	37,06	-0,38
40	0,581	41,88	-0,54
50	0,510	48,98	-0,67
60	0,482	51,78	-0,72
CTC=40 mg/L ; pH= naturel ; T=25 C; v=2L; P=36 W; Q=8 L/min			
Temps	C/C ₀	R %	lnC/C ₀
0	1,000	0,00	0
10	0,925	7,49	-0,07

20	0,850	14,99	-0,16
30	0,787	21,25	-0,23
40	0,726	27,40	-0,32
50	0,677	32,31	-0,39
60	0,630	36,98	-0,46

Annexe 2 : Les tableaux des résultats expérimentaux du procédé UVC/H2O2

Tableau A.2 : Les valeurs expérimentales du procédé UVC/H2O2.

CTC = 20mg/L, H2O2=(20mg/L, 0.1ml),			pH= naturel, T= 25°C, V=2L, P= 36W,	Q=8L/min
Temps	C/C₀	R%		
0	1,000	0,00		
5	0,609	39,06		
10	0,443	55,73		
15	0,326	67,45		
20	0,232	76,82		
25	0,148	85,16		
30	0,086	91,41		
CTC = 20mg/L, H2O2=(40mg/L, 0.1ml),			pH= naturel, T= 25°C, V=2L, P= 36W,	Q=8L/min
Temps	C/C₀	R%		
0	1,000	0,00		
5	0,573	42,75		
10	0,407	59,33		
15	0,28	72,02		

20	0,174	82,64
25	0,085	91,45
30	0,039	96,11
CTC = 20mg/L, H2O2=(60mg/L, 0.1ml),		
pH= naturel, T= 25°C, V=2L, P= 36W,		
Q=8L/min		
Temps	C/C₀	R%
0	1,000	0,00
5	0,564	43,62
10	0,332	66,84
15	0,186	81,38
20	0,077	92,35
25	0,023	97,70
30	0,000	100,00
CTC = 10mg/L, H2O2=(60mg/L, 0.1ml),		
pH= naturel, T= 25°C, V=2L, P= 36W,		
Q=8L/min		
Temps	C/C₀	R%
0	1,000	0,00
5	0,286	71,43
10	0,057	94,29
15	0,014	98,57
20	0,010	99,05
25	0,010	99,05
30	0,010	99,05
CTC = 40mg/L, H2O2=(60mg/L, 0.1ml),		
pH= naturel, T= 25°C, V=2L, P= 36W,		
Q=8L/min		
Temps	C/C₀	R%

0	1,000	0,00
5	0,741	25,89
10	0,562	43,78
15	0,448	55,20
20	0,359	64,09
25	0,284	71,57
30	0,220	78,05
CTC = 60mg/L, H2O2=(60mg/L, 0.1ml),		
pH= naturel, T= 25°C,		
V=2L, P= 36W,		
Q=8L/min		
Temps	C/C₀	R%
0	1,000	0,00
5	0,839	16,06
10	0,715	28,45
15	0,609	39,10
20	0,538	46,17
25	0,473	52,75
30	0,423	57,65

Annexe 3 : COMSOL MULTIPHYSIQUES

Le Software COMSOL est un logiciel avancé pour la modélisation et la simulation de tout processus physique décrit par les équations dérivées partielles et il développe par la société comsol. Fondée en 1986, COMSOL développe des logiciels de modélisation mathématique qui conduisent à de nouvelles percées en physique et en ingénierie. Fournit des solutions logicielles faciles à utiliser aux problèmes d'ingénierie.

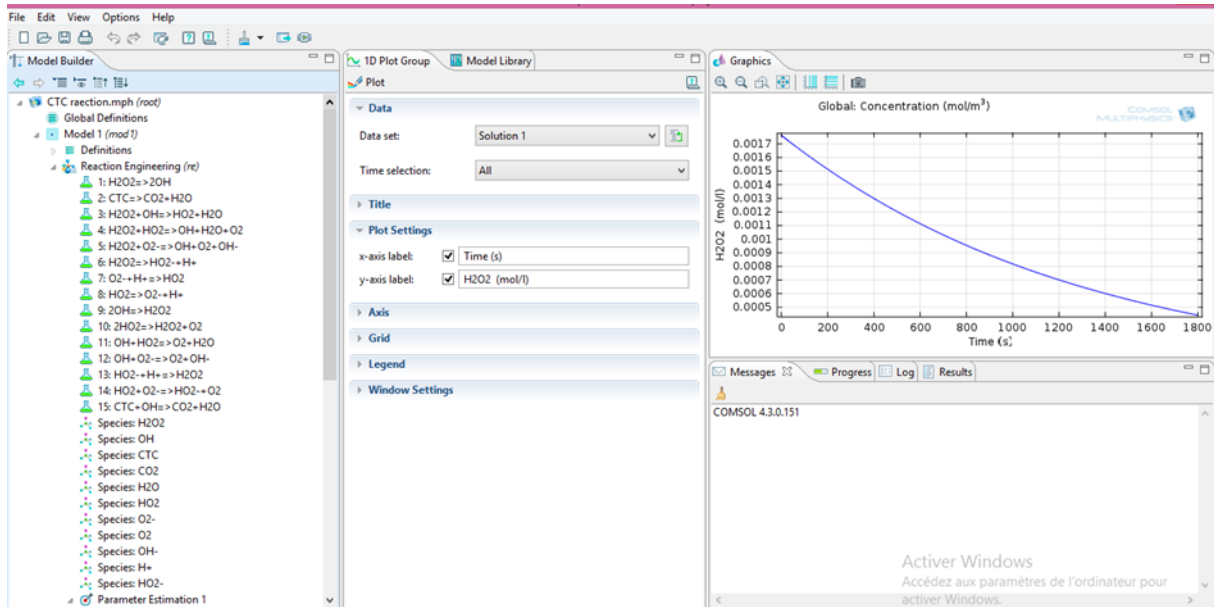


Figure A.1 :Interface de COMSOL.

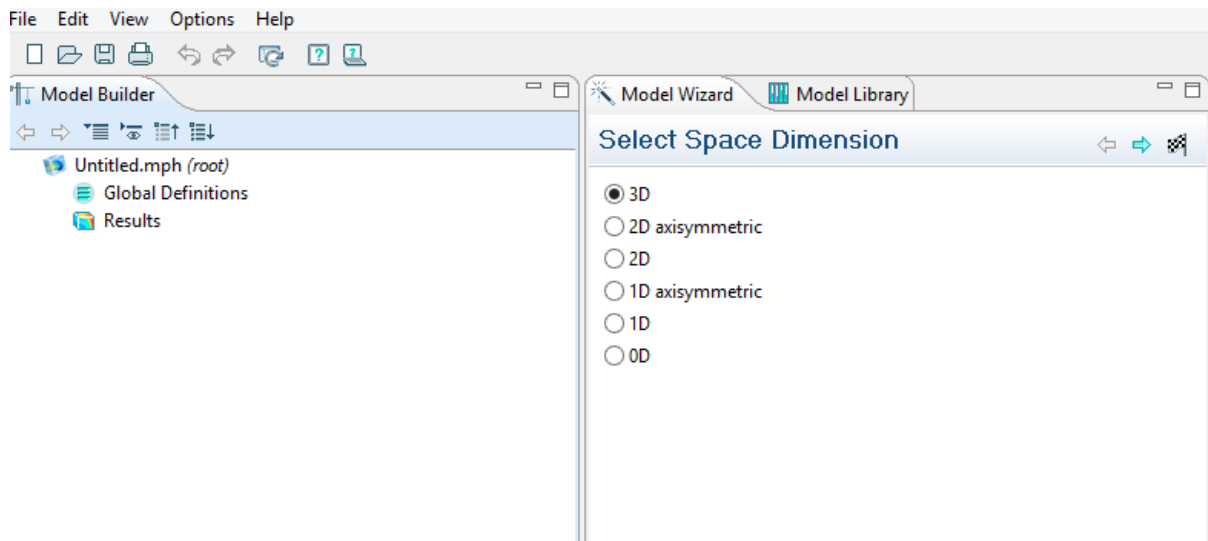
A . Avantages du logiciel COMSOL

- Le couplage des différents phénomènes physiques tels qu'électromécanismes et MDF
- Lorsqu'on travaille on peut avoir les choix entre 2 ou 3 dimensions
- On peut aussi choisir les propriétés physiques
- Son point fort est sa capacité à prendre en compte les phénomènes couplés ou multi - physiques.

B. Les étapes généralesde COMSOL

Dans ce qui suit, nous montrerons les étapes les plus importantes que nous avons suivi:

1. On choisit le modèle 0D.



Figuer A.2:le choix de 0D.

2. On choisit le module « réactions engineering » ensuite on sélectionne les espèces et on récrit les réactions que nous avons dans le mécanisme réactionnel.

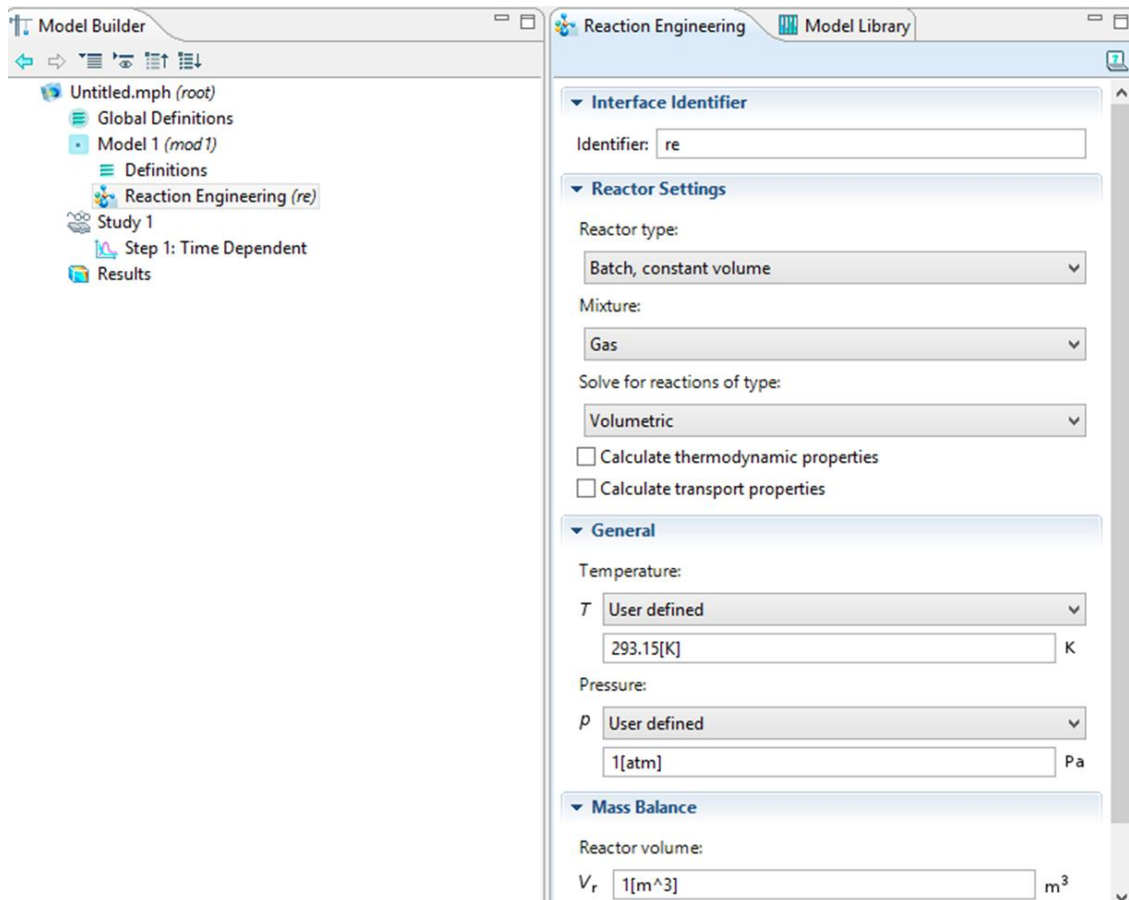
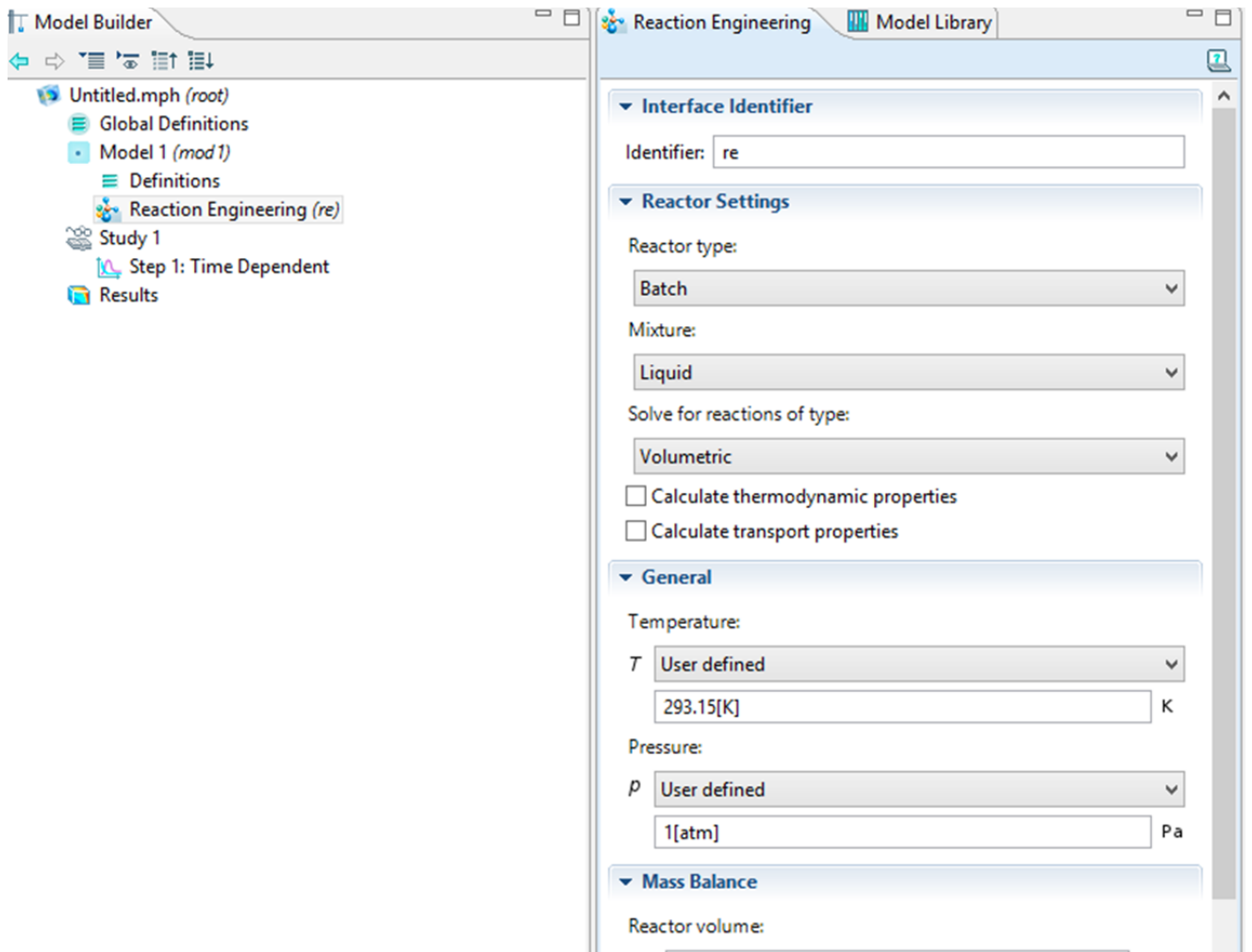
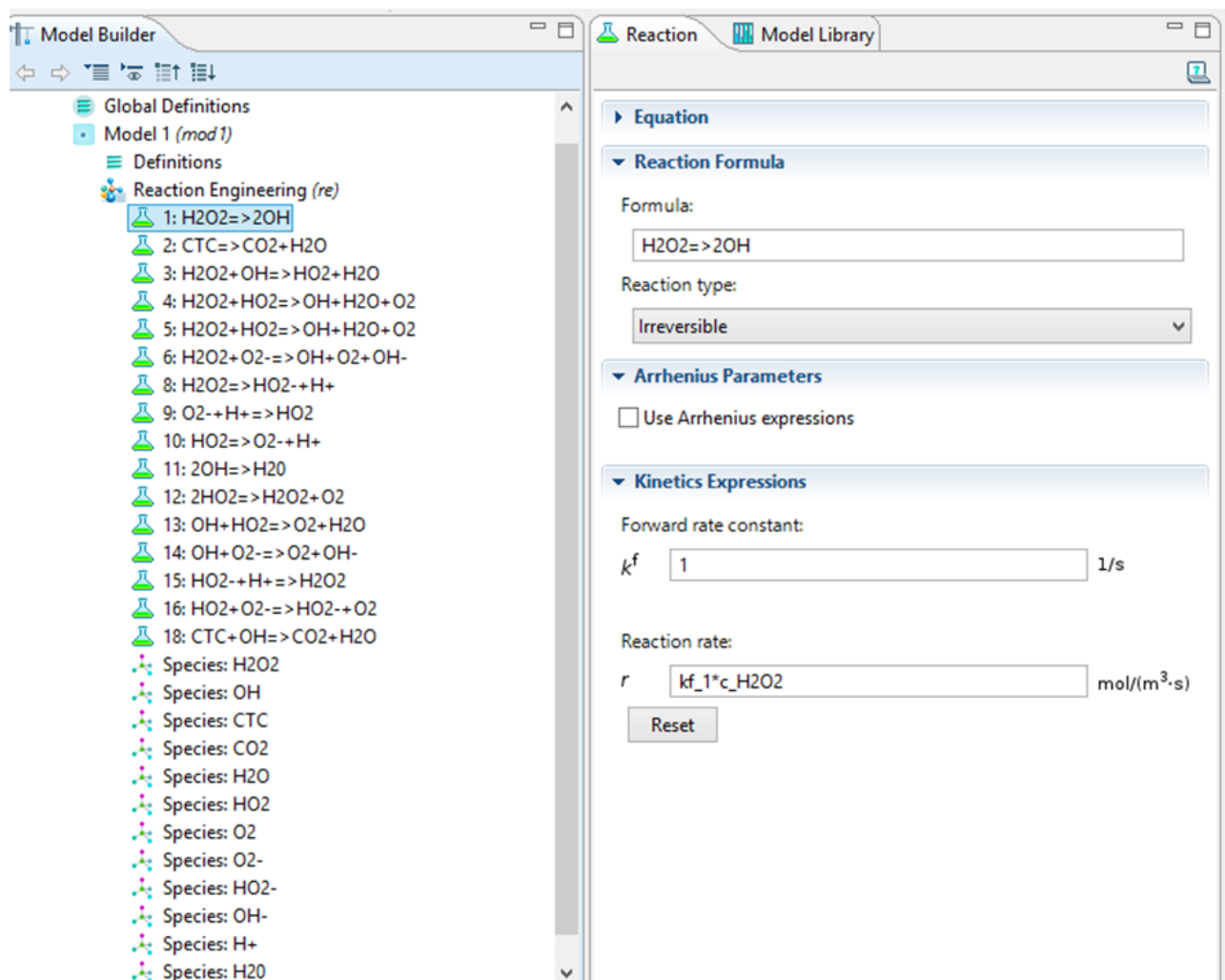
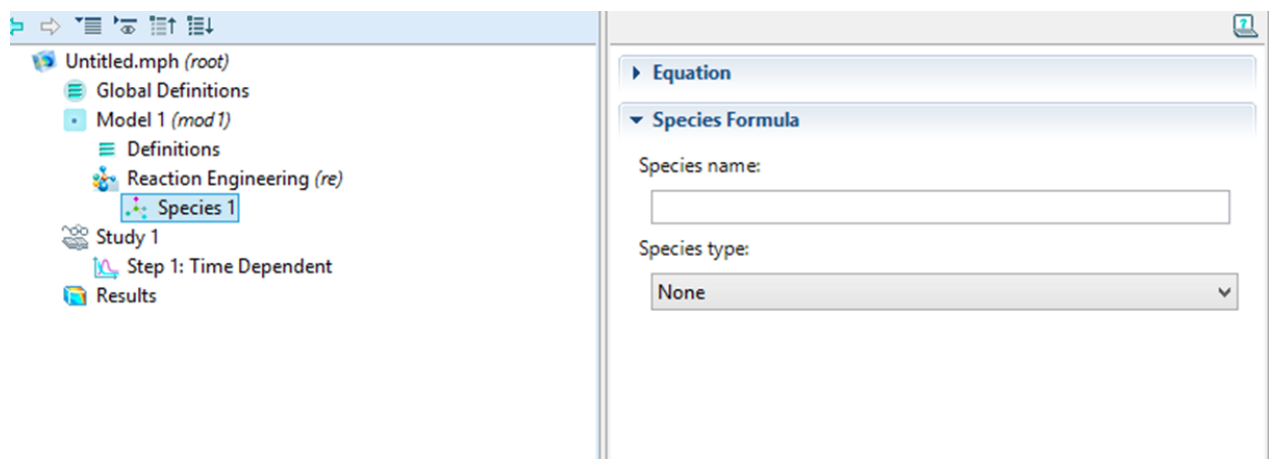


Figure A.3 : La présentation de choix (réction engineering).

3. On choisit le type de réacteur (Batch) et le type de mélange (liquide).



FigureA.4 : La présentation de choix de type de réacteur (Batch) et type de mélange (liquide).



FigureA.5 : Les réactions de mécanisme réactionnel.

4. On importe le tableau de constantes cinétiques des réactions et les paramètres photochimiques.

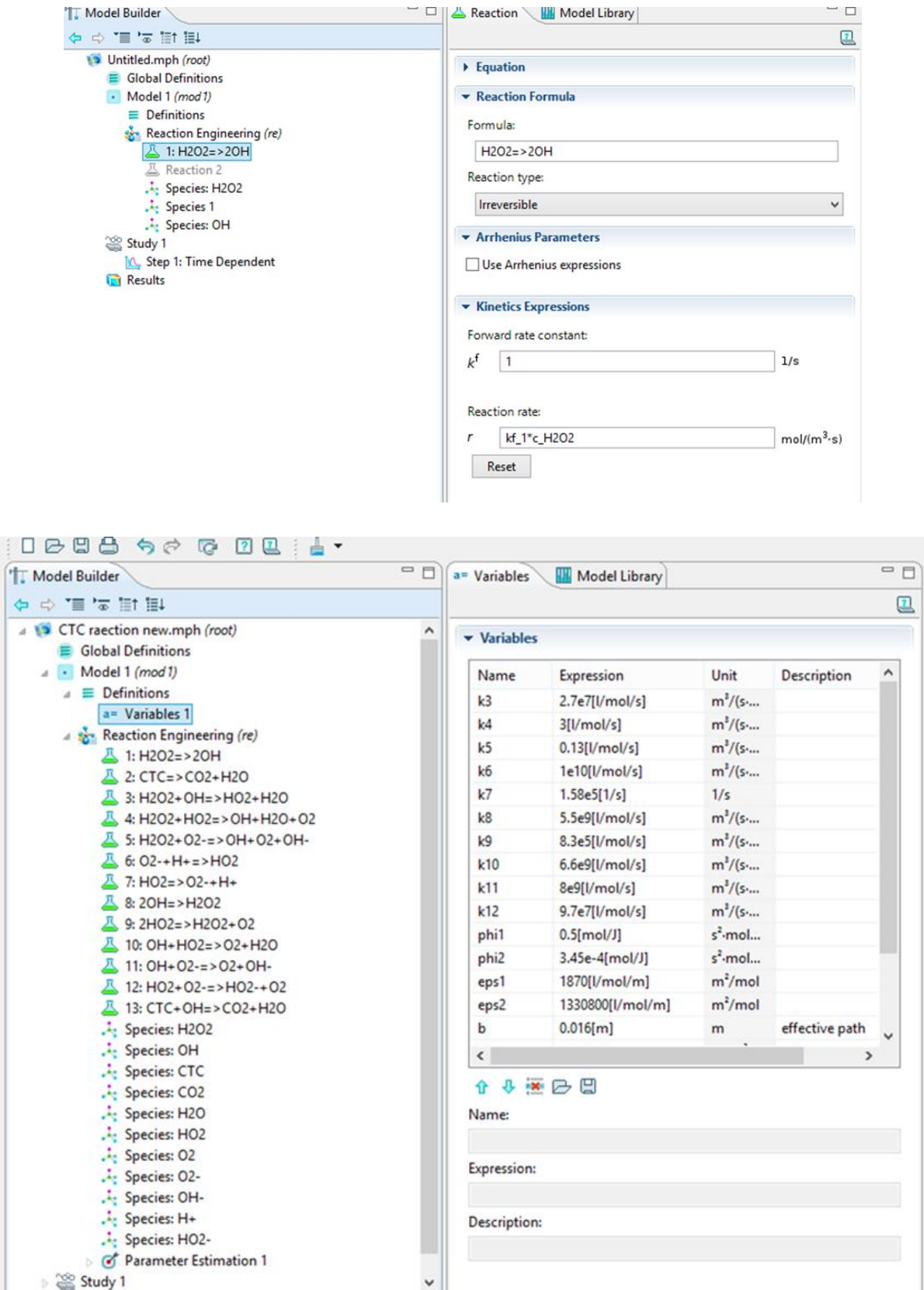


Figure A.6 :Le tableau des constants.

5. On choisit « Parameters Estimation » pour optimiser la valeur de la constante cinétique inconnue (k_{15}) à partir des données expérimentales.

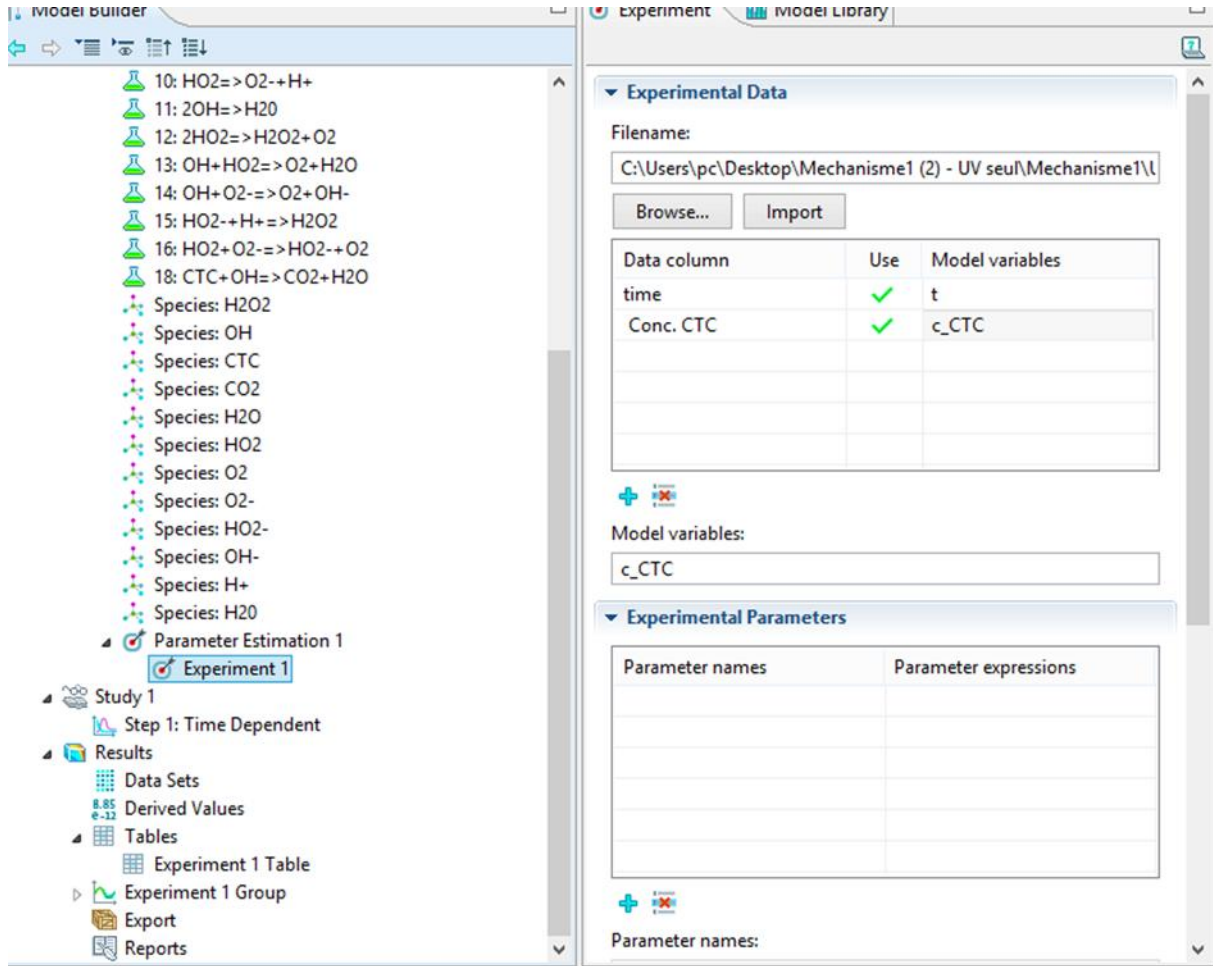


Figure A.7 :Optimisation des constantes cinétiques