Lamia.Khenniche, Kenzia Tighidet, Hamida Chabane and Farida Aissani
Etude de la dégradation photocatalytique de la Tétracycline en présence d'hydroxyapatite synthétisé dans un système batchs
International Journal Water Sciences and Environment Technologies
Vol. (xi), Issue 3, December 2026, pp. 26-31
e-ISSN: 1737-9350 p-ISSN: 1737-6688, | Open Access Journal |
www.jiste.org
Scientific Press International Limited
Received: June 2026 / Revised: August 2026 / Accepted: October 2026 / Published: December 2026

Etude de la dégradation photocatalytique de la Tétracycline en présence d'hydroxyapatite synthétisé dans un système batchs

Lamia.Khenniche[1], Kenzia Tighidet, Hamida Chabane and Farida Aissani
1- Laboratoire de Génie de l'Environnement ; Département du Génie des Procédés Faculté de la technologie Université A. MIRA de Bejaia, Algérie

Résumé
L'hydroxyapatite (HAP) a été synthétisé par la méthode de co-précipitation en présence d'une solution dihydrogénophosphate d'ammonium et de la chaux à température ambiante. Le précipité obtenu est calciné à 500°C et ainsi, le matériau recherché est obtenu. Ce dernier a été utilisé pur l'élimination de la tétracycline par photocatalyse dans un système batch.
L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'effet du temps d'irradiation, la concentration initiale en antibiotique, le pH initial de la solution et la masse du catalyseur dans la suspension sur le taux de dégradation de l'antibiotique.
Nous avons remarqué que le taux de dégradation de l'antibiotique est indépendant de la durée de l'étape de l'adsorption de l'antibiotique sur le photocatalyseur synthétisé. Pour cette raison, nous avons mené les expériences de la photodégradation de l'antibiotique en présence de l'hydroxyapatite en allumant la lampe UV utilisée dès que l'antibiotique est mis en contact avec le catalyseur. Nous avons constaté que le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant pendant 3 heures d'irradiation. Au bout de cette durée, nous avons obtenus des taux de dégradations de l'ordre de 92% pour des concentrations de 10, 20 et 30 mg/L et un taux de dégradation de l'ordre de 85% pour les concentrations de 40 et 50 mg/L. Nous avons constaté également que la vitesse d'élimination de la TC dans les conditions opératoires choisis est inversement proportionnelle à la concentration initiale en antibiotique car elle est d'autant plus rapide et plus importante que la concentration initiale est faible. 0.8 g/L est la concentration de la suspension optimale en HAP et les pH acides et neutre sont favorables pour la photodégradation de la TC.

Mots clés : Hydroxyapatite, photocatalyse, pollution, eau, traitement, environnement

Study of the photocatalytic degradation of tetracycline in the presence of hydroxyapatite, synthesized in a batch system

Abstract
Hydroxyapatite (HAP) was synthesized via the co-precipitation method using an ammonium dihydrogen phosphate solution and lime at room temperature. The resulting precipitate was calcined at 500°C to obtain the target material. This material was then used for the removal of tetracycline (TC) via photocatalysis in a batch system.
A parametric study was conducted to evaluate the influence of irradiation time, initial antibiotic concentration, initial solution pH, and catalyst dosage in the suspension on the antibiotic degradation rate.
It was observed that the antibiotic degradation rate is independent of the duration of the adsorption phase of the antibiotic onto the synthesized photocatalyst. Consequently, photodegradation experiments were performed by switching on the UV lamp the moment the antibiotic came into contact with the catalyst. It was found that the TC degradation rate decreases as the pollutant concentration increases over a 3-hour irradiation period. After this duration, degradation rates of approximately 92% were achieved for initial concentrations of 10, 20, and 30 mg/L, while rates of approximately 85% were observed for concentrations of 40 and 50 mg/L. Furthermore, under the chosen operating conditions, the rate of TC removal was found to be inversely proportional to the initial antibiotic concentration—meaning the process is faster and more extensive when the initial concentration is lower. An HAP suspension concentration of 0.8 g/L was determined to be optimal, and both acidic and neutral pH levels were found to be favorable for the photodegradation of TC.

Keywords: Hydroxyapatite, photocatalysis, pollution, water, treatment, environment.

[1] Corresponding author: lamia.khenniche@univ-bejaia.fr

1. INTRODUCTION

Ces dernières années, le monde a vu l'émergence de plusieurs techniques revêtant un intérêt assez particulier dans le domaine environnemental, notamment comme moyen de dépollution de l'air, de sol et de l'eau. Il s'agit des procédés d'oxydations avancées (PAO) dont la photocatalyse hétérogène fait partie. Plusieurs types de photocatalyseurs sont utilisés tels que ; le TiO_2, le ZnO, ZnS, WO_3, GaP, Fe_2O_3 et CdS. Les hydroxyapatites (HAPs) ont fait leur apparition en biologie et en chimie, notamment en qualité de photocatalyseurs. Des travaux ont été réalisés dans ce sens ; Salhi et al. [1] se sont intéressés à la dégradation du colorant Acide Orange 7 (AO7) par photocatalyse hétérogène en utilisant une hydroxyapatite non-stœchiométrique dopée au titane. Les résultats obtenus montrent que le matériau composite HAP-Titane a une activité photocatalytique importante ; la décoloration complète de la solution peut être atteinte après 16 heures d'irradiation. Nishikawa et al.[2] ont éliminé du méthylmercaptan par photocatalyse en présence d'un hydroxyapatite prépare à partir Ca $(OH)_2$ et H_3PO_4. L'activité photocatalytique de l'HAp serait dû à la formation de $O_2^{\bullet-}$ par irradiation UV. La décomposition photocatalytique du polluant en utilisant HAp sous irradiation UV était très efficace. Ces dernières années, plusieurs études ont été menées pour évaluer l'activité photocatalytique de l'HAP et expliquer le mécanisme de la photoactivation des hydroxyapatites, décrit dans plusieurs articles ont rapporté que l'irradiation UV entraînait une modification de l'état électronique de la surface du groupe PO_4^{3-}, générant une vacance en oxygène dans le réseau de l'HAp, puis l'électron était transféré dans l'oxygène de l'air en contact avec l'HAP. Par conséquent, il y aurait création du radical anion superoxyde : $O_2^{\bullet-}$, qui peut réagir avec des molécules organiques [2-4]. Pratap Reddy t al. et Jun et al. (2006) ont donné le même mécanisme.
Dans ce travail, nous allons présenter la dégradation de la Tétracycline, un antibiotique largement utilisé comme médicament dans la médecine humaine et vétérinaire, par photocatalyse hétérogène dans un système batch. L'hydroxyapatite préparé a été utilisé comme photocatalyseur. Une étude paramétrique a été entreprise afin de mettre en évidence l'effet d certains paramètres à savoir ; le temps d'irradiation, la concentration initiale d'antibiotique, la concentration de la suspension en catalyseur et le pH de la solution.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Synthèse du photocatalyser

Le matériau est obtenu après réaction et précipitation aqueuse de solutions d'hydroxyle de calcium Ca $(OH)_2$ et d'hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HP0_4$. Les réactifs de départ sont dissous dans un mélange (eau distillée / éthanol). Les quantités de réactifs sont prises e manière à obtenir un rapport molaire Ca / P < 1,56. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve à 100 ° C, puis calcinée à 500 ° C pendant 60 minutes. La poudre recueillie a été broyée puis stockée prête à l'emploi.

2.2. Caractérisations physico- chimiques

Le tableau 1 présente les caractéristiques texturales du matériau en plus d'une caractéristique chimique.

Table 1. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydroxyapatite préparé

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (m^3/g)	Taille moyenne des Pores (°A)	pH_{pzc}
Hydroxyapatite (HAP)	79.84	0.434	208.50	8.3

pH_{pzc} = 8,3, ce qui révèle un caractère fondamental du matériau.

2.3. Dispositif expérimental

La photodégradabilité de la tétracycline a été testée dans un réacteur batch comme il est montré sur la figure 1. Au cours des expériences, la température a été maintenue à 25 ± 2 ° C. La cuve de réaction était recouverte d'un blindage en aluminium afin de refléter les rayons exercés sur la paroi externe du réacteur. La dégradation phototcatalytique de la Tétracycline a été étudiée dans des conditions d'irradiation UV-A (Philips PL-L 9W / 10 / 4P). Des expériences préliminaires ont montré que l'influence de la température était négligeable ; il a donc été réglé à 25 ° C. Avant de commencer les tests d'irradiation UV, des expériences de photolyse et d'adsorption de 'antibiotique ont été réalisées

©2026 by the authors | Open Access Journal | ISSN Online: 1737-9350, ISSN Print: 1737-6688

avec une concentration initiale en substrat égale à 40 mg / L à pH libre et T = 25 ° C et une concentration en catalyseur de 0,8 g L^{-1}.

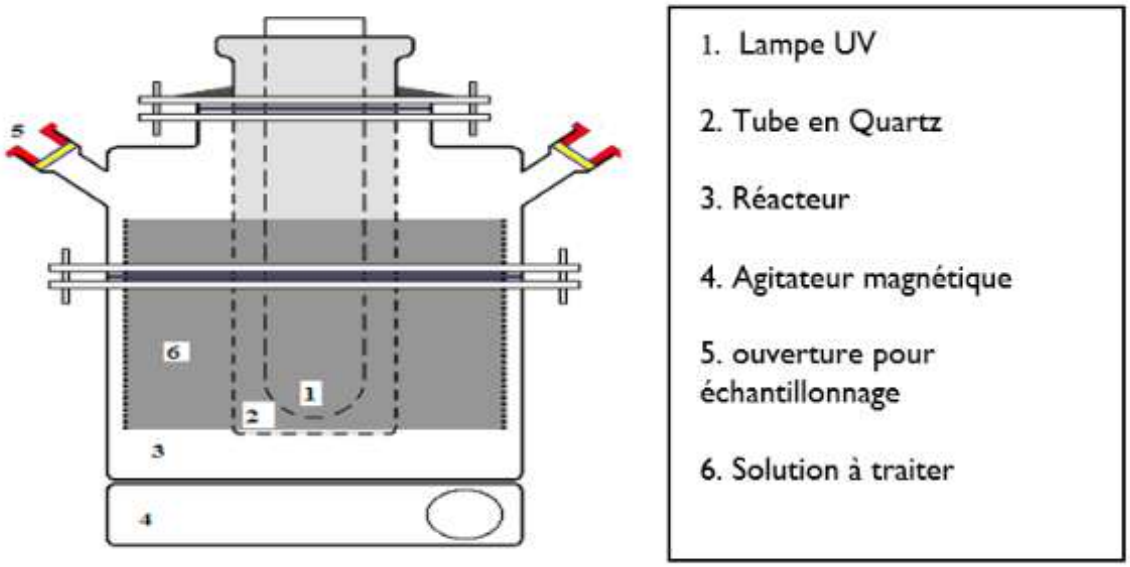

Figure 1. Dispositif expérimental en système Batch

3. Résultats et Discussions

3.1. Photolyse directe – Adsorption – Photocatalyse de la Tétracycline

Nous avons procédé à l'étude des trois processus : la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse de l'antibiotique.

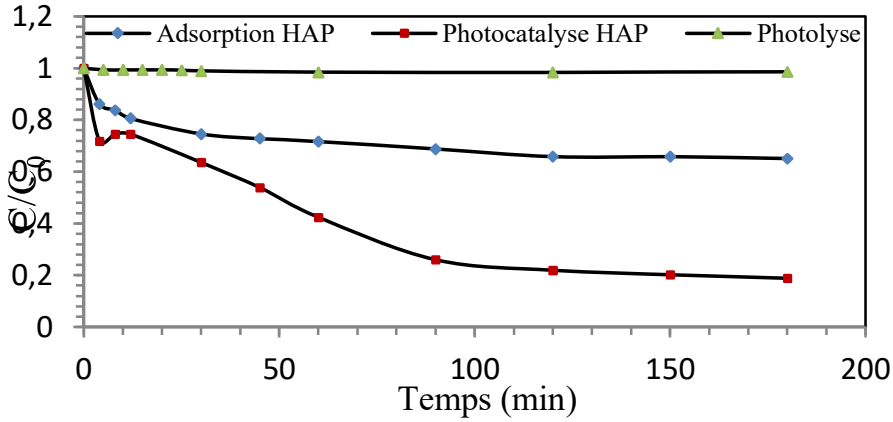

Figure 2. Cinétique d'adsorption et de dégradation de la TC par photolyse et par photocatalyse hétérogène (UVA /HAP).

D'après les figures2, la tétracycline (TC) ne subit aucune photolyse. L'antibiotique s'élimine mieux par photocatalyse, qui associe les irradiations UVA et le photocatalyseurs (HAP) comparé à l'adsorption.

3.2. Détermination du temps d'irradiation de la TC en présence du catalyseur

Des essais de photodégradation de l'antibiotique en présence de l'hydroxyapatite, précédés d'une adsorption pendant respectivement 0, 30, 90 et 180 minutes, ont été réalisés. La figure 3 montre que le taux de dégradation de l'antibiotique est le même, il se situe aux alentours de 85% quel que soit la durée de l'étape d'adsorption. Pour cette raison, nous avons lancé les essais de photodégradation de l'antibiotique directement sans passer par l'étape d'adsorption. Ce résultat suppose que le phénomène d'oxydation du polluant se fait en passant par une étape d'adsorption/désorption très rapide ou encore en solution suite au passage des radicaux hydroxyles en solution.

©2026 by the authors | Open Access Journal | ISSN Online: 1737-9350, ISSN Print: 1737-6688

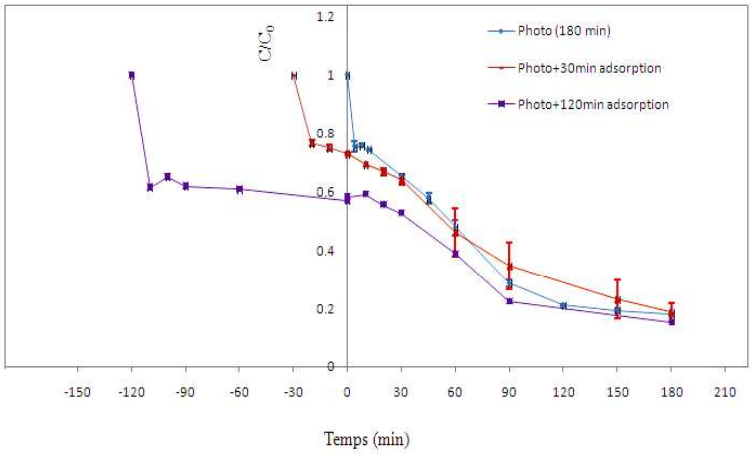

Figure 3. Elimination de la TC en présence de HAP.

Conditions : C_0=40mg/L, [HAP]=0,8g/L, pH=4.4, I= 18w/m² et T=20°C.

3.3. Effet de la quantité catalyseur sur le taux de dégradation de la TC

La quantité du catalyseur en solution a un effet important sur le rendement final de la dégradation de la TC et pour trouver la quantité optimale, nous avons traité une solution de 40 mg/L de TC avec différentes quantités de l'HAP (0.25, 0.5, 0.8, 1 g/L) pendant 3heurs. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.

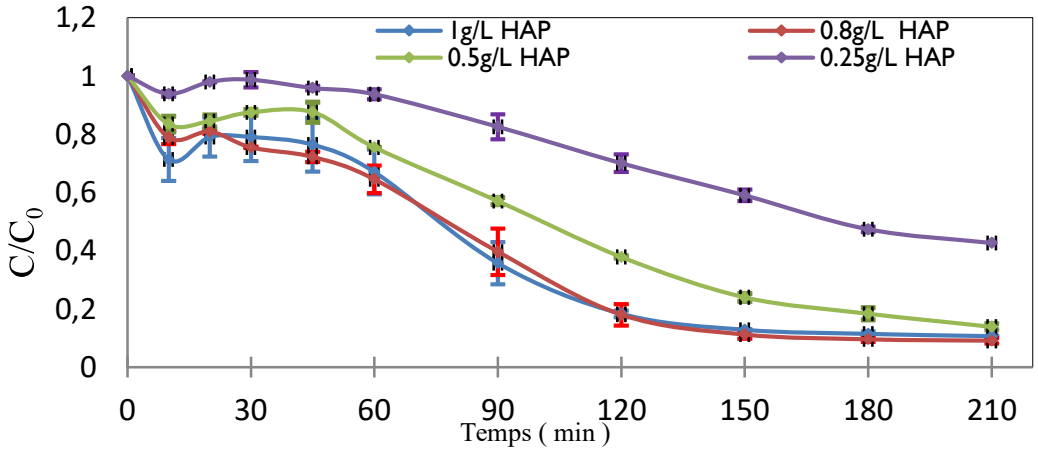

Figure 4. Effet de la masse de l'HAP sur le taux de dégradation de la TC
Conditions : C_0=40mg/L, pH=4.4, T=20°C, I= 18w/m² et T=25°C.

Les résultats obtenus montrent bien que lorsque la quantité du catalyseur augmente la quantité de l'antibiotique dégradé augmente également pour atteindre un maximum d'environ 91% correspondant à une suspension de HAP égal à 0.8 g/L. Au-delà de cette valeur, une diminution du taux de dégradation est observée. Ce phénomène peut être attribué à l'agglomération des particules donc à la diminution de la surface de contact TC/catalyseur. De plus, l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le milieu peut engendre l'opacité de la solution et donc réduit l'intensité du flux lumineux éclairant le mélange. Par conséquent, la concentration optimale de la suspension est égale à 0,8g/L en HAP.

3.3. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important du fait qu'il affecte à la fois la charge surfacique du catalyseur et celle de la molécule mise en jeu. Afin d'étudier l'effet du pH du milieu sur l'élimination de la tétracycline en milieu aqueux en présence du catalyseur (HAP), nous avons fait varier le pH initial de solution préparée à 40 mg/L de TC pour des valeurs du pH proches des valeurs de pKa de la TC de façon à cerner toutes les formes possibles de la tétracycline en milieu aqueux. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.

©2026 by the authors | Open Access Journal | ISSN Online: 1737-9350, ISSN Print: 1737-6688

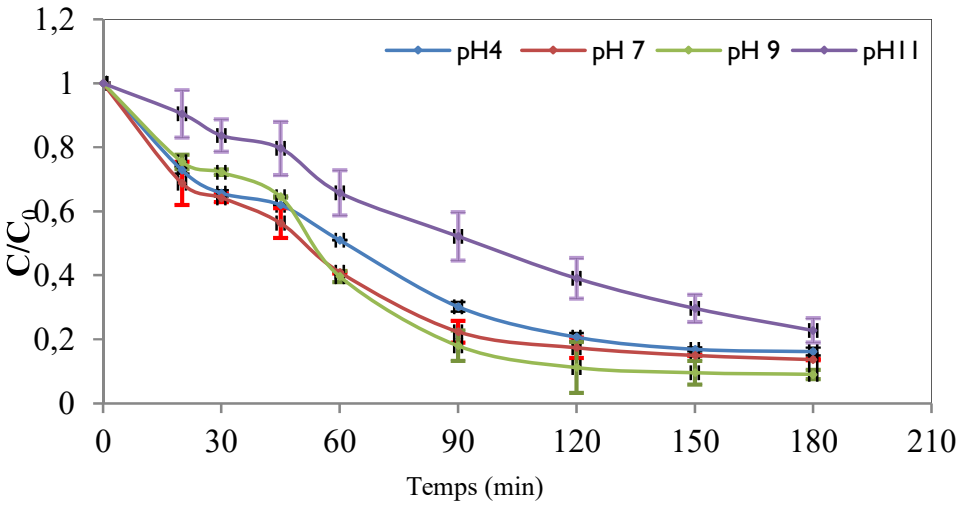

Figure 5. Influence du pH sur la dégradation de la TC
Conditions : C_0=40 mg /L, [HAP]=0,8g/L, I=18W/m² et T=25 °C

Les taux de dégradation de la tétracycline obtenus après 180 min de traitement photocatalytique pour des pH=4.4, 7.3, 9 et 11 sont 84, 87, 91 et 70% respectivement. Nous constatons que les valeurs sont assez proches pour les pH 4.4, 7.3 et 9 et légèrement plus faible pour un pH 11. Cette dernière est liée la forme du matériau et de la molécule en fonction du pH du milieu.

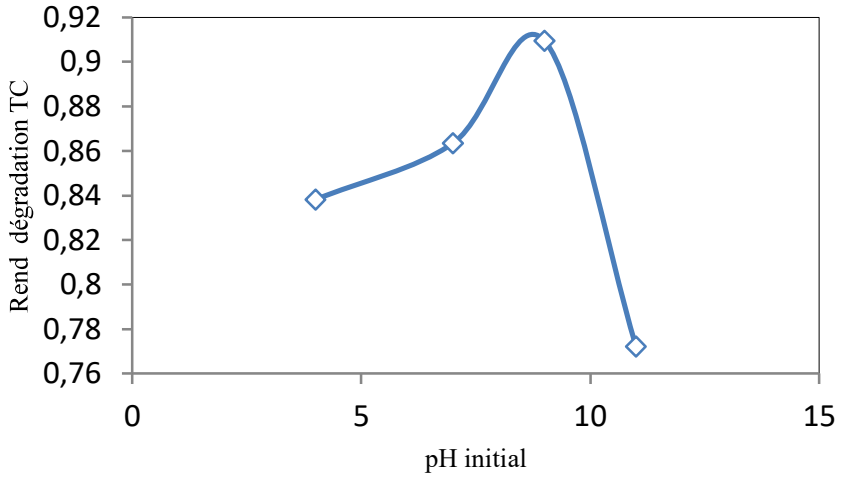

Figure 6. Détermination du pH optimal

Par conséquent, le facteur pH est important pour le système TC/HAP, l'optimum est au alentours de 9 et les pH> 11 sont à proscrire.

3.4. Effet de la concentration initiale de la tétracycline

L'effet de concentration initial en TC a été étudié a pH_{libre} = 4.4 avec une concentration en HAP égale à 0.8 g/L.
La figure 7 montre que le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Cette tendance a été rapportée pour la majorité des polluants organique.[4-6] Ce phénomène peut être attribué au fait qu'en augmentant la concentration en TC, la consommation des radicaux hydroxyles au cours de la photocatalyse augmente, de plus, la forte concentration en molécule dans le milieu rend la solution peu transmissible aux rayonnements lumineux provenant de la lampe et donc réduit le nombre de photons qui atteignent la surface de l'hydroxyapatite, par conséquent, diminue la vitesse et le rendement d'oxydation. Après 3h d'irradiation, nous avons obtenus des taux de dégradations de l'ordre de 86% à 92% pour des concentrations allant de 10 à 50 mg/L. nous constatons également que la vitesse d'élimination de la TC est inversement proportionnelle à la concentration initiale car elle est d'autant plus rapide et plus importante que la concentration initiale est faible.

©2026 by the authors | Open Access Journal | ISSN Online: 1737-9350, ISSN Print: 1737-6688

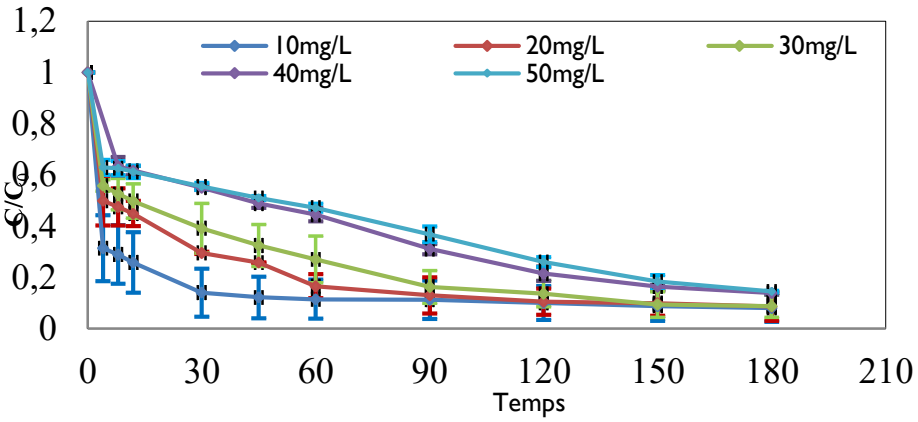

Figure 7. Effet de la concentration initial sur la dégradation de la TC en présence HAP

Conditions : [HAP] =0.8 g/L, pH=4.4, I=18 W/m^{-2} et T=20°C.

4.Conclusion

Dans ce travail, l'objectif principal est d'éliminer la tétracycline dissoute dans l'eau par photocatalyse hétérogène. Pour se faire, un photocatalyseur de type hydroxyapatite, préparé a été utilisé avec succès dans un système batch. Ce succès est attribué au taux de dégradation intéressant de la tétracycline obtenue. En effet, une étude paramétrique du système tétracycline/ hydroxyapatite a révélé que :

- *L'augmente la quantité du catalyseur engendre une augmentation de la dégradation du polluant pour atteindre un optimum de 0.8 g/L en présence de l'hydroxyapatite*
- *Le pH du milieu affecte la valeur du taux de dégradation de la tétracycline, celui-ci est optimal pour un pH= 9 et il est très faible pour des pH inférieurs à 11.*

-Le taux de dégradation de la TC diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant que la cinétique de dégradation d l'antibiotique est d'autant plus importante que sa concentration st faible.

Références bibliographiques

[1] A.Salhi, A. Aarfane, S. Tahiri, L. Khamliche, M. Bensitel,S. Rafqah, N. Benzidia , M. El Krati. (2014) Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique de l'Hydroxyapatite -Titane vis-à -vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux (J. Mater. Environ. Sci. 5 (5) 1573-1582
[2] H. Nishikawa, K. Omamiuda. (2002). Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 179 193–200.
[3] Harumitsu Nishikawa. (2007). Photo-induced catalytic activity of hydroxyapatite based on photo-excitation Phosphorus Research Bulletin 21 97-102.
[4] C. Piccirillo, C. W. Dunnill, R. C. Pullar, D. M. Tobaldi, Joao A. Labrincha, Ivan P. Parkin, Manuela M. Pintado and Paula M. L. Castro. (2013) Calcium phosphate-based materials of natural origin showing photocatalytic activity J. Mater. Chem. A; 1 6452–6461.
[5]M. P. Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam (2007) Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension Applied Catalysis B: Environmental 164-170

©2026 by the authors | Open Access Journal | ISSN Online: 1737-9350, ISSN Print: 1737-6688