

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B)



Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés
Département de Génie Chimique et de Cryogénie

THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés industriels

Par :

Messaoud BENNEMLA

**Etude de la photodégradation catalytique et
oxydative des produits pharmaceutiques en
solution aqueuse**

Soutenue Publiquement le 01 juillet 2017 devant le jury composé de :

M. S. Belaadi	Professeur	USTHB	Président
Mme. M. Chabani	Professeur	USTHB	Directrice de thèse
M. H. Khalaf	Professeur	U. Blida	Examineur
M. H. Lounici	Professeur	U. Bouira	Examineur
M. M. Nedjioui	Maître de conférences /A	U. Médea	Examineur
Mme. H. Zemmouri	Maître de conférences /A	USTHB	Examinatrice

Remerciement

Ce manuscrit conclut cinq ans de travail de recherche au laboratoire de Génie de la Réaction, sous la direction de Madame Malika CHABANI professeur à l'USTUB. Je tiens à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance pour tout son soutien sa disponibilité et ses connaissances qu'elle a su me faire partager. De plus je tiens vivement à la remercier pour la confiance dont elle a fait preuve tout au long de ce travail

Mes vifs remerciements vont à monsieur le professeur **Salah BELAADI** qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour tout l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie vivement les membres du jury: Monsieur **Hakim LOUNICI**, Professeur à l'Université de Bouira, Monsieur **Hussein KHALAF**, Professeur à l'Université de Blida, **Mohamed Nedjioui**, maître de conférences à l'Université de Médea et madame **Hassiba Zemmouri**, maître de conférences à l'USTHB. Pour avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir consacré de leurs temps à la lecture de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire de génie de la réaction pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Mes plus loyaux remerciements s'adressent à mes parents. Je ne saurais trouver les mots pour exprimer toute ma reconnaissance qui dépasse largement ces quelques années et ces quelques lignes. Une pensée également pour mes frères et mes sœurs.

Enfin, au-delà du laboratoire, il y a la vie quotidienne, merci à mes proches, à ma famille, aux amis, à tous ceux qui ont joué un rôle important, chacun à leur niveau.

Résumé

Le présent travail de thèse a pour objectif de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée, à dégrader des produits pharmaceutiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la dégradation photocatalytique et oxydative de trois produits pharmaceutiques (molsidomine, ibuprofène et oxytétracycline) en solution aqueuse. Ces principes actifs ont été choisis à cause de leur forte utilisation à l'échelle nationale et leur impact environnemental.

Les résultats, des études menées, ont montré que la molsidomine, n'est pas réfractaire, elle absorbe les radiations UV et se dégrade jusqu'à 100% sous diverses conditions opératoires comme le pH et la charge. L'oxytétracycline a montré un caractère récalcitrant, sa photodégradation est possible (68%) si les UV sont couplés aux ions OH⁻. Par contre l'oxydation de l'ibuprofène, sous les radiations UV, uniquement, est quasi-impossible. Pour les molécules persistantes comme l'OTC et l'IBU, leur dégradation était étudiée en impliquant un photocatalyseur. La pertinence de ce procédé était vérifiée en mesurant le COT, le rendement et la cinétique sous divers paramètres opératoires tels que : le pH, le flux photonique, la température, la dose en TiO₂ et la charge de la solution.

En général, l'approche des mécanismes dans les processus d'oxydation avancée est basée sur la réaction chimique en négligeant le mécanisme physique que peut être une étape importante à développer et à étudier. Les études, menées en présence du TiO₂ en suspension et immobilisé sur un film cellulosique, ont montré que la structure chimique peut influencer le processus global de la photodégradation. En effet, avec la molécule présentant plusieurs noyaux phénoliques et plusieurs liaisons conjuguées, l'étape de transfert de masse externe jouait un rôle majeur et imposait sa vitesse quelque soit la forme du TiO₂ libre ou immobilisé. Expérimentalement, l'importance de l'étape physique de transfert de masse, était estimée en examinant l'effet du flux photonique et de la vitesse de circulation sur les cinétiques de dégradation.

Dans une autre partie expérimentale, un montage a été conçu afin de réaliser des expériences de photocatalyse en lit fixe et à flux ruisselant. Ce réacteur a montré la même efficacité qu'un réacteur batch avec une dégradation totale obtenue pour l'oxytétracycline après seulement deux heures d'irradiation. De plus, la possibilité d'une réutilisation facile du support-TiO₂ est un avantage non moins important. Il est également possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle.

Enfin, nous avons développé une architecture originale, pour la modélisation de la réaction de dégradation photocatalytique des trois polluants pharmaceutiques étudiés à partir de résultats expérimentaux des trois polluants en mode batch. Les résultats obtenus ont montré que le modèle développé présente des aptitudes certaines vis-à-vis des objectifs visés (la simulation ainsi que la prédiction du taux de dégradation). De plus, l'analyse de sensibilité utilisée pour identifier les variables auxquelles le modèle est le plus sensible a montré qu'aucun des paramètres étudiés dans ce travail ne peut être négligé.

Abstract

This work of thesis aims to show the interest of the processes of advanced oxidation, to degrade pharmaceutical products. In this context, the study related to the photocatalytic and oxydative degradation of three pharmaceutical products (molsidomine, ibuprofen and oxytetracycline) in aqueous solution. These active ingredients were selected because of their strong use on the national scale and their environmental impact.

The results obtained showed that molsidomine is not refractory, absorbs UV radiation and degrades to 100% under various operating conditions such as pH and charge. Oxytetracycline has shown a recalcitrant character, photodegradation is possible (68%) if UV is coupled to OH⁻ ions. On the other hand, the oxidation of ibuprofen, under UV radiation, only, is almost impossible. For persistent molecules such as OTC and IBU, their degradation was studied by involving a photocatalyst. The pertinence of this method was verified by measuring the TOC, the yield and the kinetics under various operating parameters such as: pH, photonic flux, temperature, the amount in TiO₂ and the charge of the solution.

In general, the approach of the mechanisms in the processes of advanced oxidation is based on the chemical reaction by neglecting the physical mechanism which can be a stage significant to develop and to study. The studies, undertaken in the presence of TiO₂ in suspension and immobilized on a cellulose film, showed that the chemical structure can influence the total process of photodegradation. Indeed, with the molecule presenting several phenolic cores and several combined connections, the stage of external mass transfer played a major role and imposed its speed some is the form of free or immobilized TiO₂. In experiments, the importance of the physical stage of mass transfer was estimated by examining the effect of agitation, photonic flow and the speed of circulation on the kinetics of degradation.

In another experimental part, an assembly was designed in order to carry out experiments of fixed-bed photocatalysis and with streaming flow. This engine showed the same effectiveness as an engine batch with a total degradation obtained for oxytetracycline after only two hours of irradiation. Moreover, the possibility of an easy re-use of the support-TiO₂ is an advantage not less significant. It is also possible to adapt this process to a greater scale. Finally, we developed an original architecture for modeling the photocatalytic degradation reaction of the three pharmaceutical pollutants studied from experimental results of the three pollutants in batch mode. The results obtained showed that the developed model presents certain abilities with regard to the objectives aimed at (the simulation as well as the prediction of the rate of degradation). Moreover, the sensitivity analysis used to identify the variables to which the model is most sensitive has shown that none of the parameters studied in this work can be neglected.

الهدف من هذه الرسالة هو إظهار الفائدة من عمليات الأكسدة المتقدمة في تنقية المياه المستعملة من المستحضرات الصيدلانية. وفي هذا السياق، ركزت الدراسة على تفكيك التأكسدي الضوئي لتلات مستحضرات صيدلانية وهي: الملسيدومين، الاكسيترسيكلين، ايبوبروفان في محلول مائي. وقد تم اختيار هذه المركبات النشطة بسبب إرتفاع استخدام وتأثيرها على البيئة.

نتائج الدراسات التي أجريت أظهرت أن الملسيدومين ليست من المركبات المقاومة لعملية الأكسدة الطيفية، حيث وصلت نسبة التحلل 100% في ظل ظروف التشغيل المختلفة كدرجة الحموضة و التركيز الابتدائي للمحلول. بنسبة الاكسيترسيكلين نسبة التاكسد الطيفية % 68. في حين أن ايبوبروفان غير قابل لتأكسد في هذه الظروف وذلك لاختلاف موجة امتصاصه مع الموجة الصادرة عن المصباح. بنسبة للمركبات المقاومة لعملية التفكيك الضوئي المباشر كالاكسيتراسيكلين و ايبوبروفان قمنا باستعمال تقنية التحفيز الضوئي الغير متجانس حيث تم اختيار نصف الناقل ثاني أكسيد التيتان كمحفز وذلك بوجد مصباح فوق بنفسجي كمصدر لطاقة. حيث كشفت نتائج التجارب التي أجرينا أن هذه التقنية جد فعالة حيث قاربت نسبة التاكسد 100% بنسبة لكلتا المركبين مع اختلاف في زمن التاكسد و الذي قارب ثلاث ساعات.

الدراسة التي قمنا بها باستعمال ثاني أكسيد التيتان المثبت علي ورق السيليلور و المصنع من طرف شركة الستوم بينة أن التركيب الكميائي للمركبات العضوية المراد تفكيكها اثر كبير علي مرودية التفكيك الضوئي حيث انه بنسبة للمركبات التي تحتوي علي عدد كبير من نوة الفينوليك و الروابط المعشقة مرحلة الانتشار الخارجي للمواد تلعب دورا أساسيا في عملية التفكيك الضوئي بفرض سرعة التفكك بغض النظر عن شكل المحفز المستعمل.

في الأخير قمنا بتطوير برنامج شبكة العصبونات من اجل محاكاة عملية التفكيك الطيفي المتجانس للمركبات السالف ذكرها. حيث أظهرت النتائج أن النموذج المطور لديها مهارات جيد في المحاكاة والتنبؤ بمعدل التفكك وعلاوة على ذلك، فإن تحليل الحساسية أظهر انه لا يمكن إهمال اي عامل من العوامل التي سبق ان درسناها.

Table des Matières

Remerciement.....	I
Résumé	II
Abstract	III
ملخص	IV
Nomenclature	VIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Médicaments et Environnement

I.1. Introduction.....	4
I.2. Historique.....	4
I.3. Classification des médicaments	6
I.4. Source de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques	6
I.5. Méthodes analytiques utilisées pour détecter les composés pharmaceutiques	8
I.6. Présence des médicaments dans l'environnement	9
I.7. Présence des médicaments dans les stations d'épuration	10
I.8. Présence des médicaments dans l'eau potable.....	10
I.9. Présence des médicaments dans les eaux de surface	11
I.10. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques	12
I.11. Composés pharmaceutiques et la photocatalyse	14
I.12. Conclusion	14

Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancée

II.1. Introduction	16
II.2. Réactivité des radicaux hydroxyles	17
II.3. Constantes cinétiques de réaction entre $\bullet\text{OH}$ et composés organiques.....	18
II.4. Production des radicaux hydroxyles	21
II.4.1. Procédé d'ozonation.....	21
II.4.2. Procédé Fenton	22
II.4.3. Procédé photochimique homogène UV	23
II.4.4. Procédé Electro-Fenton	26
II.4.5. Photocatalyse hétérogène	27
II.5. Phénomène d'adsorption	33
II.6. Les sources lumineuses	34
II.7. Les composés organiques traités par photocatalyse	35
II.8. Conclusion	40

Chapitre III : Réseaux de Neurones Artificiels

III.1. Introduction	42
III.2. Historique sur les réseaux de neurones.....	42
III.3. Définition d'un réseau de neurones artificiels	43
III.4. Architecture des réseaux de neurones	45
III.5. Propriétés des réseaux de neurones	48
III.6. Algorithmes d'apprentissage.....	49
III.7. Problème du surajustement	53
III.8. Conception d'un réseau de neurones	54
III.9. Lien entre RNA et méthodes statistiques	57
III.10. Application des réseaux de neurones dans les procédés d'oxydation.....	59
III.11. Conclusion.....	63

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV.1. Réactifs chimiques utilisés.....	65
IV.2. Produits pharmaceutiques étudiés	65
IV.2.1. Ibuprofène	65
IV.2.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène	66
IV.2.1.2. Présence dans l'environnement	67
IV.2.2. Oxytétracycline	68
IV.2.3. La Molsidomine	69
IV.2.3.1. Propriétés physico-chimiques	70
IV.2.3.2. pH isoélectrique	70
IV.3. Photocatalyseurs utilisés	72
IV.4. La lampe Philips.....	75
IV.5. Dispositif expérimental	76
IV.6. Les techniques analytiques.....	78
IV.7. Protocole expérimental	81

Chapitre V: Photolyse directe UV-A

V.1. Introduction	84
V.2. Photolyse directe UV-A	84
V.3. Cinétique de la dégradation oxydative des polluants organiques.....	87
V.4. Etude des paramètres influents l'acte photochimique.....	89
V.4.1. Influence de la concentration initiale	89
V.4.2. Effet du pH	91
V.5. Conclusion.....	95

Chapitre VI : Traitement photocatalytique en milieu hétérogène

VI.1. Introduction	98
VI.2. Adsorption des polluants organiques sur le dioxyde de titane à l'obscurité.....	98
VI.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	99
VI.3. Vérification de l'ordre <i>un</i>	100
VI.4. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshewood.....	103
VI.5. Paramètres physico-chimiques gouvernant la dégradation photocatalytique	106
VI.5.1. Influence de la concentration initiale en polluant	106
VI.5.2. Effet de la concentration en photocatalyseur	107
VI.5.3. Effet du pH initial	110
VI.5.4. Effet de la température	114
VI.5.5. Effet du flux photonique	117
VI.6. Minéralisation et mécanisme réactionnel.....	119
VI.7. Conclusion	123

Chapitre VII : Dégradation photocatalytique dans le réacteur à lit fixe et à film ruisselant

VII.1. Introduction.....	126
VII.2. Adsorption des deux polluants pharmaceutiques sur le "média 1048"	126
VII.3. Etudes du Vieillissement du catalyseur supporté	127
VII.4. Effet de la vitesse de recirculation	128
VII.5. Influence de l'intensité lumineuse.....	133
VII.6. Conclusion	135

Chapitre VIII : Mise en œuvre de Réseaux de Neurones Artificiels

VIII.1. Introduction	137
VIII.2. Optimisation de l'architecture.....	137
VIII.3. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline	138
VIII.4. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène	150
VIII.5. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la photodégradation de la molsidomine	156
VIII.5.1. Optimisation de l'architecture.....	156
VIII.6. Conclusion.....	160
Conclusion générale et perspectives.....	162
Références bibliographiques	166
Annexes.....	191

Nomenclature

Abréviations

ARP :	algorithme de rétropropagation
BFGS :	algorithme de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno
COT :	carbone organique total
DCO :	demande Chimique en Oxygène
ep :	erreur d'apprentissage
IBU :	Ibuprofène
L-H:	Langmuir-Hinshelwood
MSE :	erreur quadratique moyenne
NSAID :	médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien
OTC :	oxytétracycline
PMC :	perceptron multi-couches
RNA :	réseaux de neurones artificiels
STEP :	station de traitement et d'épuration
TiO ₂ :	dioxyde de titane
TOA :	Techniques d'oxydation avancée
PZC:	point de zéro charge

Symboles latins

C ₀ :	concentration initiale en polluant (mg/l)
e :	vecteur d'erreur
E _a :	énergie apparente d'activation de la réaction de dégradation (J/mol)
G :	gradient de l'erreur.
H:	fonction du Hessien
J:	le Jacobien qui contient les dérivées premières des erreurs du réseau
k :	constante cinétique de réaction (min ⁻¹)
K :	constante d'équilibre d'adsorption
k _{app} :	constante apparente de dégradation (min ⁻¹)
K _d :	coefficient de distribution (l/kg)
K _{L-H} :	constante d'adsorption de Langmuir (mg/l)
K _{O/W} :	coefficient de partage Octanol / Eau
M _k :	approximation de l'inverse de la matrice Hessienne
m:	le nombre de masse
n :	l'ordre de la réaction
N :	taille de l'ensemble d'apprentissage
N ^C :	nombre de neurones cachés
N ^E :	nombre de variables d'entrée
R :	constante des gaz parfaits (J/mol.K)

r_0 :	vitesse initiale de dégradation du polluant (mg/L.min)
z :	nombre de charge
R^2 :	coefficient de corrélation
T :	température absolue de la solution (K)
$t_{1/2}$:	temps de demi-réaction (s ou min)
t_s :	temps de séjours (s)
$u(k)$:	vecteur des variables de commande exogènes
W_k :	vecteur de poids et biais du neurone
$y_{\text{exp } i}$:	valeur expérimentale
y_m :	moyenne des sorties RNA
$y_{p i}$:	sortie du réseau

Symboles grecs

λ :	longueur d'onde (nm)
θ_j :	représente le recouvrement de l'espèce j
η :	facteur d'apprentissage
Ψ et Φ :	deux fonctions qui dépendent de la partie acyclique du réseau de neurone

Introduction Générale

Introduction générale

Aujourd'hui, à cause d'une industrialisation grandissante et en perpétuelle évolution technique, des nouveaux produits font chaque jour leur entrée sur le marché. L'industrie pharmaceutique est un exemple de ces industries, qui est en constant développement de nouvelles molécules afin de répondre à la demande croissante des patients et consommateurs. Il existe une très grande diversité de médicaments, consommés par la population, à différentes fréquences [1-4]. Par conséquent, devant cette importante utilisation de produits pharmaceutiques par la population, il peut être suspecté que ces composés puissent être relâchés dans l'environnement là où une activité anthropique est présente. En effet, les composés pharmaceutiques peuvent être relâchés dans l'environnement à travers trois différentes voies : (i) par le déversement des eaux usées, (ii) par les sites d'enfouissement sanitaire et (iii) par l'usage agricole via l'excrétion des médicaments par les animaux. Le rejet des eaux usées constitue la principale voie d'entrée des produits pharmaceutiques dans l'environnement. En effet, les eaux usées peuvent être contaminées par les composés pharmaceutiques à cause de l'excrétion par le corps du composé à un certain pourcentage, via l'élimination dans les toilettes. Ces eaux usées contaminées sont amenées par le réseau d'assainissement aux stations d'épuration où ces effluents seront traités avant d'être rejetés dans le milieu récepteur. Cependant, le volume et la diversité des composés retrouvés sur le marché complexifient l'efficacité du traitement. En effet, certaines de ces molécules sont susceptibles, à cause de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, de passer à travers les différentes étapes de la filière de traitement d'épuration. Ces composés seront ainsi rejetés, dans l'environnement, à l'état de trace via les effluents.

Généralement, le traitement des eaux usées s'est fait de manière conventionnels (traitement biologique, procédés membranaires, adsorption sur charbon actif, coagulation-floculation, ...). Cependant, ces procédés ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. L'efficacité des techniques d'oxydation avancée (TOA) a été largement étudiée et prouvée, depuis trois décennies, sur la majorité des produits organiques : solvants, pesticides colorants et plus récemment d'autres contaminants dits émergents tels les composés pharmaceutiques, qui ne sont pas encore réglementés, mais qui sont susceptibles de l'être dans un avenir proche du fait de leur impact sur la santé et l'environnement.

L'objectif de cette thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée, comme une voie efficace à dégrader des produits pharmaceutiques. La mise en œuvre d'un procédé de dépollution réactionnel passe obligatoirement par la connaissance de la vitesse de la dégradation et des paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur les cinétiques. Ces informations restent peu nombreuses dans la littérature alors qu'elles sont indispensables au dimensionnement de réacteurs destinés à des traitements d'eau relativement chargée en composés pharmaceutiques. Dans ce contexte, notre étude a porté sur la

dégradation photocatalytique et oxydative de trois produits pharmaceutiques (molsidomine, ibuprofène et oxytétracycline) en solution aqueuse, les trois principes actifs présentent des structures chimiques différentes. Ils sont choisis à cause de leur forte utilisation à l'échelle nationale et leur impact environnemental. Cette étude comporte deux volets : le premier est une approche analytique des processus élémentaires intervenant dans la dégradation, et le deuxième, est une simulation de la photocatalyse en utilisant la méthodologie des réseaux de neurones artificiels capable de prédire les évolutions temporelles des concentrations résiduelles, sous diverses conditions expérimentales, jusqu'à l'achèvement de la réaction.

La thèse est structurée en huit chapitres suivant une introduction générale. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental, suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA).

Le troisième chapitre est consacré à une revue bibliographique centrée sur les définitions essentielles des réseaux de neurones, notamment leur apprentissage. Ensuite, nous décrivons les étapes de conception d'un modèle neuronal (choix des entrées et sorties, bases de données, structure du réseau etc...).

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie des résultats obtenus sur l'étude de la dégradation des trois polluants pharmaceutiques (molsidomine, ibuprofène et oxytétracycline) par photolyse directe UV-A.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ en suspension. Nous avons commencé par une étude d'adsorption des deux polluants sur le catalyseur à l'obscurité, suivie par une étude de cinétique de dégradation des solutions à traiter. Enfin, nous avons évalué l'effet d'un certain nombre de facteurs sur les vitesses de dégradation, comme le pH, la concentration du polluant, la quantité du catalyseur, la température du milieu réactionnel et le flux photonique.

Dans le septième chapitre, un pilote expérimental a été conçu afin de déterminer et quantifier l'influence d'un ensemble de paramètres sur la vitesse de dégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène. Dans cette partie nous avons utilisé le film média 1048, il s'agit d'un film de cellulose sur lequel le TiO_2 est immobilisé. Les essais expérimentaux ont été réalisés dans le but de concevoir, ultérieurement, un prototype en vue d'une application à une plus grande échelle.

Enfin, le huitième et dernier chapitre, est réservé à l'élaboration d'un modèle neuronal qui permet d'estimer l'évolution de la concentration des trois polluants pharmaceutiques étudiés (molsidomine, ibuprofène et oxytétracycline) à partir des conditions opératoires dans un réacteur batch. Seront appliquées les étapes de conception de réseaux de neurones décrits en chapitre 3 à savoir l'élaboration des bases d'apprentissage et de test et le choix de la structure neuronale à utiliser pour obtenir de bonnes prédictions. La dernière partie est réservée aux résultats obtenus en vue de la validation du modèle développé.

***Chapitre I : Médicaments
et Environnement***

I.1. Introduction

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols [1-3]. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng/l à µg/l dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de µg/l dans les effluents industriels et les eaux résiduaires.

Les sources d'émission sont classées en deux catégories:

- Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage;
- Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels des animaux, etc.

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques des ces substances, il faut connaître des relations dose-effet et l'estimation des expositions, s'agissant aussi bien des populations que des écosystèmes. On dispose actuellement des données sur l'impact significatif de ces substances sur la flore et la faune notamment en matière d'antibiorésistance, mais ces impacts écologiques sont encore insuffisamment évalués ainsi que les risques sanitaires sur l'homme et les animaux [4].

Des études sur les risques pour l'homme et pour l'écosystème liés aux résidus médicamenteux présents dans l'environnement sont recommandées pour comprendre leurs comportements et leurs devenir dans l'environnement [5,6].

I.2. Historique

De l'utilisation des plantes comme remèdes à certaines maladies, jusqu'à l'apparition récente des médicaments issus des biotechnologies, l'histoire du médicament est largement associée à la recherche scientifique, qui tente dès le XVI siècle de trouver un remède spécifique pour chaque maladie.

Le XIX^{ème} siècle marque une étape nouvelle grâce aux progrès de la chimie et de la physiologie : les chercheurs ont réussi à isoler des principes actifs de substances connues.

Ainsi, en 1803, la morphine est isolée à partir de végétaux par Friedrich Adam Sätürner [7]. C'est grâce à cette capacité à isoler les principes actifs que les molécules médicamenteuses pourront être par la suite synthétisées : après avoir isolé l'acide acétylsalicylique de l'écorce de saule, Charles Frédéric Gerhardt puis Félix Hoffmann vont synthétiser cette molécule en 1853: c'est la naissance de l'aspirine, commercialisée pour la première fois en 1893 [8].

L'ère moderne du médicament débute en 1937 [9], avec la découverte de l'action antibactérienne des sulfamides. En 1929, Flemming découvre la pénicilline [4], vient ensuite une phase d'accélération des découvertes. Dans les années 60, les chercheurs mettent au point une nouvelle méthode d'évaluation des médicaments existants, qui va permettre d'élaborer de nouveaux médicaments à partir de ces modèles de médicaments existants (Figure I.1).

Aujourd'hui, et pour les années à venir, c'est vers les biotechnologies que s'orientent les recherches autour des médicaments. En effet, grâce à de nouveaux outils puissants (génie génétique, biologie moléculaire, cellules souches, clonage, etc.), les chercheurs possèdent maintenant une approche génétique des pathologies humaines. En effet, les biomédicaments que les entreprises développent aujourd'hui permettent d'imaginer des solutions dans des pathologies pour lesquelles il n'existe pas encore de traitement satisfaisant: cancers, maladies auto-immunes, maladies rares, etc. [10].

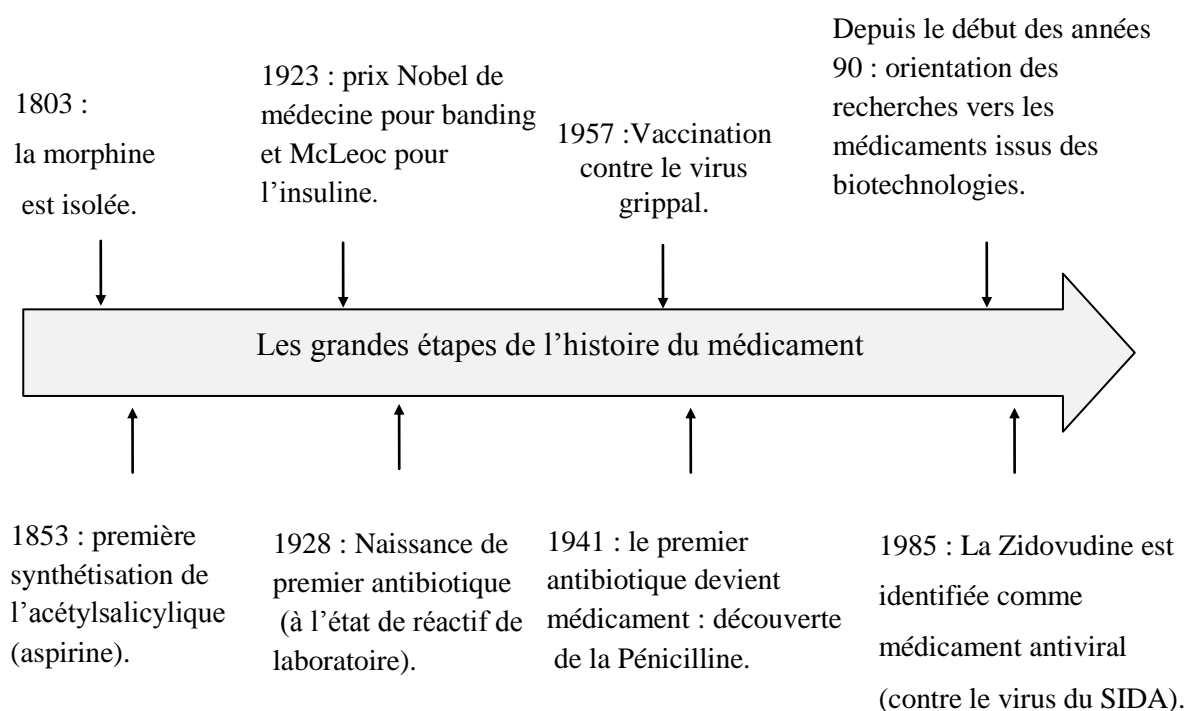


Figure I. 1 : Histoire chronologique du médicament [10].

I.3. Classification des médicaments

Dans la pratique, les médicaments peuvent être fabriqués par différents laboratoires. Ils portent alors un nom différent bien qu'ils contiennent la même substance dite " matière active" ou " principe actif ". C'est cette dernière qui est responsable des propriétés pharmacologiques du médicament, et c'est cette molécule chimique qui est étudiée lorsque sont mises en œuvre des analyses chimiques pour observer la contamination de l'environnement. On emploie alors le terme de " molécules pharmaceutiques " plutôt que celui de médicaments. Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont [11] :

- (i) l'origine ;
- (ii) le mode d'action ;
- (iii) la nature chimique ;
- (iv) la modalité d'action ;
- (v) le spectre d'action.

Dans le Tableau I.1, on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe [13,13].

I.4. Source de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques

Les substances d'origine pharmaceutique retrouvées dans l'environnement proviennent vraisemblablement de plusieurs sources :

- Effluents hospitaliers,
- Urines de personnes ingérant des médicaments,
- Eaux urbaines contaminées par les deux sources précédentes,
- Lixiviats mal collectés,
- Compléments alimentaires et traitements vétérinaires utilisés pour les animaux d'élevage ;
- Eaux souterraines profondes contaminées antérieurement lorsque les normes de rejet étaient moins strictes qu'actuellement.

La figure I.2 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet [14].

En 2002, une étude très complète a été publiée en Allemagne par T. Heberer [14]. Les principales classes de substances pharmaceutiques classées par application thérapeutique, ont été recherchées et quantifiées dans les eaux de rivière, les eaux résiduaires et dans certains cas dans les eaux potables. Les classes de substances concernées sont les suivantes :

- Analgésiques, anti-inflammatoires ;
- Antibiotiques ;
- Antiepileptiques ;
- β -bloquants ;
- Hypocholesterolemians ;
- Agents de contraste iodés ;
- Cytostatiques ;
- Hormones de synthèse / contraceptifs.

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Antibiotiques	Aminoglycosides - Apramycine - Kanamycine	Anticancéreux	Cyclophosphamide Ifosfamide
	β -Lactamines, Penicillines - Amoxicilline - Ampicilline	Anticoagulants	Warfarine
	Cephalosporines - Cefaclor - Cefalexine	Anticonvulsivants	Carbamazépine
	Sulfonamides - Sulfaméthoxazole - Sulfachloropyridazine	Anti-diabétiques	Metformine
	Fluoroquinolones - Ciprofloxacine - Erythromycine	Antifongiques	Amphotéricine
	Macrolides - Erythromycine - Tylosine	Antigoutteux	Allopurinol
	Lincosanides - Clindamycine - Lincomycine	Antihistaminiques	Cimetidine
	Phenicoles - Chloramphénicol	Anti -hypertenseurs	Propranolol
	Tetracyclines - Chlorotétracycline - Tétracycline	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Aspirine, Ibuprofène
	Trimethoprim, Polypeptides - Bacitracine, Néomycine	Antiseptiques	Triclosan
		β -bloquants	Atenolol, Bisoprolol
		Bronchodilatateurs	Fenoterol
		Régulateurs lipidiques	Fénofibrate et acide fénofibrique
		Stéroïdes et hormones	Progestérone, Testostérone
		Stimulants cardiaques	Digoxine
		Stimulants système nerveux centrale	Caféine
		Antiarythmiques	Amiodarone
		Anti- asthmatiques	Salbutamol
		Analgésiques et Antalgiques	Aspirine, Phenazone Paracetamol,

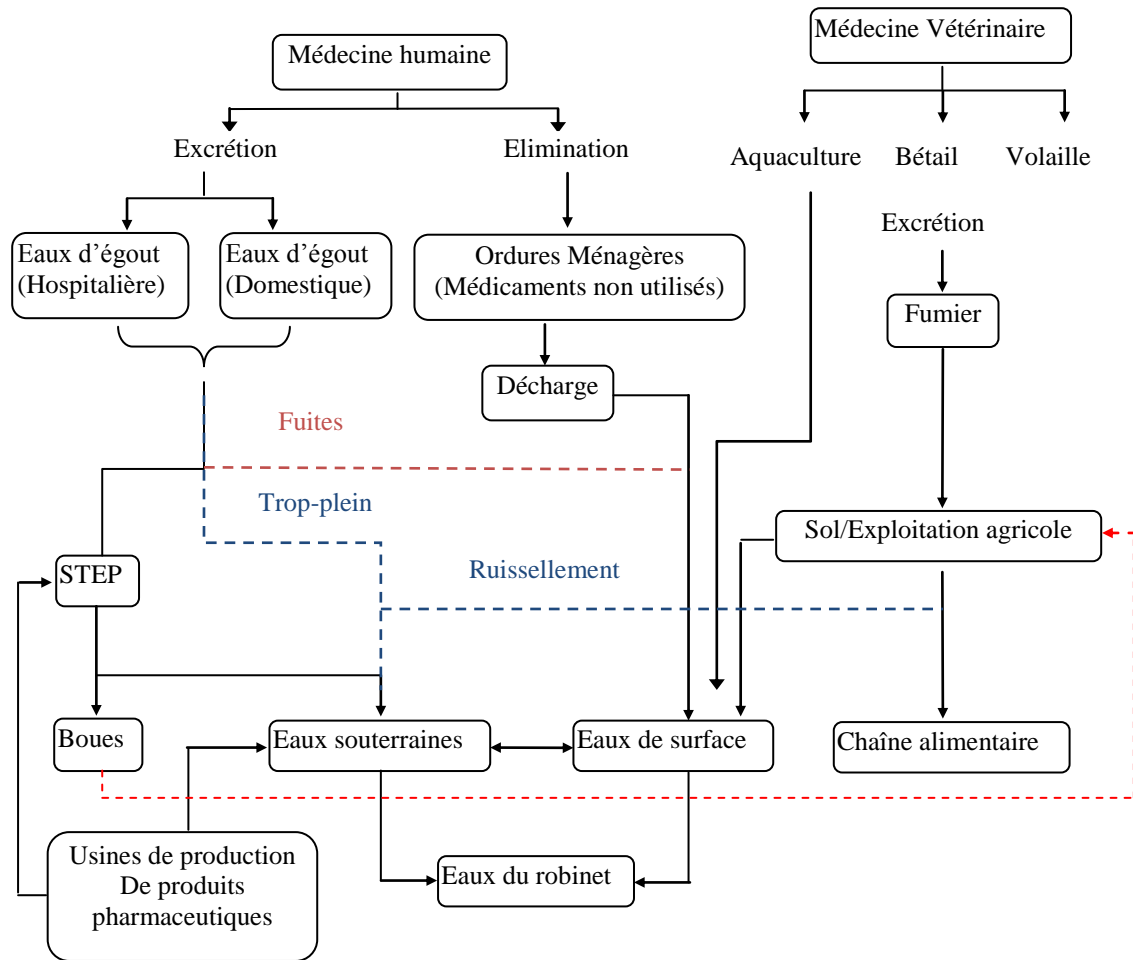


Figure I. 2: Sources et voies possibles de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique d'après Heberer, 2002 [14].

I.5. Méthodes analytiques utilisées pour détecter les composés pharmaceutiques

Les médicaments se retrouvent en règle générale à faible concentration dans les eaux (du ng/L au µg/L). De plus la matrice " eau naturelle " contient une grande quantité de substances diverses. Des méthodes d'analyse performantes ont été utilisées pour analyser ces composés dans les eaux du Bade Wurtemberg [15]:

- Extraction phase solide (sur divers matériaux spécifiques aux substances que l'on recherche)-HPLC - ESI (ElectroSpray Ionisation) - MS-MS.
- Extraction phase solide - GC - MS (après dérivatisation des composés acides).

Les limites de détection de ce genre de techniques sont de l'ordre de 3 à 5 ng/l et les limites de détermination de l'ordre de 15 ng/l.

D'autres équipes ont utilisé la HPLC à barrette de diode et détecteur à fluorescence, équipée d'une colonne ODS-Hypersil. Ils ont ainsi analysé l'acide clofibrique, des antibiotiques, de l'Imeprol et de l'Iopromil [16]. D'autres études ont été réalisées en utilisant des techniques LC-MS-MS ou GC-ESIMS, avec une limite de quantification de l'ordre de 20 ng/l [33].

I.6. Présence des médicaments dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçus beaucoup d'attention jusqu'à ce que, le lien a été fait entre le pharmaceutique ethynylestradiol et ses effets sur les poissons [17]. Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines [18-27] et l'eau de mer (carbamazépine 2 ng/l, propyphenazone 0,6 ng/l) et l'acide clofibrrique 7,8 ng/L ont été mesurés en mer du Nord [1,2]. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales [14,27], incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques (tableau I.2).

Tableau I. 2: Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [2-6].

Groupe	Produit Pharmaceutique
Antibiotiques	Oxytétracycline, Chlorteétracycline, Ofloxacin, Spiramycin, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim,
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Codéine, Acétaminophène, Métamizol, Indométacine, Ibuprofène
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.
Estrogènes et Hormones	Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
Beta-Bloquants	Aténolol, Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques. Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradées par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [3,24,28]. La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents [29,30]. Certaines études de dégradation photochimique en lumière

naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [31].

I.7. Présence des médicaments dans les stations d'épuration

La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration et dans l'environnement [20]. Effectivement, des études où le terrain et la STEP montraient que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices [32, 33].

Ainsi, des études récentes ont montré la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/l}$ [20,34,35-40]. Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont des antibiotiques, antiépileptiques, antiphlogistiques, produits de contraste, régulateurs de lipides, β -bloquants et tranquillisants [41].

Halling-Sorensen et al.,(1998) suggèrent trois devenir potentiels des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les stations d'épuration [3]:

1. Minéralisation complète avec la production de CO_2 et d'eau comme produits finaux de transformation;
2. Si les composés ou le produit de transformation sont lipophiles : rétention des médicaments par la phase solide (boues/bio-solides);
3. Décharge de ces composés dans les eaux réceptrices soit sous forme inchangée ou comme un produit de dégradation.

Le tableau I.3 récapitule les concentrations de quelques molécules pharmaceutiques mesurées dans les eaux usées en entrée et dans les rejets des stations d'épuration.

I.8. Présence des médicaments dans l'eau potable

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable (Tableau I.4).

En 2002 Reddersen et al, ont trouvé un métabolite du médicament diméthylaminophénazone, le métabolite AMDOPH, à des concentrations autour de $0,9 \mu\text{g/L}$ dans l'eau potable de Berlin [52]. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques à des procédés avancés de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avancés [53].

Tableau I. 3 : Concentrations des molécules pharmaceutiques mesurées dans les eaux usées en entrée et dans les rejets des stations d'épuration, exprimées en ng/l.

composés	pays	entrée			sortie			référence bibliographique
		moy	min	max	moy	min	max	
Oxytétracycline	Australie	395	-	740	-	-	70	Watkinson et al, 2009 [42]
	Canada	-	-	1207	220	-	440	Gagné et al, 2006 [43]
	Suède	12	-	-	< 12			Thomas et al, 2007 [44]
Hydrochlorothiazide	Espagne	1534	911	2443	901	-	1949	Gros et al, 2009 [45]
-		-	-	-	104	1160		
Aténolol	Allemagne	-	-	-	-	190	270	Huschek et al, 2004 [46]
	Croatie	395	-	740	-	-	-	Gros et al, 2006 [47]
	Finlande	-	510	800	-	40	440	Vieno et al, 2006 [48]
	France	-	-	-	-	413	868	AFSSA, 2009 [49]
		-	-	-	1700	700	3600	Mullot, 2009 [50]
		3100	2200	3900	1300	400	3500	
Ibuprofène	Canada	503	193	882	178	40	619	Gagné et al, 2006 [43]

I.9. Présence des médicaments dans les eaux de surface

Le mode de contamination des eaux de surface (rivières, lacs, etc.) le plus courant est le suivant : les substances pharmaceutiques, rejetées par les hôpitaux ou les particuliers sous traitement, sont collectées dans les STEP (station de traitement et d'épuration) urbaines.

Certaines substances peu ou pas biodégradables échappent au traitement biologique et sont rejetées en rivière par les STEP. Certains médicaments (antibiotiques, désinfectants) sont toxiques pour les bactéries peuplant les bassins de boues activées et non métabolisés. Une étude a montré que d'autres composés étaient simplement chimiquement trop résistants à la biodégradation pour être efficacement traités par les stations d'épuration urbaines dimensionnées avant tout pour éliminer la pollution organique classique [33]. Il est probable

que des STEP dimensionnées pour des temps de séjour des effluents plus longs dans les bassins biologiques permettraient la décomposition de certains composés pharmaceutiques.

Actuellement, les composés pharmaceutiques non traités par les STEP sont rejetés en rivière et la diffusion des polluants dans l'environnement (rivières, aquifères, sols) commence. Les substances pharmaceutiques sont en général très faiblement dosées mais très actives.

Tableau I. 4 : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable [3,39,53].

Composés	Pays	Concentration maximale retrouvée (ng/L)
Bezafibrate	Allemagne	27
Bleomycine	Angleterre	13
Acide Clofibrique	Angleterre	Identification qualitative
	Allemagne	70 ; 270
	Italie	5,3
Carbamazepine	Canada	24
	Etats Unis	258
Diazepam	Angleterre	10
	Italie	23,5
Diclofenac	Allemagne	6,0
Gemfibrozil	Canada	70
Ibuprofène	Allemagne	3,0
Phénazone		250 ; 400
Propylphénazone		80 ; 120
Tylosin	Italie	1,7

I.10. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques

Les effets de faibles doses de médicaments disséminés dans l'environnement sont encore assez mal connus. Les médicaments sont libérés à très faibles concentrations mais en permanence dans le milieu naturel et ce phénomène est complexe à appréhender.

Des expériences en laboratoire ont montré que de faibles doses de désinfectants n'étaient pas directement toxiques pour le milieu aquatique mais ont favorisé le développement de certaines espèces de plantes et de bactéries au détriment d'autres.

De nombreuses substances pharmaceutiques comme les perturbateurs endocriniens sont suspectées d'avoir des effets sur les écosystèmes et la santé humaine [61]. L'exposition régulière à des doses allant de 2 à 100 ng/L d'ethyloestradiol (oestrogènes) a provoqué des difformités chez *Chironomus riparius*, des modifications du ratio males/femelles à la

naissance chez *Gammarus pulex* et des malformations sexuelles chez de nombreux poissons mâles à partir de 2 ng/L.

Des études écotoxicologiques similaires ont été menées pour étudier la toxicité de l'Ibuprofène et du Diclofenac, mais il reste difficile d'estimer la toxicité pour des expositions chroniques à de faibles doses de produits, comme c'est le cas en milieu aquatique naturel. Certaines équipes ont aussi fait remarquer que les désinfectants et antibiotiques étaient d'abord très toxiques pour la flore bactérienne des stations d'épuration mais qu'à l'inverse certaines bactéries développent une résistance aux antibiotiques et pourraient devenir dangereuses pour l'homme [62].

Tableau I.5 : Présence et niveau de contamination des molécules pharmaceutiques dans les eaux de surface.

Composés	pays	Contamination ng/L			référence bibliographique
		moy	min	max	
Loratidine	Espagne	-	-	20	Gros et al, 2006 [47]
		2	-	3	Gros et al, 2009 [45]
Hydrochlorothiazide	Espagne	20	-	106	
		-	4	960	
Oxytétracycline	Australie	100			Watkinson et al, 2009 [43]
	France	0,33			Feitosa-Felizzola et al., 2009 [48]
	U.S.A	-	-	340	Kolpin et al, 2002 [55]
		-	70	1 340	Lindsey et al, 2001 [56]
Aténolol	Espagne	-	2	334	Fernandez et al, 2009 [54]
		72	-	250	Gros et al, 2006 [47]
		9	-	27	Gros et al, 2009 [46]
	France	-	0,2	34	AFSSA, 2009 [49]
		-	0,2	34	Vulliet et al, 2009 [57]
	Italie	-	50	242	Zuccato et al, 2000 [58]
	U.K	-	3	60	Kasprzyk-Hordern et al, 2007 [59]
	Pologne	-	3	22	
	Suède	-	10	60	Bendz et al, 2005 [60]

I.11. Composés pharmaceutiques et la photocatalyse

Les STEP urbaines ne sont pas aptes à traiter correctement un certain nombre de médicaments pour des raisons de temps de séjour trop courts dans les bassins de boues activées, de non-biodégradabilité ou de toxicité pour les bactéries. Il sera sûrement souhaitable de développer des procédés de traitement adaptés à cette problématique dans les années à venir. Certains auteurs font état de bons résultats obtenus par diverses techniques d'oxydation avancée (TOA) : Ozonation, UV/H₂O₂ ou O₃/H₂O₂ [63].

Doll et Frimel [16] ont publié récemment une étude très complète de la dégradation photocatalytique d'antibiotiques, de l'acide clofibrrique et d'Ioméprol en présence de matière organique naturelle. Malgré un ralentissement des cinétiques observées dans l'eau distillée dû à l'adsorption compétitive entre la matière organique et les médicaments et au piégeage des trous photo-induits par la matière organique, les cinétiques de disparition restent convenables. Une diminution de la vitesse de dégradation de 40% a été constatée en présence de 0,5g/L de carbone organique dissout. Cependant, les expériences ont été effectuées avec des concentrations de 4 mg/L de carbamazépine, ce qui est bien supérieur aux concentrations observées dans l'environnement. Ces résultats restent encourageants. Les techniques d'oxydation avancée et particulièrement la photocatalyse, semblent être une voie prometteuse de traitement.

I.12. Conclusion

Les améliorations analytiques observées ces dernières années, et spécialement les diminutions singulières des seuils de détection, permettent aujourd'hui de rendre "émergentes" des problématiques qui sont peut être anciennes. Toutefois, étant donné le nombre considérable de substances détectées, elles font apparaître de nouveaux besoins. La maîtrise de leur présence, leur transformation, et le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement pose deux défis importants : Le développement et l'optimisation des méthodes d'analyse pour les différents échantillons environnementaux. Environ 150 composés pharmaceutiques ont déjà été détectés dans l'environnement, principalement en milieux aqueux. La gamme de produits pharmaceutiques et de métabolites couverte par les méthodes d'analyse doit être élargie, en particulier pour les échantillons environnementaux avec des matrices plus complexes. La sensibilité des méthodes doit être optimisée afin de permettre l'analyse de ces composés. Le suivi des composés pharmaceutiques lors de leur transformation dans les filières de traitement.

Les études de l'évaluation des risques environnementaux doivent être réalisées pour plusieurs composés pharmacologiquement actifs, ainsi que pour leurs métabolites, les produits de dégradation ou les produits d'apparition secondaire, et en particulier, pour des mélanges de ces composés, étant donné la présence de nombreux produits pharmaceutiques dans l'environnement en même temps.

***Chapitre II : Les procédés
d'oxydation avancée***

II.1. Introduction

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des effluents pollués par des composés organique réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités humaines dont les rejets liquides domestiques et hospitaliers, ou des activités industrielles (laboratoires pharmaceutiques) qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

Le but du traitement de ces effluents est essentiellement la protection de l'écosystème, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancée qui sont : rapide, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution ont vu le jour.

Ces méthodes d'oxydation sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui pourront décomposer les molécules biorécalcitrantes et les rendre potentiellement plus biodégradables ou les transformer en composés minéraux (CO_2 , H_2O , NO_3^- ...). Le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,05 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant. Parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), peuvent être identifiés les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés couplés avec les rayonnements UV en phase homogène ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, respectivement)[64].

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre, est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes.

II.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [65]. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $OH/O^{\bullet-}$. Il se trouve sous forme de $\bullet OH$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\bullet OH$, H^+/H_2O) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (tableau II.1). 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 [66]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [67]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [68]. En milieu fortement alcalin (pKa = 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée $O^{\bullet-}$:

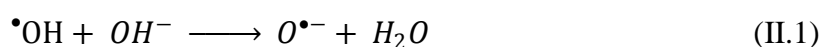


Tableau II. 1 : Potentiels standards de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [69].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\bullet OH$	2,80*
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$HO_2\bullet$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
O_2	1,23

* En milieu acide et pour la réaction : $\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$

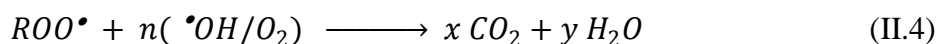
Le tableau précédent, résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [70]:

II.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

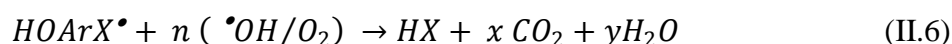


Le radical R^\bullet ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH [66] :



II.2.2. Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes:



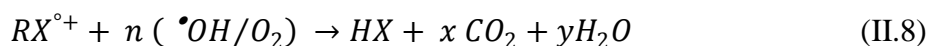
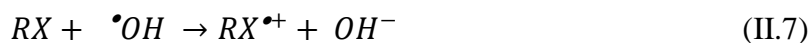
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (Tableau II.2) nous permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

Tableau II. 2 : Orientation de la réaction d'hydroxylation lors de la substitution électrophile sur les aromatiques [71].

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
Activants modérés et forts: $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NHCOR$, $-OH$, $-OR$	Désactivants forts: $-NO_2$, $-CF_3$, $-NR_3^+$, $-COOH$, $-COOR$, $-COR$, $-SO_3H$, $-CN$
Activants faibles: Alkyles, phényles	Désactivants faibles: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$

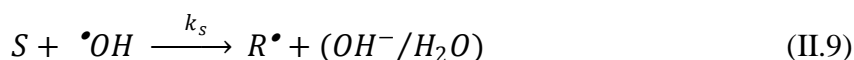
II.2.3. Transfert d'électrons (oxydoréduction):

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:



II.3. Constantes cinétiques de réaction entre $^\bullet OH$ et composés organiques

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les substrats organiques (S) obéit à une loi cinétique d'ordre 2: ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $^\bullet OH$:



Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique S de la manière suivante (k $^\bullet OH$ étant la constante de vitesse de la réaction entre S et $^\bullet OH$):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \cdot_{OH} [\cdot OH][S] \quad (II.10)$$

La réaction qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires et sous-produits d'oxydation formés, des processus extrêmement rapides avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire. On peut donc écrire:

$$-\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 0 \quad (II.11)$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre *un* par rapport à la concentration en composé organique:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{app} [S] \quad (II.12)$$

Avec :

$$k_{app} = k \cdot_{OH} [\cdot OH]$$

Il s'ensuit donc que la cinétique de dégradation du substrat organique par les $\cdot OH$ peut être décrite par l'équation ci-dessous:

$$-\frac{d[S]}{d[S]_0} = k_{app} t \quad (II.13)$$

Le suivi de la disparition du substrat *S* en fonction du temps permet donc d'estimer expérimentalement la constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre.

La constante de vitesse d'ordre 2 (constante absolue de la réaction d'oxydation du *S* par $\cdot OH$) peut être déterminée par la méthode de cinétique de compétition, en mettant en compétition le substrat de constante k_s , à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue [72]. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés *S* et *S'* ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations suivantes :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\cdot OH} [\cdot OH][S] \quad (II.14)$$

$$-\frac{d[S']}{dt} = k \cdot_{OH(S')} [\cdot OH][S'] \quad (II.15)$$

L'intégration et le rapport des équations (II.14) et (II.15) conduit à l'équation (II.16):

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_s}{k_{s'}} * \text{Ln} \frac{[S']_0}{[S']_t} \quad (II.16)$$

La constante $k'_{\cdot OH(S')}$ étant connue, la pente du graphe $\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t}$ en fonction de $\text{Ln} \frac{[S']_0}{[S']_t}$ permet de déterminer $k_{\cdot OH(S)}$. Le Tableau II.3 présente les valeurs de constantes de vitesse de réactions des $\cdot OH$ avec quelques composés organiques. 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 (Tableau II.3).

Tableau II. 3 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\bullet\text{OH}$ et quelques composés organiques.

Composé	k (L/mol.s)	Référence
Benzène	$7,9 \times 10^9$	Wojnárovits et Takács, 2008 [73]
Toluène	$5,1 \times 10^9$	
Phénol	$6,6 \times 10^9$	
2-Méthylphénol	$1,1 \times 10^{10}$	
4-Méthylphénol	$1,2 \times 10^{10}$	
4-Nitrophénol	$3,8 \times 10^9$	
<i>N</i> -Phenylhydroxylamine	$1,5 \times 10^{10}$	
Aniline	15×10^9	
Azobenzène	$2,0 \times 10^{10}$	
Acide oxalique	$0,14 \times 10^7$	Oturán et al, 2008b [74]
Acide formique	$8,2 \times 10^7$	
Acide acétique	$2,8 \times 10^7$	
Acide glyoxylique	$2,3 \times 10^7$	
Anhydride Phtalique	$9,1 \times 10^8$	Trabelsi et al, 2009
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	$2,06 \times 10^{10}$	Murati et al, 2009 [76]

Il faut noter aussi que ce radical peut réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisés dans le traitement des eaux (Tableau II.4). En général, l'oxydation de ces composés inorganiques présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées aux valeurs des composés organiques.

Tableau II.4 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\bullet\text{OH}$ et quelques composés inorganiques [77,78]

Composé	k ($\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$)
HSO_4^-	$3,5-17 \times 10^9$
H_2O_2	$2,7 \times 10^7$
Fe^{2+}	$3,2 \times 10^8$
Cu^{2+}	$3,5 \times 10^8$
Cl^-	$4,3 \times 10^9$
ClO^-	$8,8 \times 10^9$

II.4. Production des radicaux hydroxyles

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique...etc.

II.4.1. Procédé d'ozonation

II.4.1.1. Ozonation

L' O_3 se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : $\cdot OH$ (radical hydroxyle), $O_2^{\cdot -}$ (radical superoxyde), HO_2^{\cdot} (radical hydroperoxyde),...etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité de $O_2^{\cdot -}$ et de HO_2^{\cdot} avec des composés organiques étant moins importante [79].

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone sont schématisés par la Figure II.1 et constituent ce que l'on appelle les modes d'action directs et d'action radicalaire de l'ozone.

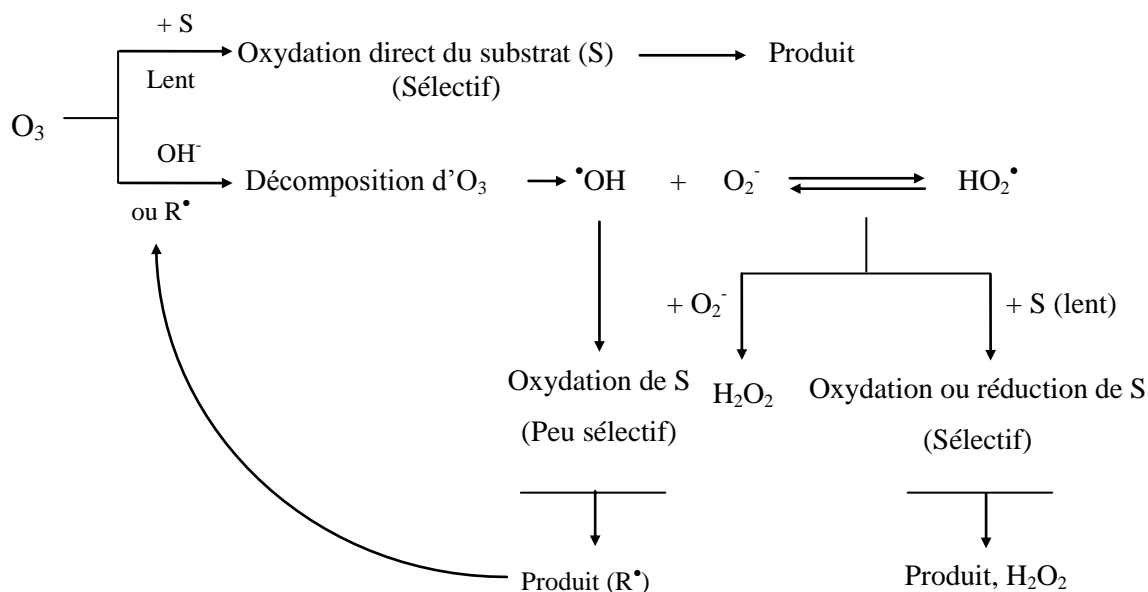
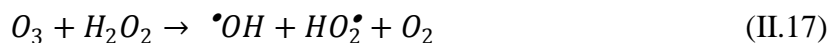


Figure II. 1 : Mode d'action de l'ozone dans l'eau [80, 81]

Les ions hydroperoxydes HO_2^- , forme basique de H_2O_2 , peuvent jouer le même rôle d'initiateurs que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production de radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ($pK_a H_2O_2/HO_2^- = 11,6$).

II.4.1.2. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant la réaction II.17 [82] :

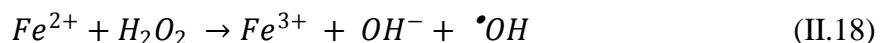


Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation de radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre l'ozone O_3 et le peroxyde H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O_3 , les réactions parasites consommant les $\bullet OH$ et le type de polluant [83]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés photochimiques (irradiation UV), de fonctionner dans une eau de forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

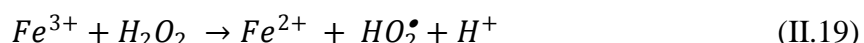
II.4.2. Procédé Fenton

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [84]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors réactif de Fenton, constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [84-88]. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [89] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques.

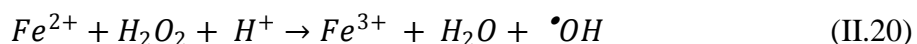
La réaction principale, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux et les réactions radicalaires en chaîne sont présentées ci-dessous:



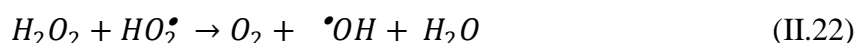
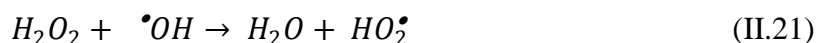
Le Fe^{3+} généré peut ensuite réagir avec le H_2O_2 pour régénérer le Fe^{2+} selon la réaction suivante:



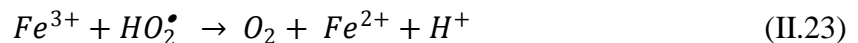
En milieu très acide, la réaction de Fenton peut s'écrire sous la forme suivante:



Dans leur étude sur la décomposition du H_2O_2 par des sels de fer, Haber et Weiss [90] ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au Fe^{3+} , le H_2O_2 se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de Fe^{3+} formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide (souvent appelées «cycle de Haber-Weiss»):



Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss (Eq.II.21) a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer ferrique. En revanche, la deuxième réaction (Eq.II.22) (souvent appelée "réaction de Haber-Weiss") a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne. En effet, Koppenol et al [91] ont montré que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec HO_2^\bullet ou $O_2^{\bullet-}$ était trop lente pour être une source efficace en radicaux hydroxyles, résultat confirmé par Czapski et Ilan [92] qui ont montré que la deuxième réaction était un processus extrêmement lent en milieux aqueux ($k < 10 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$). Les résultats de Bielski et al [93] confirment cela, avec des constantes de vitesse estimées à 0,5 et 2,25 $\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ pour la réaction II.21 en milieu acide fort et la réaction II.22 en milieu légèrement acide ou neutre, respectivement. Il était donc nécessaire de faire intervenir une autre réaction pour expliquer la formation d'oxygène observée dans les expériences réalisées. En fait, la réduction du radical HO_2^\bullet par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide [80] :



II.4.2.1. Les inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients:

- La très lente régénération de Fe^{2+} (catalyseur) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.

Les inconvénients du procédé Fenton font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques: Fenton et l'électrochimie (électro-Fenton), Fenton et la photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

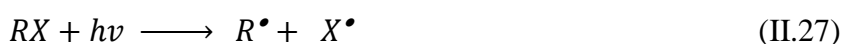
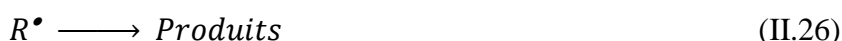
II.4.3. Procédé photochimique homogène UV

L'irradiation UV est utilisée dans le traitement des eaux plus souvent à des fins de désinfection que de décontamination. Dans ce dernier cas, elle peut impliquer deux processus différents: la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa décomposition. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. La photolyse indirecte, quant à elle, implique l'absorption de la

lumière par une molécule autre que les produits chimiques à traiter, engendrant ainsi la formation d'intermédiaires excités. On parle de photo-transformation indirecte lorsque d'autres espèces excitées transfèrent de l'énergie, des électrons ou des atomes d'hydrogène au produit chimique pour induire la transformation. Ces intermédiaires excités réagissent avec la molécule à traiter pour entraîner sa dégradation. On parle également de photolyse sensibilisée.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la photolyse directe. Cette dernière est régie par deux principaux paramètres : le coefficient d'absorption molaire de la molécule et le rendement quantique. Ces deux paramètres sont spécifiques du composé chimique et conditionnent l'interaction entre la molécule et la lumière. Le coefficient d'absorption molaire traduit le taux de radiation qu'un composé en solution peut absorber à une longueur d'onde donnée. La première loi de la photochimie établit que seule la lumière absorbée peut produire un effet photochimique. De ce fait, le traitement des contaminants par UV n'est efficace que si l'irradiation UV émise par la lampe est absorbée par le contaminant [95].

Les réactions (II.24) à (II.29) sont initiées par l'absorption de lumière par le substrat (R) à dégrader. Les molécules absorbant l'énergie lumineuse sont soit activées (R^*) (réaction II.24), soit dissociées (réaction II.27), le mécanisme induit dépendant du type de substrat étudié [96]. En présence de dioxygène, la molécule excitée va produire un radical R^\bullet (réaction II.25) ou RO_2^\bullet (réaction II.28), selon sa nature. Ce sont ces espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photoproduits (réactions II.24 et II.29). Par la suite, les photoproduits peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

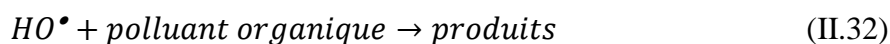
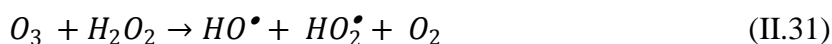
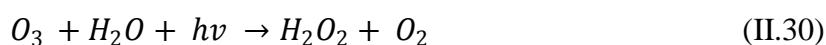


L'absorption d'un photon dans le cas de la photolyse en phase aqueuse est une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'une molécule subisse une transformation par photolyse directe [97]. L'énergie absorbée doit être suffisante pour provoquer le clivage de liaisons, des réarrangements, des réactions d'oxydation ou de réduction. La photo-transformation entre en compétition avec d'autres processus de désactivation tels que l'extinction, et d'autres processus radiatifs ou non. En conséquence, la fraction des molécules excitées qui subissent réellement une photo-transformation (rendement quantique) est généralement bien inférieure à un (habituellement $< 0,1$ et parfois $< 0,01$) [98, 99].

II.4.3.1. Photolyse de l'ozone (O_3/UV)

Dans le but d'augmenter la réactivité des oxydants électrophiles notamment l'ozone, vis-à-vis de certains composés organiques (composés saturés, composés chlorés, certaines familles de pesticides), des études ont montré que ceci est possible, soit en augmentant le pH du milieu, soit en l'irradiant sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles ($E = 2,8V$) lesquels sont moins sélectifs.

Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. En solution aqueuse, ce dernier conduirait à la formation du peroxyde d'hydrogène (réaction II.30) qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (réaction II.31). Outre son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [100,101].



II.4.3.2. Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 / UV)

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ($\approx 254nm$) ou de l'UVA ($\approx 365 nm$). Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [102]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H_2O_2 :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [103] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [79]. Le procédé est donc très dépendant du pH.

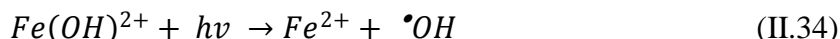
Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H_2O_2 en deux radicaux $\bullet OH$.

II.4.3.3. Photo-peroxonation ($O_3/H_2O_2/UV$)

Dans la Photo-peroxonation, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (réaction II.27). L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3 en milieu aqueux, en radicaux $\bullet OH$. Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photo-décomposition directe et décomposition radicalaire [104]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

II.4.3.4. Procédé Photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/visible pour le traitement d'eaux usées. L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ par la catalyse de réaction de Fenton d'une part, et par la photolyse du Fe^{3+} (réaction II.34) ainsi que celle du peroxyde d'hydrogène (réaction II.33) d'autre part, mais la contribution de cette dernière réaction à la méthode photo-Fenton peut considérer négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 augmente plus la quantité de $\bullet\text{OH}$ produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation est important. Mais les concentrations trop élevées de ces réactifs peuvent diminuer l'efficacité du procédé à cause d'augmentation de la vitesse des réactions parasites. D'où la recherche d'un rapport $r = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$.

Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques une fois H_2O_2 consommé. Bien que moins exposé à la turbidité de la solution que les autres procédés de photolyse, ce procédé en est malgré tout dépendant.

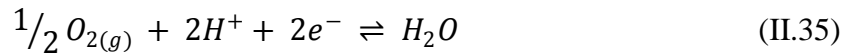
Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes:

- Un apport supplémentaire de radicaux $\bullet\text{OH}$ par la photo-réduction du Fe^{3+} ;
- Une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- Une minimisation de la réduction des $\bullet\text{OH}$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [105].

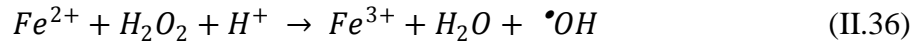
L'un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en compte. En outre, il s'en suit la génération de photo-produits parfois difficiles à identifier.

II.4.4. Procédé Electro-Fenton

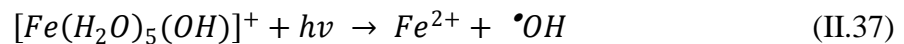
Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées par différentes équipes de recherche. Il faut distinguer dans ces traitements oxydant électrochimiques deux types d'électrodes. Dans le premier cas, l'électrode est active et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure ou feutre de carbone [106] selon la réaction II.35.



Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H_2O_2 , une quantité des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton :



Pour améliorer la performance de cette technique, la solution à traiter est irradiée avec une lumière Ultraviolette de $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm. Certains auteurs attribuent l'absorption de la lumière à un complexe de Fer, lequel conduirait à une production des radicaux hydroxyles selon l'équation (réaction II.37).



Cette deuxième réaction expliquerait l'augmentation de la vitesse de dégradation observée en l'absence de la lumière. En outre, selon certains auteurs, les complexes du Fe^{3+} avec les acides carboxyliques formés lors de la destruction des molécules mères sont rapidement décomposés photochimiquement en CO_2 [107].

Un autre procédé électrochimique est la peroxy-coagulation, qui utilise une anode soluble (anode sacrificielle) de fer. On a alors une injection continue des ions ferreux (Fe^{2+}) de l'anode à la solution et une partie du Fe^{3+} produit par la réaction de Fenton (réaction II.36) précipite sous forme de $Fe(OH)_3$. Les polluants organiques sont éliminés de la solution traitée par l'action directe des radicaux hydroxyles d'une part, et parallèlement à cette réaction, par leur coagulation avec le précipité de $Fe(OH)_3$ d'autre part.

En résumé, les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent donc de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes:

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe pour lesquels un réactif de transfert d'électron (oxydation anodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électro-Flottation, électro-Floculation et électro-Fenton.

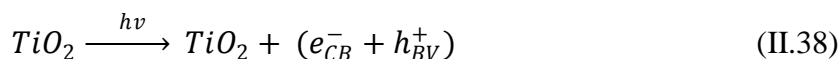
II.4.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé faisant intervenir un catalyseur et un rayonnement électromagnétique. Le principe de ce procédé repose sur l'absorption par le catalyseur, qui est en général un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Plusieurs oxydes métalliques peuvent être utilisés comme catalyseurs, ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , par exemple. Cependant, du fait de sa disponibilité sur le marché, de son faible coût et de sa stabilité chimique, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en traitement photocatalytique [108].

La structure électronique du TiO_2 se présente sous forme de bandes séparées par une bande interdite. La bande de basse énergie est la bande de valence, elle est formée par les orbitales 2p de l'oxygène et la bande à haute énergie est la bande de conduction, elle est formée par les orbitales 3d de l'atome de titane (Figure II.2).

De même qu'en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers cinq étapes réactionnelles [109] : (i) transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur (diffusion matérielle) ; (ii) adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ; (iii) réactions de surface ; (iv) désorption ; (v) transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide. La grande différence entre catalyse hétérogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) qui au lieu d'être activée thermiquement, nécessite l'absorption d'un photon.

En présence de dioxyde de titane (TiO_2), d'un accepteur d'électron tel que le dioxygène (O_2) et sous éclairage, les composés organiques peuvent être minéralisés. La première étape de la réaction est l'absorption du rayonnement et la génération des paires électrons/trous [110] au sein des particules de TiO_2 (Figure II. 2); un électron (e^-) de la bande de valence est promu vers la bande de conduction et ainsi un trou (h^+) se crée dans la bande de valence :



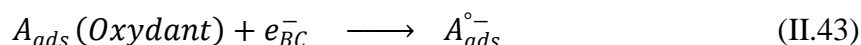
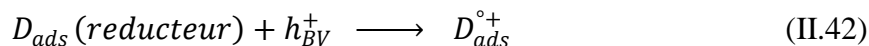
Les paires électrons/trous vont migrer vers la surface du catalyseur avec des possibilités de recombinaison entre eux. La présence du dioxygène va limiter le phénomène de recombinaison, l'électron créé va être capté par l'oxygène dissout et créer l'ion surperoxyde $O_2^{\bullet-}$ selon la réaction II.39 :



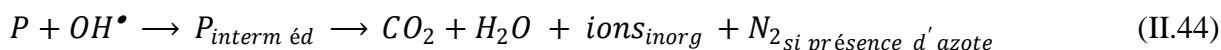
A la surface du TiO_2 , il se produit une réaction entre les trous formés et les ions hydroxyles (OH^-) ou les molécules d'eau (H_2O) et ainsi, le radical hydroxyle (OH^\bullet) est généré en solution :



Les paires électron-trou formées peuvent aussi réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Les composés organiques présents dans la solution vont être principalement oxydés par le radical hydroxyle. La réaction d'oxydation passe par la formation de produits intermédiaires puis peut aboutir à la minéralisation selon la réaction ci-dessous :



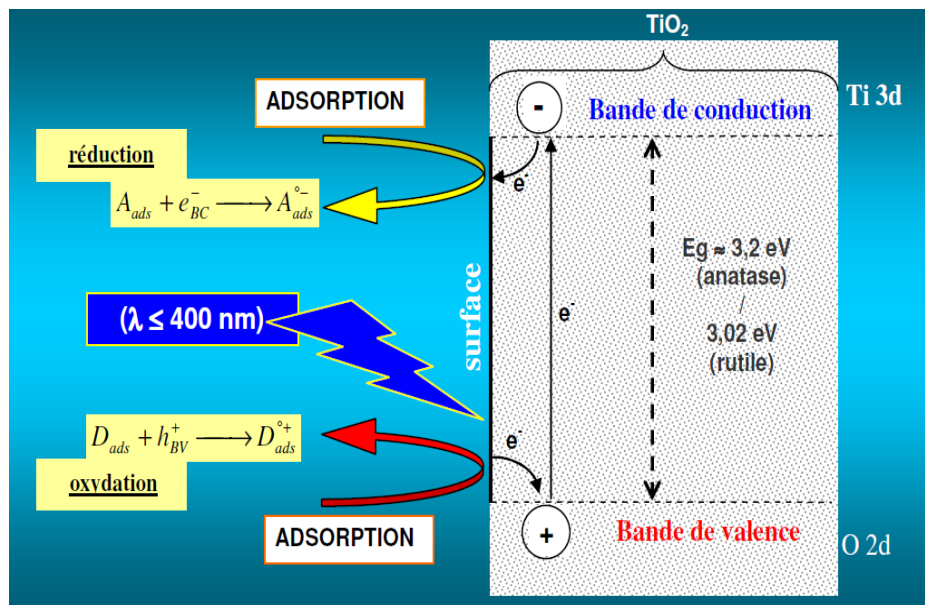


Figure II. 2 : Principe de la photocatalyse dans le cas d'un semi-conducteur TiO_2 [111,112].

II.4.5.1. Facteurs fondamentaux en photocatalyse hétérogène

La vitesse initiale de réaction En photocatalyse hétérogène est gouvernée principalement par cinq facteurs, figure II.3 [113]

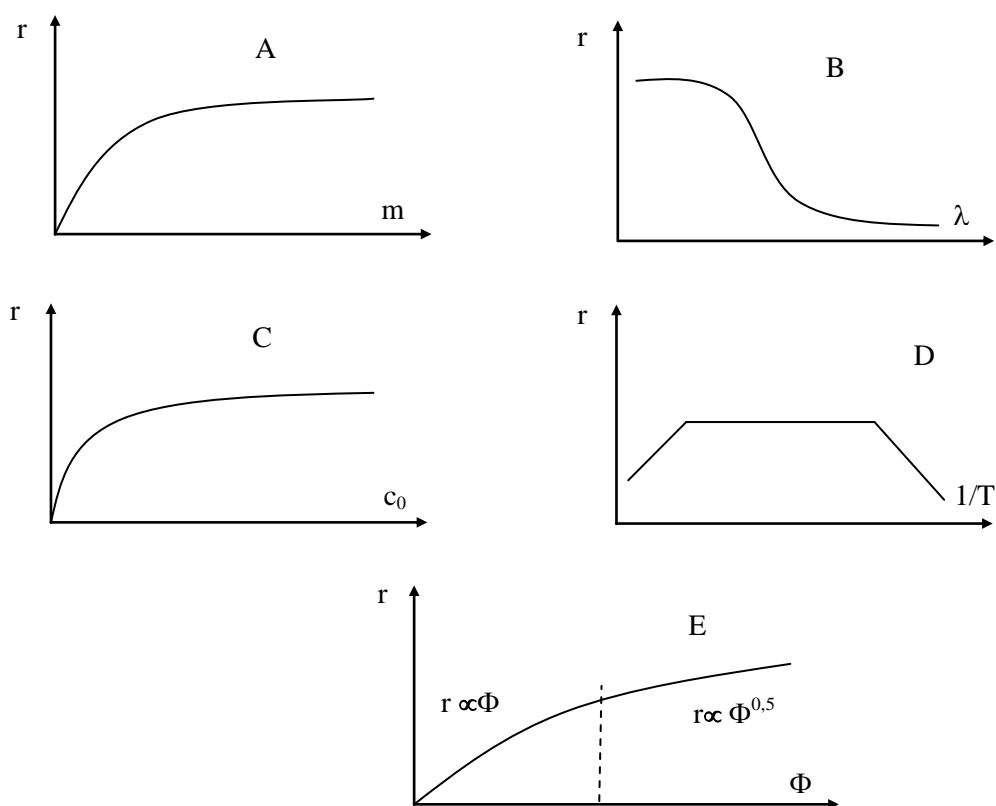


Figure II. 3 : influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif ; D : température ; E : flux photonique).

II.4.5.1.1. La masse de photocatalyseur (A)

La quantité de catalyseur mise en œuvre affecte le rendement de dégradation des polluants lors des procédés de traitement photocatalytique [113]. Plusieurs études ont montré une augmentation du taux de dégradation d'un composé avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Puis il est observé une décroissance de ce taux du fait d'une part de la difficulté de pénétration du rayonnement et d'autre part d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et ainsi moins de sites d'adsorption seraient disponibles [114].

II.4.5.1.2. La longueur d'onde (B)

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le *gap* est requise, soit $\lambda < 400$ nm environ dans le cas du TiO_2 . Cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur la figure II.3 (graphique B) où l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique.

II.4.5.1.3. Concentration initiale de polluant (C)

L'influence de la concentration initiale en polluant est prise en compte par les modèles cinétiques classiques de catalyse hétérogène tel que le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle, indique que les cinétiques de réaction évoluent (augmentent) avec la concentration initiale du polluant. Cette relation entre la cinétique et la concentration initiale en polluant est définie par l'équation II.45 :

$$r_0 = \frac{kK_{L-H}C_0}{1+K_{L-H}C_0} \quad (\text{II.45})$$

Avec :

r_0 : est la vitesse initiale de dégradation du polluant ;

C_0 : est la concentration initiale en polluant ;

k : la constante cinétique de réaction ;

K_{L-H} : est la constante d'équilibre d'adsorption.

Lorsque la concentration initiale tend vers 0, la relation entre la vitesse de dégradation et la concentration est linéaire : le nombre de sites existants à la surface du catalyseur est suffisant pour que l'ensemble des molécules puissent se dégrader. Au-delà d'une certaine concentration initiale, tous les sites actifs du catalyseur sont occupés et la vitesse de réaction devient constante (Figure II.3 C) [113].

II.4.5.1.4. La température (D)

En photocatalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C [115]. En effet, le processus est active non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures ($-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. L'étape limitante est alors la désorption des produits réactionnels qui empêche l'adsorption du réactif initial. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante.

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ est promue [115] ce qui diminue d'autant plus la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser à nouveau la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale.

II.4.5.1.5. Le flux photonique (E)

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photoinduit [116]. En revanche, au-delà d'une certaine valeur ($25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux $\Phi^{0,5}$. En effet, au-delà de cette valeur, les paires $\{e^- h^+\}$ photogénérées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus.

II.4.5.2. Le photocatalyseur TiO_2

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau par photo-minéralisation des polluants, tels que les rejets pharmaceutiques, les pesticides, les colorants ou les détergents [117-121]. Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane, car il est chimiquement et biologiquement inerte. De plus, il est non toxique, son prix peu élevé et il peut-être utilisé, soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement [117-119], soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, céramiques) [125-127].

Le dioxyde de titane (TiO_2) appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du XX siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production

actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles :

- Anatase (structure tétragonale) ;
- Rutile (structure tétragonale) ;
- Brookite (structure orthorhombique) ;
- TiO_2 - (B) (structure monoclinique).

Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile :

- TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) ;
- TiO_2 (H) (structure hollandite).

L'anatase est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C [128]. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable se forme. La forme rutile devient prédominante autour de 900°C (figure II.4).

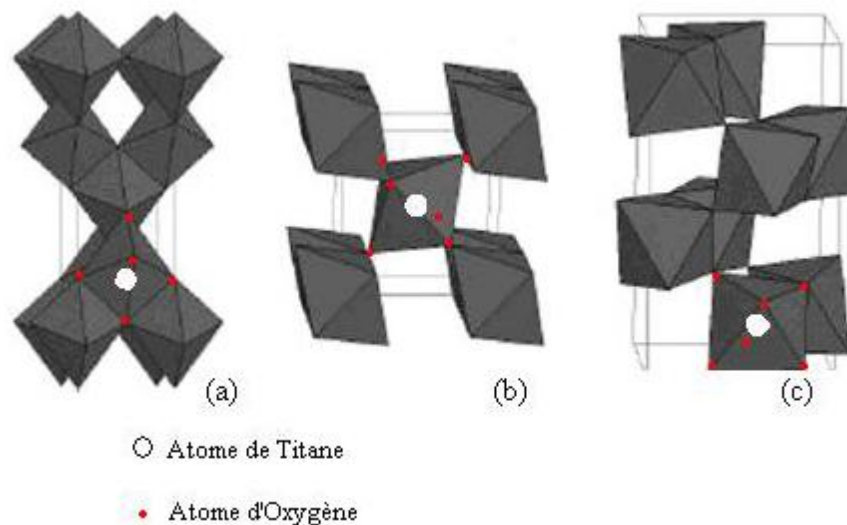


Figure II. 4 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a une largeur de bande interdite de 3,23 eV (388 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm). L'anatase apparaît comme la forme la plus active du semi-conducteur TiO_2 . Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée à la capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [128,129]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [130-132].

II.5. Phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [133]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [134]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

II.5.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [135]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [133-137]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

II.5.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [133-137]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [139,140]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

II.5.3. Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Bien que de nombreux modèles dans la littérature existent pour décrire les phénomènes d'adsorption, la vitesse de réaction en photocatalyse obéit souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La vitesse (notée r) est alors dans ce cas

proportionnelle au recouvrement des réactifs. Par exemple, dans le cas d'une réaction bimoléculaire



Nous avons : $r = k\theta_A\theta_B$ (II.47)

Avec : $\theta_j = \frac{K_j C_j}{1 + K_j C_j}$ (II.48)

$$r = k \frac{K_A C_A K_B C_B}{(1 + K_A C_A) + (1 + K_B C_B)} \quad (\text{II.49})$$

Avec :

θ_j : le recouvrement de l'espèce j (rapport entre le nombre de molécules adsorbées à la surface et le nombre maximal de sites),

K_j : constante d'adsorption dans le noir,

C_j : concentration dans la phase liquide,

k : constante de vitesse de réaction entre les espèces adsorbées A et B.

Cependant, le modèle de L-H n'est applicable que lorsque :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- un site n'adsorbe qu'une seule molécule ;
- la surface est recouverte par une seule monocouche ;
- la réaction d'adsorption est réversible ;
- la surface est énergétiquement homogène ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

De plus, une telle relation n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique c'est-à-dire lorsque la vitesse d'adsorption est supérieure à la réaction de surface.

Dans le cas où un réactif est en large excès sur la surface du photocatalyseur (par ex. l'eau et donc $\bullet\text{OH}$), alors son recouvrement peut être considéré comme constant et la vitesse de réaction surfacique s'exprime selon l'équation :

$$r = k' \frac{K_A C_A}{(1 + K_A C_A)} \quad (\text{II.50})$$

Qui peut encore s'écrire sous sa forme linéarisée :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k \cdot K_A} * \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k'} \quad (\text{II.49})$$

Avec : $k' = k\theta_B$

II.6. Les sources lumineuses

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse :

- la distribution spectrale de la lumière émise par cette source ;
- la puissance de cette source lumineuse.

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- la lumière solaire (naturelle) ;
- la lumière créée par des lampes (artificielles).

II.6.1. La lumière solaire

La Terre reçoit environ $1,7 \times 10^{14}$ kW de rayonnement solaire, ce qui signifie $1,5 \times 10^{18}$ kWh par an. Les radiations extraterrestres [141] ont une intensité de 1367 W/m^2 et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, mais réduite entre 300 nm et 3000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les nuages). Le rayonnement solaire qui atteint le sol sans être absorbé, ou disséminé est appelé faisceau de radiation direct; le rayonnement qui atteint le sol, mais qui a été dispersé avant est appelé le rayonnement diffus. La somme des deux est appelé le rayonnement global.

II.6.2. La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueurs d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation :

- Les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 365,5 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe, ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm [142].
- Les lampes à incandescence composée d'un mince filament d'alliage de tungstène qui est à l'intérieur d'une ampoule de verre, contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton) [142].
- Les lampes fluorescentes : un tube fluorescent est constitué d'un cylindre de verre dans lequel est introduite, après avoir dégazé, une petite quantité de gaz (néon, krypton, vapeur de mercure). La tension électrique appliquée entre les électrodes augmente la vitesse des atomes de vapeur et en se heurtant les uns aux autres à grande vitesse, ils multiplient la création d'ions, pendant laquelle ils perdent une partie de leur énergie émise sous forme de lumière. Dans les tubes au néon, cette lumière est utilisée directement pour l'éclairage [142].

II.7. Les composés organiques traités par photocatalyse

Depuis les premières expériences de photocatalyse en oxydation ménagée il y a plus de trente cinq ans à Lyon [143], de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau. Blake [144] a recensé plusieurs centaines de

molécules organiques déjà traitées par photocatalyse. Et, il a dressé un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photocatalytique a été étudiée.

II.7.1. Substances humiques

Les substances humiques sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone [146]. La dénomination "substances humiques" regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brune/jaune de certaines eaux naturelles. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens [147].

Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du TiO_2 . Les cinétiques d'adsorption sont rapides et l'équilibre est atteint en moins d'une demi heure avec des concentrations en TiO_2 de 1 g/L et des concentrations en acides humiques allant jusqu'à 100 ppm [147].

La constante d'adsorption des acides humiques sur TiO_2 est 200 fois supérieure à celle constatée pour l'acide salicylique [147]. Cela peut s'expliquer par la présence de nombreux groupes fonctionnels à la surface des substances humiques facilitant la chimisorption sur les grains de TiO_2 .

A l'exception de certains auteurs [148], la plupart des équipes [146,149] ont constaté l'impossibilité de décrire les cinétiques d'adsorption des acides humiques avec le modèle de Langmuir. Cela s'explique par les phénomènes de surfaces complexes observés avec les acides humiques (chimisorption, formation de complexes de surface, adsorption dissociative), leur forte affinité avec la surface de TiO_2 et la nature hétérogène des échantillons d'acides humiques.

Plusieurs auteurs ont essayé de purifier l'eau de ces substances humiques par photocatalyse, principalement en vue de production d'eau potable (par exemple en Irlande où l'eau est très riche en substances humiques naturelles). Les modèles traditionnellement employés en photocatalyse hétérogène ne semblent pas s'appliquer à la dégradation de substances humiques. Le modèle de Langmuir Hinshelwood se révèle inadapté [146,149]. Palmer *et al.*[149] ont même montré que pour une concentration en acides humiques supérieure à 30 ppm, la vitesse de dégradation initiale décroît avec la concentration. Le facteur d'écran a pourtant été déclaré négligeable. L'effet est donc expliqué par deux hypothèses :

- à haute concentration d'acides humiques, les sous-produits de dégradation sont concentrés en solution et parviennent à se recombinaison entre eux, formant de nouvelles substances humiques.
- les substances humiques à forte concentration ont entraîné une coagulation de TiO_2 en poudre et provoqué une précipitation du catalyseur réduisant ainsi sa concentration en solution (initialement fixée à 1 g/L).

La vitesse moyenne de minéralisation, calculée d'après la production de CO₂ semble quasiment indépendante de la concentration initiale pour ces mêmes auteurs.

II.7.2. Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en CO₂ et H₂O. Seul l'acide formique l'est en une seule étape [150]. Pour les acides carboxyliques à chaînes plus longues, les sous-produits de dégradation formés sont d'autres acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes ou des alcanes. Les intermédiaires formés semblent dépendre de la teneur en oxygène dissout de la solution. La dégradation peut avoir lieu en l'absence ou en présence d'oxygène, mais les mécanismes de dégradation peuvent être modifiés.

Les vitesses de dégradation observées peuvent dépendre du pH de la solution, par exemple l'acide maléique (*cis*-HOOC-C=C-COOH), l'acide fumarique (*trans*-HOOC-C=CCOOH), ou l'acide oxalique (HOOC-COOH) [145]. Pour un pH inférieur au PZC de TiO₂, soit environ 6,5, la surface de TiO₂ est chargée positivement. L'adsorption de composés chargés négativement (par exemple les acides carboxyliques, si le pH de la solution est supérieur à leur pKa) est favorisée et la cinétique de dégradation suit le modèle LH. Pour un pH supérieur au PZC, la surface de TiO₂ est chargée négativement et l'adsorption des acides carboxyliques (et de tout autre composé chargé négativement) est défavorisée. La dégradation des trois diacides précédemment cités a tout de même été réalisée à rendement correct pour un pH supérieur au PZC de TiO₂.

Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h⁺ de la bande de valence de TiO₂ est connue sous le nom de réaction "photo-Kolbe".

II.7.3. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée [151-154] car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux [•]OH et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation [155,156]. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO₂ est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur [156].

II.7.4. Composés chlorés

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le 1,3-dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont, en effet, démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés [158,159]. La minéralisation complète a toutefois été atteinte. La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques. Les premiers intermédiaires réactionnels classiques sont des organochlorés de type chlorophénol, mais aussi du phénol, de la benzoquinone ou de l'hydroquinone.

II.7.5. Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de NH_4^+ , NO_3^- ou N_2 selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [160]. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions NH_4^+ alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient majoritairement convertis en ions NO_3^- [162]. Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés présentant une fonction azoïque (double liaison -N=N-), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote N_2 [163]. La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse.

II.7.6. Composés soufrés

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux [163-166], le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO_2 , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO_4^{2-} [167].

II.7.7. Colorants et pigments

Les études de dégradation photocatalytique réalisées sur cette famille de polluants sont nombreuses, car ces composés représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de la vie quotidienne. Le tableau II.5, suivant, donne quelques exemples de colorants étudiés.

Tableau II.5 : Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène.

Colorants	Résultats et points marquants
Orange acide 8 Rouge acide 1	Dégradation Sono-photocatalytique plus rapide que dégradation photocatalytique suivie par sonolyse [169].
Chrysoïdine Y	Degussa P-25 plus efficace que ZnO dans la photo-minéralisation du colorant à l'échelle laboratoire [170].
Orange d'acridine Bromide d'Ethidium	Degussa P-25 montre une activité photocatalytique supérieure à PC500. la vitesse de dégradation est affectée par les additives inorganiques [171].
Bleu de méthylène, Orange de méthyle, Indigo carmine,	Le TiO ₂ immobilisé sur le verre est utilisé. Le bleu ciel Chicago est le plus résistant à la dégradation, et l'orange de méthyle est éliminé plus rapidement [172].
Bleu de méthylène Rouge Réactif 195 Jaune réactif 145	La photodégradation solaire par film immobilisé de TiO ₂ suit une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. La vitesse de décoloration du bleu de méthylène est deux fois plus rapide que pour Jaune réactif 145 [173].
Orange réactif 4	La dégradation est augmentée par ajout des accepteurs d'électron comme H ₂ O ₂ ; (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ et KBrO ₃ . l'addition de Na ₂ CO ₃ et NaCl inhibe la dégradation. La photo-décoloration suit le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood [174].
Bleu de méthylène Bleu rémazol brillon Orange Gongo	La vitesse de dégradation par des nano-particules synthétisés de TiO ₂ est 20 fois plus grande pour Bleu remazol brillon, 4 fois plus grande pour le Bleu de méthylène et 1,6 fois plus grande pour Orange Gongo, par rapport à Degussa P-25 [175].
Jaune réactif 17 Bleu réactif 4 Rouge réactif 2	Degussa P25 est plus efficace que: TiO ₂ (Merck), ZnO, ZrO ₂ , WO ₃ et CdS. Aussi bien l'irradiation solaire naturelle que UV puissent dégrader les colorants de manière efficace [176].

Cristal Violet Violet Basique 3)	Dégradation à 97% par irradiation UV pendant 105 min avec TiO ₂ et 99% avec TiO ₂ dopé avec Ag ⁺ . Dégradation à 88% après illumination pendant 10h par simulation de rayonnement solaire avec TiO ₂ dopé avec Ag ⁺ . La cinétique de dégradation suit le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood [176].
Violet d'éthyle	Sept intermédiaires sont séparés et identifiés [176].
Safranine-T	Une diminution significative de la demande chimique en oxygène et de toxicité du colorant est observée [176].

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POA), où l'ensemble des résultats ont montré que ces POA, ont tous un point commun ; c'est la génération in-situ de radicaux hydroxyles. Ces derniers sont produits selon un mécanisme propre au système utilisé. Leur pouvoir oxydant élevé en fait des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction). Il a été mis en évidence que la photocatalyse est une technique que l'on peut appliquer dans le cadre du traitement des polluants d'origine pharmaceutique. En effet, ce procédé permet l'oxydation des principaux constituants organiques de ce type d'échantillon jusqu'à leur minéralisation.

Chapitre III : Réseaux de Neurones Artificiels

III.1. Introduction

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont, depuis une quinzaine d'années, de plus en plus utilisés dans les sciences environnementales, celui du génie des procédés n'échappe pas à cette règle. Leur intérêt se révèle surtout dans les situations où la représentation physique des différents processus est complexe et soumise à des incertitudes ou lorsque les données présentent du bruit.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'application des réseaux de neurones aux procédés d'oxydation avancée. Dans un premier temps, nous rappellerons les définitions et notations de base relatives aux réseaux de neurones.

Nous poursuivrons en exposant les types et la méthodologie d'apprentissage ainsi que les algorithmes d'entraînement. Nous montrerons en particulier que, les réseaux de neurones ne sont pas nécessairement des boîtes noires : en effet, il est parfaitement possible, et même vivement recommandé, d'introduire dans le réseau de neurones, dès sa conception, toutes les connaissances mathématiques disponibles concernant le processus à modéliser ou à commander.

Après avoir détaillé l'architecture d'un réseau de neurones, nous présenterons d'une manière générale, les étapes de conception d'un réseau de neurones : le choix des entrées et sorties, l'élaboration de la base de données, de la structure du réseau.

Nous terminerons ce chapitre par la présentation de diverses applications qui sont destinées à montrer que dans le domaine des procédés chimiques, les réseaux de neurones sont susceptibles d'apporter des solutions efficaces et élégantes notamment dans la modélisation et la simulation des réacteurs et réactions chimiques.

II.2. Historique sur les réseaux de neurones

Les recherches menées dans le domaine du connexionnisme ont démarré avec la présentation en 1943 par W. MCCulloch et W. Pitts [180] d'un modèle simplifié de neurone biologique communément appelé neurone formel. Ils montrèrent également théoriquement que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes.

En 1949, D. Hebb [181] initie, dans son ouvrage "The Organization of Behavior", la notion d'apprentissage. Deux neurones entrant en activité simultanément vont être associés (leurs contacts synaptiques vont être renforcés). On parle de loi de Hebb et d'associationnisme.

En 1958, F. Rosenblatt [182] développe le modèle du Perceptron. C'est un réseau de neurones inspiré du système visuel. Il possède deux couches de neurones : une couche de perception (sert à recueillir les entrées) et une couche de décision. C'est le premier modèle pour lequel un processus d'apprentissage a pu être défini.

S'inspirant du perceptron, Widrow et Hoff [183], développent, dans la même période, le modèle de l'Adaline (Adaptive Linear Element). Ce dernier sera, par la suite, le modèle de base des réseaux de neurones multi-couches.

En 1969, les recherches sur les réseaux de neurones ont été pratiquement abandonnées lorsque M. Minsky et S. Papert ont publié leur livre « Perceptrons » (1969) et démontré les limites théoriques du perceptron, en particulier, l'impossibilité de traiter les problèmes non linéaires par ce modèle.

En 1982, Hopfield [184] développe un modèle qui utilise des réseaux totalement connectés basés sur la règle de Hebb pour définir les notions d'attracteurs et de mémoire associative. En 1984 c'est la découverte des cartes de Kohonen avec un algorithme non supervisé basé sur l'auto-organisation et suivi une année plus tard par la machine de Boltzman (1985). Entre 1985 et 1986, l'algorithme de rétropropagation du gradient est mis au point de manière indépendante par les chercheurs Parker [185], Rumelhart [186] et Lecun [187]. Cette découverte va relancer la recherche sur les réseaux de neurones. Ils seront appliqués dans beaucoup de domaines. Ils connaîtront un grand essor au cours des années 90. Plusieurs autres variantes de l'algorithme du perceptron et de celui de la rétropropagation du gradient seront inventées, ainsi que d'autres modèles. Et depuis deux décennies, les recherches s'intéressent aussi à la dynamique des réseaux de neurones [188, 189], la construction des architectures des réseaux de neurones et à ce que le réseau a appris.

III.3. Définition d'un réseau de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiels [190], bien qu'il puisse être assimilé à une simple boîte noire, est un système complexe d'interpolation et surtout d'apprentissage. Par analogie avec les réseaux de neurones biologiques, son rôle est de simuler les interactions entre différents éléments simples (les neurones) afin d'obtenir une réponse correspondant aux paramètres d'entrées. Néanmoins, la qualité de la réponse est dépendante de la structure choisie. En effet, il n'existe aucune théorie prouvant qu'une structure peut être meilleure qu'une autre. Cependant, de nombreux choix peuvent être effectués afin d'obtenir une structure plus adaptée en fonction du problème posé. C'est pourquoi, dans cette section, nous définissons les principales notions inhérentes aux RNA. Les choix opérés pour le réseau de neurones que nous construisons seront notamment précisés.

Un neurone artificiel est une entité élémentaire dont la modélisation s'inspire de la structure et du fonctionnement du neurone biologique. L'information, modélisée mathématiquement sur la Figure III.1 par plusieurs entrées x_j , donne après passage dans le neurone un signal de sortie α . Ce signal correspond à la réponse au stimulus provoqué par les entrées. Elle est obtenue par l'application de la fonction d'activation ϕ du neurone sur la somme pondérée des poids synaptiques ω_j des entrées x_j plus un biais (généralement

représenté par un poids w_0 associé à une entrée x_0 constante qui vaut +1). La sortie α d'un neurone est donc donnée par l'équation suivante :

$$\alpha = \varphi\left(\sum_{j=0}^n w_j \cdot x_j\right) \quad (\text{III.1})$$

L'ensemble des poids w_j sont indépendants les uns par rapports aux autres.

Plusieurs fonctions d'activation sont possibles [188]. Elles déterminent les valeurs transmises par le neurone (ici, l'analogie avec la biologie s'arrête car le neurone nerveux est typiquement une fonction seuil : l'information passe à sa valeur maximale ou pas du tout). Elles sont sélectionnées selon le type de fonction à interpoler, les propriétés qu'elles attribuent au réseau de neurones ou bien la position du neurone dans le réseau. La Figure III.2 présente les fonctions d'activation les plus usuelles. Les fonctions "seuil" ou "pic" sont également courantes. Les fonctions d'activation sont définies en général entre [-1; 1] en abscisse et [0; 1] en sortie. Les abscisses représentent les valeurs de la somme pondérée des entrées des fonctions (des neurones) et les ordonnées leur valeur de sortie.

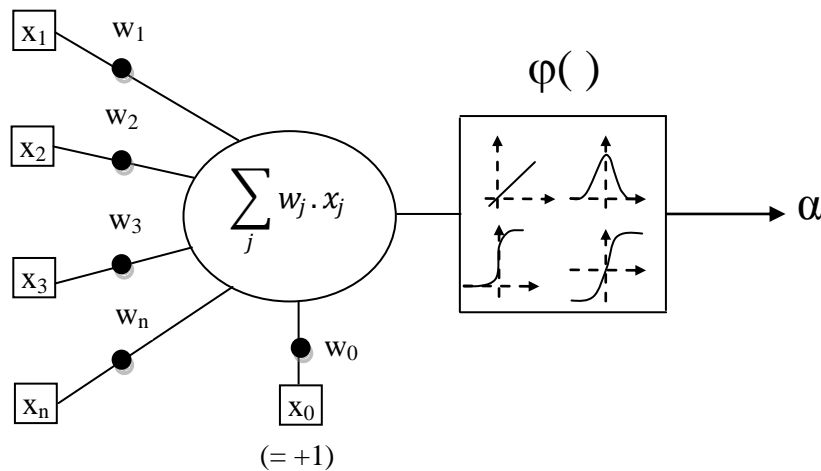


Figure III. 1: Schéma de principe d'un neurone artificiel

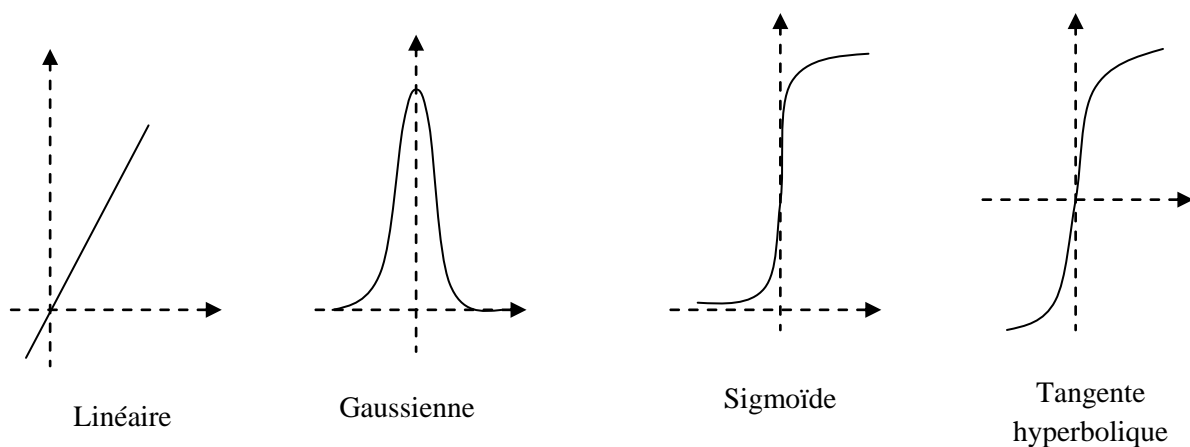


Figure III. 2 : Exemples de fonctions d'activation.

III.4. Architecture des réseaux de neurones

Les neurones artificiels sont souvent utilisés sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosembat [182], les réseaux de Hopfield [184] etc...

Ces derniers sont les plus utilisés dans le domaine de la modélisation et de la commande des procédés. Ils sont constitués d'un nombre fini de neurones qui sont arrangés sous forme de couches. Les neurones de deux couches adjacentes sont interconnectés par des poids. L'information dans le réseau se propage d'une couche à l'autre, on dit qu'ils sont de type « feed-forward ». Nous distinguons trois types de couches :

- Couche d'entrée : les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur, il ne fait pas donc de sommation.
- Couches cachées : chaque neurone de cette couche reçoit l'information de plusieurs couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids, puis la transforme selon sa fonction d'activation qui est en général une fonction sigmoïde. Par la suite, il envoie cette réponse aux neurones de la couche suivante.
- Couche de sortie : elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone.

On distingue deux structures de réseau, en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à-dire du graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre ceux-ci :

- Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

III.4.1. Réseaux de neurones statiques

Les réseaux de neurones statiques (non bouclés) sont des réseaux à propagation-avant (feed forward neural net-work), qui ne comportent donc aucune connexion "arrière". Un réseau de neurones non bouclé est une composition de fonctions réalisée par des neurones formels interconnectés entre eux. Certaines applications peuvent nécessiter plusieurs sorties (dans le cas d'une classification à plusieurs classes par exemple).

Les possibilités d'arrangements entre les neurones sont multiples. La configuration la plus classique est appelée perceptron multicouche. Dans cette architecture, les neurones sont organisés en couches comme le montre la figure III.3: une couche intermédiaire entre les entrées et les sorties appelée couche cachée et un neurone (ou une couche de neurones) de sortie. Les connexions se font d'une couche à la suivante sans qu'il y ait de connexion entre couches non adjacentes. Cette architecture est également appelée réseau à deux couches

puisque'il y a deux couches de poids ajustables : celle qui relie les entrées aux neurones cachés et celle qui relie les neurones cachés au neurone de sortie.

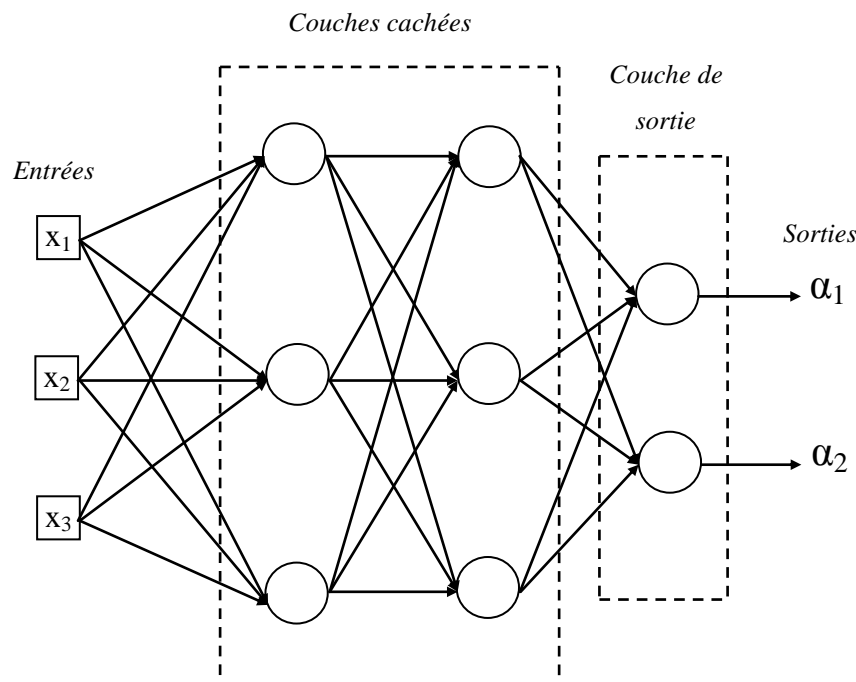


Figure III. 3 : Perceptron multicouches.

Les neurones de la couche cachée sont appelés neurones cachés. Une fois l'architecture à deux couches choisie, il faut fixer le nombre de neurones cachés. Plus ce nombre est élevé, plus le nombre de degrés de liberté est élevé et plus la fonction modélisée par le réseau de neurone peut être complexe.

Les perceptrons multicouches lorsqu'ils sont associés aux bonnes fonctions d'activation présentent la particularité d'être des approximateurs universels [191, 192]. En fait, ce résultat a été établi pour un réseau de neurones comportant une couche de neurones cachés en nombre fini, avec la même fonction d'activation, et un neurone de sortie linéaire.

Il est fortement recommandé de choisir une fonction d'activation de type sigmoïde pour les neurones cachés [190, 193, 194]. Ce type de réseaux est utilisé principalement pour traiter des problèmes de classification [195], de reconnaissance de forme [196] ou même de prédiction [197]. En revanche le temps n'intervient pas comme variable fonctionnelle, ce qui signifie que le réseau n'a pas de mémoire et que les sorties qui sont générées à un instant $t + 1$ ne dépendent pas des sorties générées à l'instant t . Ils modélisent donc des problèmes statiques qui n'évoluent pas en fonction du temps.

III.4.2. Réseaux de neurones dynamiques ou bouclés

L'architecture la plus générale pour un réseau de neurones est le « réseau bouclé », dont le graphe des connexions est cyclique : lorsqu'on se déplace dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de

départ (un tel chemin est désigné sous le terme de « cycle »). La sortie d'un neurone du réseau peut donc être fonction d'elle-même; cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération. Ainsi, à chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé (ou à chaque arête de son graphe) est attaché, outre un poids comme pour les réseaux non bouclés, un retard, multiple entier (éventuellement nul) de l'unité de temps choisie. Une grandeur, à un instant donné, ne pouvant pas être fonction de sa propre valeur au même instant, tout cycle du graphe du réseau doit avoir un retard non nul. Les connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche. Ces connexions sont le plus souvent locales.

Pour éliminer le problème de la détermination de l'état du réseau par bouclage, on introduit sur chaque connexion « en retour » un retard qui permet de conserver le mode de fonctionnement séquentiel du réseau (figure III.4).

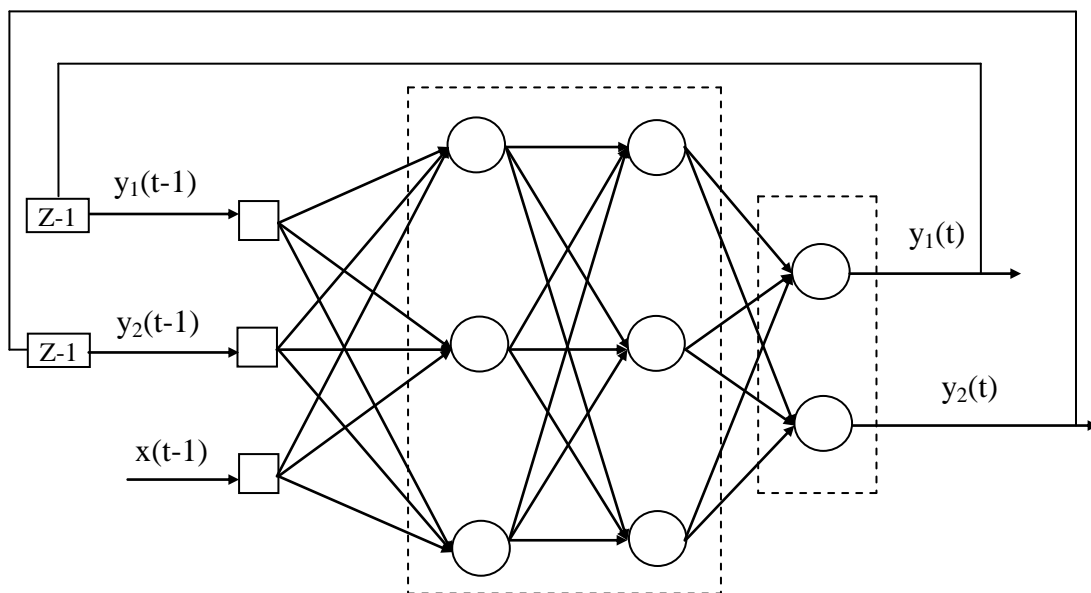


Figure III. 4 : Réseau de neurones bouclé.

Le graphe des connexions de réseaux récurrents est cyclique. Ces réseaux sont décrits par un système d'équations aux différences.

Dreyfus et al.,1998 [198] ont montré que tout réseau bouclé peut être mis sous une forme particulière, appelée forme canonique, qui est la représentation d'état minimale de la fonction réalisée par ce réseau. Cette forme canonique est constituée d'un graphe acyclique, et de connexions à retard unité reliant certaines sorties de ce graphe à ses entrées (figure III.5).

La fonction réalisée par un réseau de neurones ayant cette structure particulière est décrite par les équations aux différences suivantes :

$$x(k + 1) = \Phi [x(k), u(k + 1)] \quad (\text{III.2})$$

$$y(k) = \Psi[x(k), u(k)] \quad (\text{III.3})$$

Où $x(k)$ est le vecteur d'état à l'instant k , $u(k)$ est le vecteur des variables de commande exogènes, $y(k)$ le vecteur des sorties, Ψ et Φ sont deux fonctions qui dépendent de la structure de la partie acyclique du réseau.

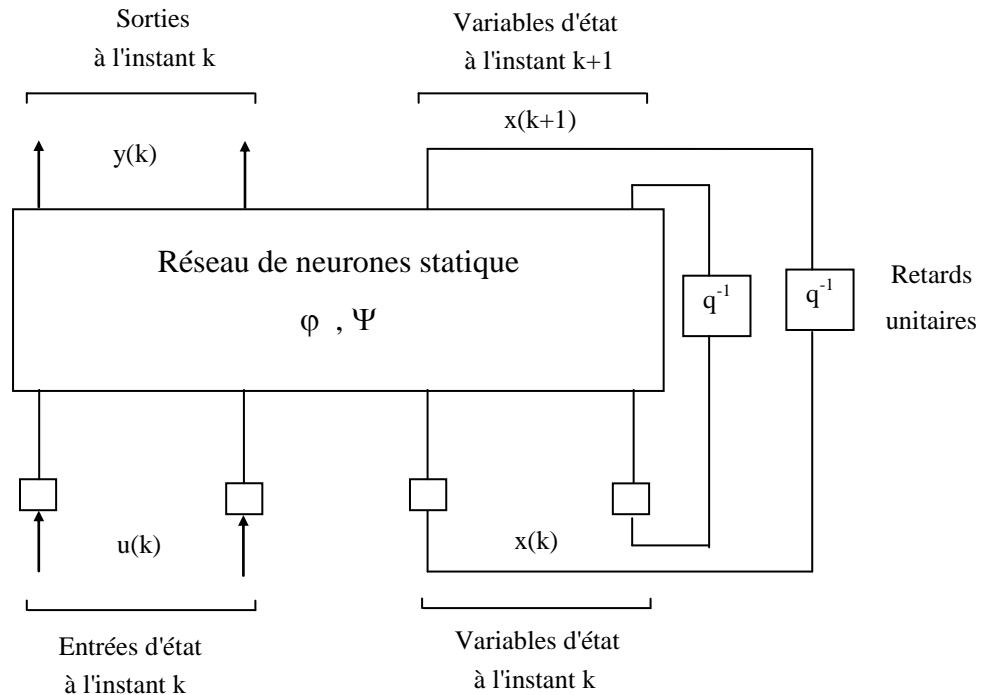


Figure III. 5 : Forme canonique d'un réseau de neurones boucles.

III.5. Propriétés des réseaux de neurones

Les réseaux de neurones à couches, présentés au paragraphe précédent, ont la propriété générale d'être des approximateurs universels parcimonieux. Ils permettent de fournir des résultats fiables dans les cas où de nombreux paramètres sont à prendre en compte. Il s'agit en fait de deux propriétés distinctes détaillées ci-dessous.

III.5.1. Propriété d'approximation universelle

La propriété d'approximation universelle a été démontrée par Cybenko[191] et peut s'énoncer de la façon suivante : Toute fonction bornée suffisamment régulière peut être approchée uniformément, avec une précision arbitraire, dans un domaine fini de l'espace de ses variables, par un réseau de neurones comportant une couche de neurones cachés en nombre fini, possédant tous la même fonction d'activation, et un neurone de sortie linéaire.

III.5.2. Propriété de parcimonie

Lorsque l'on cherche à modéliser un processus à partir des données, on s'efforce toujours d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles avec un nombre minimum de paramètres ajustables. Dans cette optique, Hornik [199] a montré que : si le résultat de

l'approximation (c'est-à-dire la sortie du réseau de neurones) est une fonction non linéaire des paramètres ajustables, elle est plus parcimonieuse que si elle est une fonction linéaire de ces paramètres. De plus, pour des réseaux de neurones à fonction d'activation sigmoïdale, l'erreur commise dans l'approximation varie comme l'inverse du nombre de neurones cachés, et elle est indépendante du nombre de variables de la fonction à approcher. Par conséquent, pour une précision donnée, donc pour un nombre de neurones cachés donné, le nombre de paramètres du réseau est proportionnel au nombre de variables de la fonction à approcher. Ce résultat s'applique aux réseaux de neurones à fonction d'activation sigmoïdale puisque la sortie de ces neurones n'est pas linéaire par rapports aux poids synaptiques. Cette propriété montre l'intérêt des réseaux de neurones par rapport à d'autres approximateurs comme les polynômes dont la sortie est une fonction linéaire des paramètres ajustables : pour un même nombre d'entrées, le nombre de paramètres ajustables à déterminer est plus faible pour un réseau de neurones que pour un polynôme.

III.6. Algorithmes d'apprentissage

Dès lors que l'architecture du réseau de neurones est fixée (dans le sens du type de réseau), il reste à définir le processus (ou algorithme) d'apprentissage. Généralement, ce dernier consiste à modifier itérativement les paramètres ajustables du réseau, ce qui, dans notre cas, correspond aux poids synaptiques d'un neurone (l'ensemble des ω_j de chaque neurone). Il existe deux types d'apprentissage : non supervisé et supervisé. Notre choix s'est porté sur un apprentissage supervisé car nous disposons d'un jeu de données constitués de couples de vecteurs d'entrées et de sorties rendant possible un tel apprentissage. Le principe d'un apprentissage non-supervisé consiste principalement en une méthode de renforcement : le réseau de neurones génère une sortie qui sera validée (renforcée) ou non par l'utilisateur. Chaque action positive ou négative entraîne une modification des poids synaptiques.

III.6.1. Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé repose sur la comparaison, pour un vecteur d'entrées spécifié (E_i), du vecteur de sortie calculé par le RNA à l'itération k de l'apprentissage ($Y_{i,k}$) et du vecteur de sorties attendu (S_i), et de forcer la convergence des sorties du réseau vers ces dernières en modifiant les poids synaptiques. L'ensemble des couples de vecteurs d'Entrées et de Sorties (E_i, S_i) constitue l'ensemble d'apprentissage. Le processus d'apprentissage vise alors à résoudre un problème d'optimisation non-linéaire : il s'agit de minimiser la fonction de coût définie par l'erreur quadratique moyenne (voir Equation (III.4)) au niveau des sorties du réseau obtenue à partir du jeu de données.

$$Err_k = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \|Y_{i,k} - S_i\|^2 \quad (\text{III.4})$$

Où N est la taille de l'ensemble d'apprentissage, soit le nombre de couples. Il est à noter que cette erreur est en fait une fonction qui dépend de l'ensemble de données/couples considéré.

En effet, deux ensembles de données sont intégrés au processus d'apprentissage pour assurer une bonne précision de l'interpolation :

- l'ensemble d'apprentissage sur lequel le réseau se base pour optimiser les poids synaptiques ;
- l'ensemble de validation utilisé pour le contrôle du sur-apprentissage, ce dernier se caractérisant par une forte augmentation de l'erreur quadratique moyenne après le minimum global.

Il est à noter que toutes données qui ne sont ni d'apprentissage, ni de validation, sont généralement dites de test.

Pour résoudre le problème d'optimisation non-linéaire, il faut se tourner vers des méthodes itératives qui permettent de faire décroître l'erreur en la faisant converger vers un minimum. De nombreuses techniques d'optimisation sont disponibles ce qui se traduit évidemment par une grande variété d'algorithmes d'apprentissage. Les méthodes d'optimisation locale basées sur le gradient de l'erreur sont en particulier très populaires, même si elles sont très sensibles aux minima locaux.

La popularité des méthodes s'appuyant sur le gradient pour mettre à jour itérativement les poids synaptiques tient essentiellement à l'algorithme de rétropropagation [200]. En effet, bien que ce dernier ait été présenté comme un algorithme d'apprentissage complet, il a surtout fait date car il introduisait une façon élégante de calculer le gradient de l'erreur. Schématiquement, il s'appuie sur une propagation des erreurs au niveau des sorties vers les entrées à travers toutes les connexions entre les neurones, d'où le terme de rétropropagation. Différents algorithmes permettent la modification des paramètres à partir du gradient de la fonction coût parmi lesquels on note : l'algorithme de rétropropagation, Algorithme du facteur d'apprentissage adaptatif, la Méthode de Newton, Algorithme de BFGS et la méthode de Levenberg-Marquardt.

III.6.2. Algorithme de rétropropagation

La technique de rétropropagation du gradient (Backpropagation en anglais) est une méthode qui permet de calculer le gradient de l'erreur pour chaque neurone du réseau, de la dernière couche vers la première. L'historique des publications montre que l'ARP a été découvert indépendamment par différents auteurs mais sous différentes appellations. Le principe de la rétropropagation peut être décrit en trois étapes fondamentales :

- acheminement de l'information à travers le réseau; rétropropagation des sensibilités;
- calcul du gradient;
- ajustement des paramètres par la règle du gradient approximé.

Il est important de noter que l'ARP souffre des limitations inhérentes à la technique du gradient à cause du risque d'être piégé dans un minimum local. Il suffit que les gradients ou leurs dérivées soient nuls pour que le réseau se retrouve bloqué dans un minimum local.

Ajoutons à cela la lenteur de convergence surtout lorsqu'on traite des réseaux de grande taille (pour lesquels le nombre de poids de connexion à déterminer est important).

III.6.3. Algorithme du facteur d'apprentissage adaptatif η

Il est aussi possible d'améliorer les performances du RNA en modifiant à chaque itération la valeur du facteur d'apprentissage η dans la formule modifiant les poids et les biais (Eq.III.5)

$$W_{k+1} = W_k - \eta_k G_k \quad (\text{III.5})$$

W_k est le vecteur de poids et biais du neurone k , η est le facteur d'apprentissage et G le gradient de l'erreur.

Cette méthode est connue sous le nom de l'algorithme du "facteur d'apprentissage adaptatif". La performance du réseau est très sensible au facteur d'apprentissage: s'il est trop grand, l'algorithme peut osciller et devenir instable, s'il est trop petit, l'algorithme mettra longtemps avant de converger. Ce n'est pas évident de choisir une valeur avant l'apprentissage, d'autant plus que la valeur optimale du facteur d'apprentissage change pendant le processus d'apprentissage.

La performance de l'algorithme de descente du gradient peut être améliorée si on modifie le facteur d'apprentissage pendant le processus itératif. Un facteur adaptatif permet de maintenir un pas d'apprentissage le plus large possible en maintenant un apprentissage stable. A chaque itération, l'erreur d'apprentissage (ep) est calculée. La méthode du facteur d'apprentissage adaptatif propose de modifier η au fur et à mesure de l'apprentissage en fonction de ep selon la méthode suivante :

$$\begin{aligned} ep > \alpha & \quad \eta = \eta * \delta & \quad (\delta < 1) \\ ep < \alpha' & \quad \eta = \eta * \delta' & \quad (\delta' > 1) \end{aligned}$$

III.6.4. Méthode de Newton

La méthode de Newton utilise la courbure (dérivée seconde) de la fonction de coût pour atteindre le minimum plus rapidement. La modification des paramètres est donnée par :

$$W_{k+1} = W_k - H_k^{-1} G_k \quad (\text{III.6})$$

Ici le facteur d'apprentissage η est constant et égal à 1. La direction de descente est fonction du Hessien H (matrice des dérivées secondes de la fonction de coût) et du gradient. La méthode de Newton nécessite moins d'itérations pour converger que l'algorithme de rétropropagation classique, mais malheureusement, le calcul du Hessien est coûteux en temps pour les réseaux non-bouclés. Il existe cependant une classe d'algorithmes basée sur l'algorithme de Newton appelée Quasi Newton qui utilise une approximation du Hessien pour la mise à jour des poids du réseau. Le plus connu parmi ces algorithmes est celui de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno (BFGS) [201, 202].

III.6.5. Algorithme de BFGS

L'algorithme de BFGS (du nom de ses inventeurs : Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno) prend implicitement en compte les dérivées secondes et s'avère donc nettement plus performante que la méthode de rétropropagation. Le nombre d'itérations est nettement plus faible et les temps de calcul réduits d'autant.

L'algorithme de BFGS est une règle d'ajustement des paramètres qui a l'expression suivante :

$$x_k = x_{k-1} \pm \mu_k M_k \nabla J(x_{k-1}) \quad (\text{III.7})$$

Où M_k est une approximation, calculée itérativement, de l'inverse de la matrice Hessienne. L'approximation de l'inverse du Hessien est modifiée à chaque itération suivant la règle suivante :

$$M_k = M_{k+1} + \left[1 + \left(\frac{\gamma_{k-1}^T M_{k-1} \gamma_{k-1}}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \right) \right] \frac{\delta_{k-1}^T \delta_{k-1}}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \pm \frac{\delta_{k-1} \gamma_{k-1}^T M_{k-1} + M_{k-1} \gamma_{k-1} \delta_{k-1}^T}{\delta_{k-1}^T \gamma_{k-1}} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

$$\gamma_{k-1} = \nabla J(x_k) \pm \nabla J(x_{k-1}) \text{ et } \delta_{k-1} = x_k \pm x_{k-1} \quad (\text{III.9})$$

Nous prenons pour valeur initiale de M la matrice identité. Si, à une itération, la matrice calculée n'est pas définie positive, elle est réinitialisée à la matrice identité.

Une méthode "quasi-newtonienne", n'est efficace que si elle est appliquée au voisinage d'un minimum. D'autre part, la règle du gradient simple est efficace lorsqu'on est loin du minimum et sa convergence ralentit considérablement lorsque la norme du gradient diminue (i.e. lorsqu'on s'approche du minimum). Ces deux techniques sont donc complémentaires. De ce fait, l'optimisation s'effectue en deux étapes : utilisation de la règle du gradient simple pour approcher un minimum, et de l'algorithme de BFGS pour l'atteindre.

III.6.6. Méthode de Levenberg-Marquardt

Comme les méthodes de Quasi-Newton, la méthode de Levenberg-Marquardt [203] utilise une approche du second ordre sans calculer le Hessien. Quand la fonction de coût est une somme au carrée, le Hessien peut être approximé à :

$$H = J^T J \quad (\text{III.10})$$

Le gradient peut être décomposé sous la forme :

$$G = J^T e \quad (\text{III.11})$$

où \mathbf{J} est le Jacobien qui contient les dérivées premières des erreurs du réseau, et \mathbf{e} est le vecteur d'erreur ($e = a_i - s_i$). Le jacobien peut être calculé avec l'algorithme de rétropropagation ce qui est beaucoup moins complexe que le calcul du Hessien.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt utilise les approximations précédentes pour la mise à jour des poids:

$$W_{k+1} = W_k - [J^T J + \eta I]^{-1} J^T e \quad (\text{III.12})$$

III.7. Problème du surajustement

Il arrive qu'à faire apprendre un réseau de neurones toujours sur le même échantillon, celui-ci devient inapte à reconnaître autre chose que les éléments présents dans l'échantillon. Le réseau ne cherche plus l'allure générale de la relation entre les entrées et les sorties du système, mais cherche à reproduire les allures de l'échantillon. On parle alors de sur-apprentissage : le réseau est devenu trop spécialisé et ne généralise plus correctement.

Le sur-apprentissage est illustré sur la figure III.6. Au-delà du seuil de sur-apprentissage (nombre optimal d'itérations), le réseau modélise de mieux en mieux les relations entre les données de la base d'apprentissage et l'erreur commise sur ces données est de plus en plus faible. Cependant, on note que l'erreur commise sur les données de test (non impliquées dans l'algorithme d'optimisation) augmente.

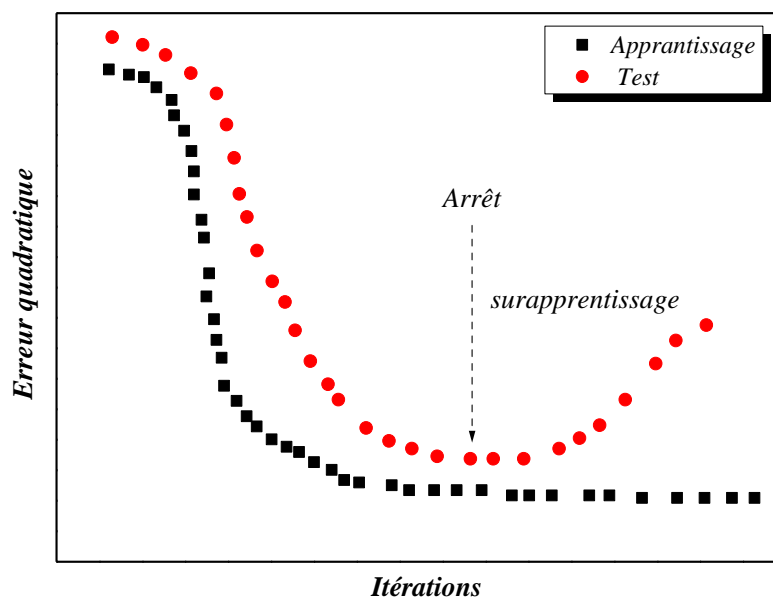


Figure III. 6 : Validation croisée.

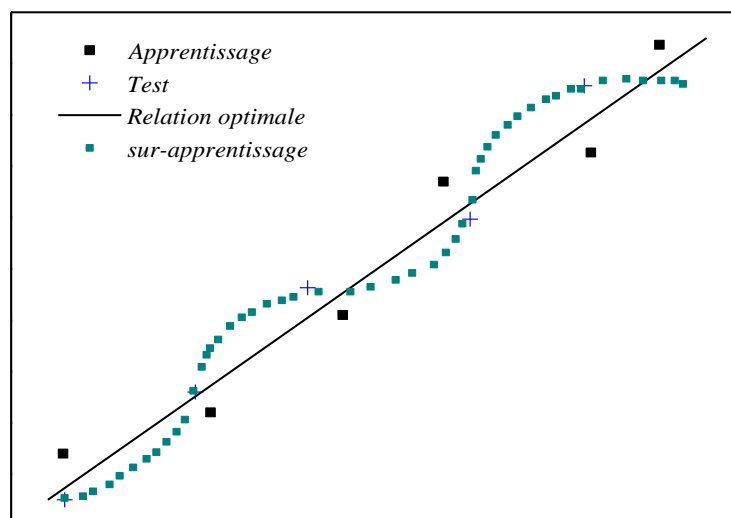


Figure III. 7 : Phénomène de sur-apprentissage pour le cas simple d'une approximation de fonction.

On dit que le réseau apprend "par cœur " les données de la base d'apprentissage, au détriment des données de la base de test. Ce phénomène est illustré sur la figure III.7. La relation optimale est au regard des données d'apprentissage et de test réunies est matérialisée par la droite en trait pointillé. La courbe en trait plein matérialise la réponse d'un réseau surentraîné. On voit que l'erreur sur la base d'apprentissage est plus faible par rapport à la droite en trait pointillé. Cependant, les erreurs commises sur les données de la base de test s'amplifient. On dit alors que le réseau perd sa capacité de généralisation puisqu'il n'est plus capable de modéliser des données légèrement différentes de celle qu'il a apprises.

Afin d'éviter le sur-apprentissage, on préconise de mettre en œuvre la méthode dite de validation croisée. Celle-ci consiste à estimer l'erreur commise à chaque itération sur les données de la base de test. Au début de l'apprentissage, les erreurs commises respectivement sur les données des bases d'apprentissage et de test diminuent de façon concomitante. Le seuil de sur-apprentissage est détecté lorsque la performance du réseau sur la base de test commence à se dégrader, alors que la performance sur la base d'apprentissage continue de s'améliorer. La détection de ce seuil constitue le critère d'apprentissage optimal et les poids retenus in fine sont ceux calculés lors de l'itération correspondante.

III.8. Conception d'un réseau de neurones

III.8.1. Choix du réseau

Bien que notre problématique puisse être considérée comme une simulation dynamique dans le temps, notre choix s'est porté sur une structure de RNA non bouclé du type PMC à une couche cachée. En effet, à l'heure actuelle, nous ne possédons pas de données variables dans le temps qui justifieraient l'emploi d'un réseau dynamique. Aussi, un réseau de neurones non bouclé est bien adapté en considérant le temps comme une variable d'entrée (et non comme variable fonctionnelle). De plus, la propriété d'approximation universelle des PMC nous apporte une garantie supplémentaire sur la faisabilité de la simulation de la dégradation photocatalytique en mode batch.

III.8.2. Structuration des données

La mise en œuvre d'un réseau de neurones artificiels nécessite de déterminer les entrées pertinentes, c'est-à-dire les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser. Il s'agit également de collecter les données nécessaires à l'apprentissage et à l'évaluation des performances du réseau de neurones. Afin de s'assurer de la capacité de généralisation du RNA et donc de sa performance, la banque de données expérimentales est divisée en trois parties : base d'apprentissage (dédiée à l'optimisation des poids), base de test (dédiée au contrôle et à l'arrêt de l'apprentissage), base de validation (test de la pertinence du RNA sur des données inconnues). La segmentation des données en 3 banques distinctes doit être réalisée en suivant quelques règles élémentaires. La banque d'apprentissage doit représenter environ deux tiers des données disponibles. Le dernier tiers se divise en deux banques de même taille destinées au test et à la validation. Par ailleurs, il faut

s'assurer que la banque d'apprentissage contient les exemples présentant des valeurs extrêmes des variables d'entrée. Le RNA se ramène en effet à une régression réalisée sur des données expérimentales, et, à ce titre, ses capacités d'extrapolation sont limitées.

La fonction utilisée ici est la fonction "sigmoïde". Un traitement préalable des variables de cette fonction est indispensable pour la prise en compte des totalités des valeurs (faibles et fortes) et pour éviter la saturation des sigmoïdes avec les fortes valeurs de la base de données [198]. Ce traitement consiste à normaliser toutes les valeurs de la base de données entre 0 et un. Cela se fait à travers l'équation suivante :

$$\bar{X} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (\text{III.13})$$

Avec : X est la valeur réelle à normaliser, X_{min} est sa valeur minimale, X_{max} est sa valeur maximale et \bar{X} est la valeur normalisée. Cette transformation place les données de la base d'entrées entre [0,1].

III.8.3. Architecture du réseau

Le choix de l'architecture du réseau consiste à fixer le nombre de couches cachées ainsi que le nombre de neurones par couche. En général, les petits réseaux (avec peu de connexions) sont considérés comme ayant de meilleures capacités de généralisation [205], mais d'un autre côté la surface d'erreur contient davantage de minima locaux [206]. Néanmoins, il a été démontré qu'un Perceptron Multicouches avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones, peut approximer n'importe quelle fonction avec la précision souhaitée [207]. L'avantage des réseaux plus complexes réside dans leur meilleure capacité de convergence. Cependant, ceux-ci nécessitent un plus grand nombre d'échantillons d'apprentissage pour atteindre de bonnes capacités de généralisation. Il n'existe pas d'outil analytique permettant de connaître le nombre idéal de neurones cachés ; on procède le plus souvent par essais et erreurs bien que certains auteurs aient proposé quelques règles. Maren et al., suggèrent ainsi que, dans la majorité des applications, le nombre optimal de neurones cachés est inférieur ou égal à celui des entrées [208]. Hecht-Nielsen [209] quant à lui suggère de ne pas dépasser la limite suivante, fonction du nombre d'entrées:

$$N^C < 2 > N^E + 1 \quad (\text{III.14})$$

où N^C est le nombre de neurones cachés et N^E le nombre de variables d'entrée.

III.8.4. Apprentissage

L'apprentissage est un problème numérique d'optimisation. Il consiste à calculer les pondérations optimales des différentes liaisons, en utilisant un échantillon. La méthode la plus utilisée est la rétropropagation, qui est généralement plus économe que les autres en termes de nombres d'opérations arithmétiques à effectuer pour évaluer le gradient.

Pour rendre l'optimisation plus performante, on peut utiliser des méthodes de second ordre. Le calcul est très efficace, mais lourd. Elles ont de nombreuses limitations, quant aux conditions de convergence, sur les dérivées secondes. Des corrections sont proposées pour éviter ce problème, et sont prises en compte par les méthodes dites de Quasi-Newton ou de Newton modifiée. Il a été observé que les poids calculés par la méthode de rétropropagation sont plus faibles que ceux obtenus par la technique de Quasi-Newton, ce qui semblerait montrer que la recherche d'un minimum par rétropropagation est restreinte à un voisinage immédiat des poids initiaux, d'où une dépendance plus forte de cette méthode par rapport à l'initialisation. C'est pour ces raisons que l'optimisation par une méthode Quasi-Newton a été largement utilisée dans certains travaux récents de modélisation de procédés de génie chimique [210].

III.8.5. Choix de l'algorithme de l'apprentissage

Le choix de l'algorithme d'apprentissage dépend essentiellement de la complexité de l'architecture neuronale :

- Pour un réseau ayant un petit nombre de poids, les méthodes de Newton ou de Levenberg-Marquardt sont adéquates. L'espace mémoire nécessaire pour ces algorithmes est proportionnel au carré du nombre de poids du RNA.
- Pour un réseau ayant un nombre modéré de poids, les divers algorithmes Quasi-Newton sont bien adaptés. Comme pour les précédents, l'espace mémoire nécessaire pour ces algorithmes est proportionnel au carré du nombre de poids du RNA, mais les durées d'apprentissage sont réduites.
- Pour un réseau ayant un grand nombre de poids, les algorithmes de rétropropagation classiques ou du facteur d'apprentissage adaptatif sont préférables. L'espace mémoire nécessaire pour ces algorithmes est proportionnel au nombre de poids du RNA.

Chaque méthode d'optimisation possède des avantages et des inconvénients. La méthode de Levenberg-Marquardt présente un intérêt pratique car elle peut être utilisée sans avoir à choisir le facteur d'apprentissage ; elle est néanmoins plus lente en général, que la méthode du facteur d'apprentissage adaptatif. Aucune de ces méthodes ne conduit à coup sûr au minimum global. En pratique, il suffit de réaliser plusieurs apprentissages en choisissant des paramètres initiaux (poids et biais initiaux) de différentes valeurs. En procédant de la sorte, on augmente la probabilité de trouver le minimum global.

III.8.6. Evaluation de la performance

La performance des RNA peut être évaluée de différentes façons. Les erreurs calculées lors de l'optimisation sur les bases d'apprentissage et de test donnent une première indication. Cependant, il est nécessaire d'éprouver également le RNA sur des données non impliquées dans le processus d'apprentissage. A ce titre, la base de test n'est pas éligible car elle participe à l'apprentissage dans le sens où elle conditionne l'arrêt du processus d'optimisation. C'est ici

qu'intervient la base de validation. Sur les données de la base de validation, le RNA est réellement éprouvé en aveugle.

Il est usuel d'évaluer la performance sur des graphiques représentant la corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs cibles. Naturellement, plus le nuage de point est resserré autour de la droite de corrélation parfaite ($y=x$), meilleure est la performance. Ces représentations permettent également de quantifier facilement l'erreur absolue commise sur les prédictions.

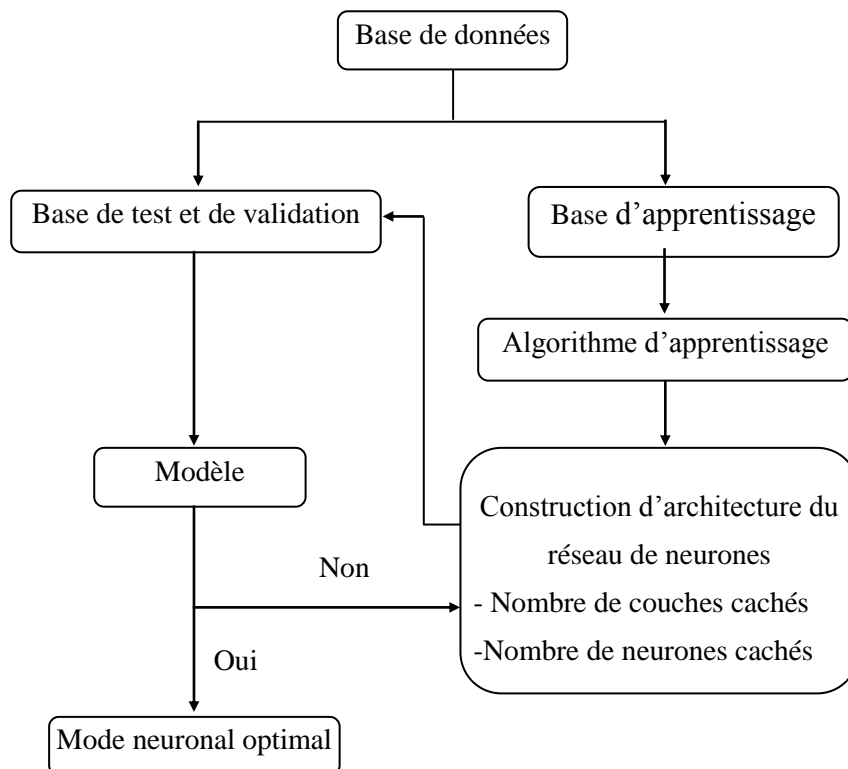


Figure III. 8 : Organigramme de conception d'un réseau de neurones.

III.9. Lien entre RNA et méthodes statistiques

La plupart des réseaux de neurones capables d'apprendre et de généraliser correctement des données bruitées sont très proches voire identiques aux méthodes statistiques [211]. Ainsi, Hastie et Tibshirani [212] présente une table d'équivalence (tableau III.1) entre le vocabulaire utilisé dans les deux domaines.

Beaucoup de méthodes émanant des théories statistiques peuvent être utilisées pour l'approche des modèles non linéaires [213, 214]. Ces méthodes incluent:

- Régression polynomiale.
- Régression de séries de Fourier.
- Lissage par ondelettes.

Les réseaux non-bouclés sont une sous-classe des modèles de régression et de discrimination non linéaire. Beaucoup de résultats émanant des théories statistiques des modèles non linéaires sont appliqués directement aux PMC, et les méthodes les plus utilisées pour

approcher les modèles non-linéaires, comme Levenberg-Marquardt, sont utilisées pour entraîner les réseaux non-bouclés.

Tableau III. 1 : Table d'équivalence entre le vocabulaire utilisé dans les deux domaines réseaux de neurones / statistiques.

Réseaux de neurones	Statistiques
Apprentissage	Estimation
Poids	Paramètres
Connaissance	Valeurs des paramètres
Apprentissage supervisé	Régression/classification
Classification	Discrimination/classement
Apprentissage non supervisé	Estimation de densité / clustering
Clustering	Classification/taxinomie
Réseau de neurones	Modèle
Grand : 100 000 poids	Grand : 50 paramètres
Ensemble d'apprentissage	Echantillon
Grand : 50 000 exemples	Grand : 200 cas

Tous les points en commun entre les RNA et les statistiques nous pousseraient à nous demander si les RNA ne seraient pas tout simplement une classe particulière de modèles statistiques. Certains ont pu dire que les RNA étaient une vision simpliste des statistiques, d'autres que les statisticiens faisaient depuis toujours des RNA, mais avaient été timides sur la taille des problèmes attaqués. Toutefois, les RNA ne sont pas que des modèles statistiques : plus exactement, la formulation même d'un modèle RNA leur confère une puissance et une simplicité d'expression qui, traduite dans des implémentations informatiques, permet d'obtenir simplement d'excellentes performances pour une grande variété d'applications. En particulier, la possibilité de réaliser des architectures hybrides, d'y incorporer aisément de la connaissance a priori sur le problème, d'entraîner le RNA par un algorithme d'optimisation, permettent à l'utilisateur de manipuler aisément des classes de modèles très sophistiquées [215]. Pourquoi alors utiliser les réseaux de neurones artificiels au lieu des méthodes statistiques citées en plus haut pour l'approche des modèles non-linéaires ? Il y a beaucoup de réponses à cette question : tout dépend du type de réseaux utilisés. L'architecture neuronale la plus populaire, le Perceptron Multi-Couches (PMC), est utile dans les mêmes conditions que la recherche de directions révélatrices [216] :

- le nombre d'entrée est relativement grand,
- la plupart des entrées sont significatives,

- la plupart de l'information prédictive est contenue dans un sous-espace à faible dimension.

III.10. Application des réseaux de neurones dans les procédés d'oxydation

Dans des travaux antérieurs, les procédés d'oxydation avancée ont été modélisés par des réseaux de neurones avec succès [217-221]. Ces derniers ont la capacité de pouvoir représenter les relations complexes non-linéaires et conviennent donc pour l'approximation d'expressions cinétiques.

Oguz et al. [222] ont utilisé les réseaux de neurones artificiels pour modéliser l'élimination des substances humiques (HS) en solution aqueuse par ozonation. Le perceptron multicouche (PMC) développé est constitué de huit paramètres d'entrée qui sont : Le temps de traitement (t), la concentration initiale en substance humique, la quantité du charbon actif utilisée, le débit d'ozone-air, le potentiel de génération d'ozone, le pH de la solution, la température et la concentration en ions HCO_3^- . Le PMC développé contient aussi dix neurones en couche cachée et une sortie qui représente le taux de dégradation du HS au cours du temps. Dans ce modèle la méthode de Levenberg-Marquardt a été utilisée comme algorithme d'apprentissage pour optimiser les poids du réseau. La fonction de transfert utilisée dans la couche cachée est de type tangente-hyperbolique tandis que celle de la couche de sortie est de type linéaire.

Un autre modèle de réseaux de neurones artificiels a été proposé par Aleboyeh et al. En (2008) [223] pour prédire et simuler la décoloration photochimique de l'acide Orange 7 en solution par UV/H₂O₂. L'ensemble des données expérimentales (228 données) ont été divisées en deux matrices (entrée et sortie), Les variables d'entrée utilisées sont : la concentration initiale en colorant ainsi que celle du peroxyde d'hydrogène, le pH de la solution et le temps d'irradiation de la solution par UV alors que le pourcentage de décoloration a été utilisé comme variable de sortie. Dans cette étude, l'algorithme a été optimisé avec une fonction de transfert de type tangente sigmoïde avec 14 neurones dans la couche cachée.

Daneshvar et al. [224] ont développé un modèle de réseaux de neurones apte à prédire le taux de dégradation des colorants dans différentes conditions. Les données utilisées pour l'apprentissage ont été extraites de résultats expérimentaux de la dégradation du colorant Basic Yellow 28 par électrocoagulation. Les paramètres étudiés pour prédire le pourcentage de décoloration de la solution sont : la densité du courant, le pH initial de la solution, le temps de l'électrolyse, la concentration initiale du colorant, la distance entre les électrodes, le temps de rétention ainsi la conductivité de la solution.

Lipika et al., [225] ont aussi utilisé un réseau de neurones à une couche cachée pour simuler la dégradation du carbamazépine en solution par oxydation photocatalytique sous irradiation UV. Dans cette étude, ils ont opté pour un apprentissage supervisé qui revient à forcer la convergence des sorties du réseau de neurones artificiels vers un vecteur de sortie

précis pour un vecteur d'entrée donné. Les différents paramètres du procédé, tels que la concentration initiale du polluant (carbamazépine), le pH de la solution, la quantité du catalyseur et le temps d'irradiation UV ont été utilisés comme entrée du modèle neuronal alors que le signal de sortie du réseau est représenté par le taux de dégradation du polluant. Pour effectuer l'apprentissage, ils ont retenu comme algorithme d'optimisation une méthode de gradient du second ordre. Plus précisément, ils ont utilisé une méthode itérative dite Levenberg-Marquardt (méthode matricielle) plus rapide et permettant de traiter, à chaque itération, l'ensemble des couples entrée/sortie.

Pour créer un modèle conventionnel de réacteur chimique, il faut identifier et décrire tous les phénomènes et les processus présents dans ce réacteur. La description mathématique de ce modèle qui contient habituellement des lois de la conservation chimique, physique et physico-chimiques du processus est exprimée avec un ensemble d'équations déterministes (algébrique, différentielle). Toutes les constantes qui paraissent dans ces équations, sont appelées les paramètres modèles, et ont une signification physique parce qu'elles caractérisent le processus ou le phénomène approprié.

Serra et al. (2002) [226] ont utilisé les réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la cinétique d'une réaction chimique qui n'obéit à aucun modèle cinétique. Dans leurs travaux, les réseaux de neurones ont été formés pour prédire les résultats d'une réaction basée sur les conditions du réacteur. Par conséquent, ils ont été appliqués pour modéliser le comportement d'un catalyseur sous différentes conditions (pressions partielles, temps de séjour et température) pour une réaction spécifique.

La structure retenue pour le réseau développé comporte quatre couches :

- une couche d'entrée avec quatre neurones correspondant aux conditions de fonctionnement : la pression partielle du n-octane (P_O), la pression partielle de l'hydrogène (P_H), la température (T) du milieu réactionnel et le temps de séjour (T_s);
- deux couches cachées avec huit neurones dans la première et six dans la deuxième;
- une couche de sortie qui comprend trois neurones déterminant la conversion (X) et les rendements du mono-branchement (R_1) et di-branchement (R_2) de la réaction d'isomérisation du n-octane.

Dans un second temps, ils ont étudié la possibilité d'utiliser le réseau de neurones développé pour la modélisation de différents processus de réactions (changer le réactif ou le catalyseur) avec les mêmes conditions opératoires. Dans ce but, les réseaux de neurones ont été reformés avec un petit nombre de données expérimentales pour modéliser une réaction similaire telle que d'isomérisation du n-hexane.

Simon (2006) [227] a développé un modèle neuronal hybride pour modéliser l'évolution d'une réaction industrielle triphasique dans un réacteur batch et la transposer de l'échelle

pilote (laboratoire) à l'échelle industrielle. Il a validé ce modèle avec des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote. Il a montré que pour élaborer le processus à grande échelle, le modèle physique, proposé pour modéliser la réaction et la dissolution de l'un des réactifs qui est introduit à l'état solide dans le réacteur, est généralisé avec un modèle de type réseaux de neurones pour identifier les paramètres inconnus. Il a déduit alors qu'avec ce modèle hybride, une bonne prédiction de l'évolution de la concentration dans le réacteur industriel a été obtenue et une amélioration des conditions opératoires a pu être identifiée. Il a aussi mis l'accent sur les capacités et les limitations pour appliquer les modèles hybrides dans les procédés complexes de l'industrie chimique. En effet, le modèle développé n'est applicable que lorsque les données thermodynamiques exigées sont disponibles. Dans des systèmes à phases multiples, en particulier gaz-liquide, ces données ne sont pas souvent disponibles, il faut donc utiliser d'autres approches de modélisation.

Fakhr-Eddine et al.,(1999) ont développé un modèle de simulation des réacteurs de LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) susceptible d'être utilisé pour l'estimation en ligne de l'épaisseur du semi-conducteur déposé sur chaque plaquette de la charge, en vue de la conduite de ces réacteurs [228]. Pour cela, ils ont présenté une nouvelle approche de la modélisation des réacteurs de LPCVD. Le réacteur est fractionné en éléments de base, dont le fonctionnement est modélisé par un réseau de neurones. Dans la première partie, ils ont montré que le modèle par réseaux de neurones est apte à simuler correctement le comportement du réacteur pour des conditions isothermes. Les résultats les plus intéressants sont la possibilité de garder le même réseau pour simuler des opérations non-isothermes, ainsi que lorsqu'on fait appel à des injecteurs de gaz réactifs dans le réacteur. Dans la dernière partie, ils ont montré comment on peut utiliser ce modèle pour déterminer des conditions opératoires conduisant à des dépôts de même épaisseur sur toute la charge.

En 2003 Molga a présenté les nouveaux aspects de la modélisation par réseaux de neurones des réacteurs chimiques [229]. Il a élaboré une méthode universelle pour créer une famille de modèles neuronaux, utile pour tout type de réacteurs et de système de réactions chimiques. Les méthodes proposées de modélisation ainsi que l'analyse comparative des résultats obtenus ont été illustrées avec les données issues de l'hydrogénation catalytique complexe du 2,4-dinitrotoluène dans un réacteur agité multiphasique. Il a proposé des méthodes pour choisir les entrées/sorties du signal, l'architecture du réseau de neurones, la méthode d'apprentissage, le nombre et la qualité des données de l'apprentissage et il a largement discuté leur influence sur l'exactitude des prédictions obtenues. Ensuite il a comparé deux types de modèles neuronaux : un modèle neuronal global (le réacteur est représenté uniquement avec un réseau neuronal) et un modèle neuronal hybride (seulement la partie inconnue du modèle est remplacée par un réseau de neurones artificiel) pour la

modélisation d'un réacteur conventionnel. La première approche (modèle neuronal global), depuis sa présentation dans les années quatre-vingt-dix, est utilisée principalement pour le contrôle et la régulation. Cette approche rend possible la modélisation d'un réacteur basé seulement sur l'entrée/sortie du signal, sans aucune connaissance fondamentale du système à modéliser. Ce modèle a une capacité de généralisation plutôt limitée (élaboré pour un réacteur bien déterminé est inapplicable pour un réacteur semblable de géométrie différente).

Néanmoins, dans la plupart des cas pratiques, beaucoup d'informations sont connues au sujet du système de modélisation et seulement quelques éléments par exemple la cinétique de la réaction n'est pas suffisamment connue. De cette observation, une idée d'un modèle neuronal hybride a été dérivée par Psychogios et Ungar dans lequel un réseau de neurones est utilisé pour représenter ces éléments inconnus [230]. Dans cette approche une structure interne du modèle neuronal hybride est déterminée par la construction d'un modèle conventionnel. Cela définit les interactions entre les variables du processus et les paramètres du modèle uniquement, donc les modèles hybrides sont plus robustes que les modèles neuronaux globaux. Aussi une capacité de généralisation peut être obtenue dans ce cas.

Les conclusions les plus importantes de la modélisation neuronale peuvent être données comme suit :

- La modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales, donc la qualité des données décide de l'exactitude et la robustesse du modèle,
- Les réseaux de neurones fonctionnent comme une boîte noire et les paramètres du réseau (poids) n'ont pas de signification physique. L'application des réseaux neuronaux ne développe pas directement la théorie de description du système, mais rend faisable la modélisation et la simulation, elle peut donc indiquer quelques champs importants et conditions pour des recherches fondamentales,
- Dans quelques cas, la modélisation neuronale peut présenter une information pertinente pour la modélisation conventionnelle, c'est à dire pendant une procédure d'apprentissage l'importance de chaque composant de l'entrée et de sortie du vecteur est estimé, afin qu'aucune variable pertinente ne soit éliminée. Ce qui peut être une indication importante pour développer un modèle conventionnel,
- Dans la modélisation conventionnelle, les valeurs des paramètres du modèle contiennent toujours, les conséquences des suppositions introduites et des simplifications, alors que les modèles neuronaux sont libres de ces dernières. Dans quelques cas ils peuvent aider pour observer les propriétés spécifiques du système étudié,
- Le modèle neuronal global a de bonnes capacités d'interpolation, mais une capacité plutôt faible à la généralisation de la connaissance,

- Le modèle neuronal hybride utilise toutes connaissances possibles et accessibles et seulement les éléments suffisamment non reconnus du système sont représentés avec le réseau neuronal. Les modèles neuronaux hybrides ont une meilleure capacité de généralisation des connaissances que les modèles neuronaux globaux.

III.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les définitions essentielles relatives aux réseaux de neurones. Nous avons notamment distingué entre les réseaux de neurones bouclés, dynamiques, qui réalisent des équations aux différences non linéaires et ceux non bouclés, statiques, qui réalisent des fonctions non linéaires. Nous avons aussi mis l'accent sur l'utilisation des réseaux de neurones comme outils de modélisation par apprentissage. Ces derniers permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points. Comme toute méthode qui s'appuie sur des techniques statistiques, l'utilisation de réseaux de neurones nécessite que l'on dispose de données suffisamment nombreuses et représentatives. Ensuite, nous avons présenté les concepts fondamentaux de la modélisation à l'aide de réseaux de neurones et une méthodologie complète de conception et de mise en œuvre de modèles neuronaux. Enfin, nous avons décrit les applications des réseaux de neurones en procédés chimiques et surtout dans la modélisation de réactions et de réacteurs chimiques.

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour la présente étude seront présentés. Le matériel comprendra principalement les réactifs chimiques, le dispositif d'irradiation, les différents composés organiques à étudier et les photoréacteurs conçus et employés. Par la suite, les protocoles expérimentaux seront décrits en détail. Enfin, nous préciserons les méthodes analytiques employées.

IV.1. Réactifs chimiques utilisés

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH du milieu réactionnel.

Tableau IV. 1 : Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

Composés	Formule	Pureté	Provenance	Utilisation
Acide chlorhydrique	HCl	99%	Merck	Variation du pH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95-97%	Fluka	
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Aldrich	

Tous ces composés sont utilisés sans purification préalable, ils sont de grade analytique.

IV.2. Produits pharmaceutiques étudiés

Trois composés pharmaceutiques ont été sélectionnés pour ce travail. Leurs caractéristiques sont décrites ci-dessous.

IV.2.1. Ibuprofène

L'ibuprofène (figure IV.1) est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux Etats-Unis en 1974 [231,232]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [233] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [231]. Les données des travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'a pas d'effet sur la prévention du VIH [232]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [234]. L'ibuprofène est commercialisé sous divers noms commerciaux, Parmi ces médicament on trouve le comprimé IBUPROFÈNE EG 200 mg, qui

est constitué des excipients suivants : Amidon de maïs, Hypromellose, Macrogol 400, Macrogol 6000, Magnésium stéarate, Sodium carboxyméthylamidon.

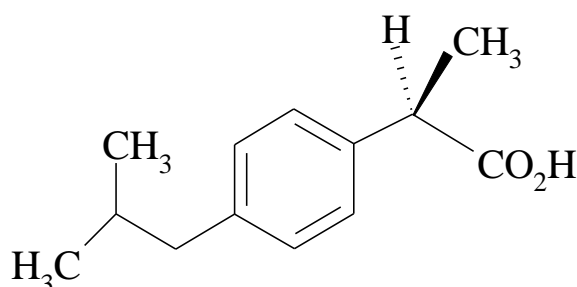


Figure IV. 1: Structure de l'ibuprofène.

IV.2.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène

Les propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Propriété	Spécification
Formule chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse molaire (g/mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21 ^a
K _a (l/kg)	453,79
Log Kow	3,44 ^b
pKa (eau, 20°C)	4,52 ^c
pKa (acétonitrile-eau, 25°C)	4,31(±0,04) ^d
pKa (méthanol-eau, 25°C)	4,45(±0,04) ^d
Tension de vapeur (Pa)	2,47x10 ^{-2a}
Constante de la loi de Henry	1,5x10 ⁻⁷

^a Scheytt et al. [235] ; ^b Avdeef et al, [236] ; ^c Rafols et al. [237] ; ^d Avdeef et al. [238].

D'après le diagramme de spéciation de l'ibuprofène (figure IV.2), il a été observé que, pour pH = 2, l'ibuprofène est presque tout dans sa forme non ionisée (pourcentage d'ionisation égal à 0,4 %), tandis que pour un pH supérieur à 8, l'Ibuprofène est complètement dissocié (pourcentage d'ionisation égal à 99,9 %). De plus, lorsque le pH = pKa le pourcentage d'ionisation est égale 50% ([A⁻] = [HA]).

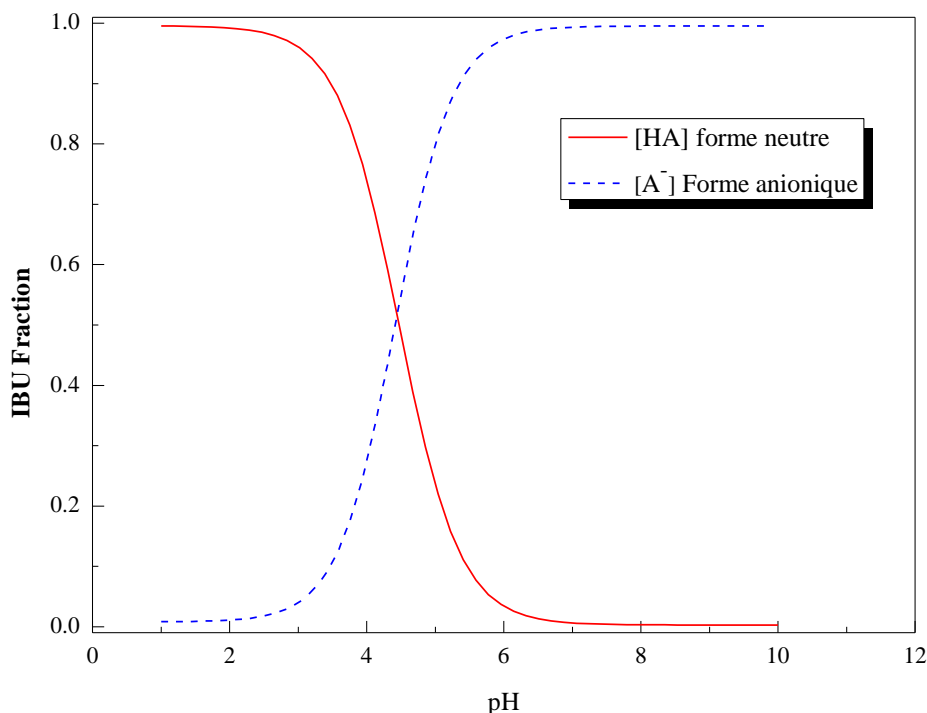


Figure IV. 2 : diagramme de spéciation de l'Ibuprofène à T=24 °C [239].

IV.2.1.2. Présence dans l'environnement

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier et peu d'études ont été réalisées à ce sujet [240].

Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (tableau IV.2) et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration de la matière en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [240]. Ainsi, l'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (21 mg/L) et un coefficient de partage octanol-eau élevé ($\log K = 3,44$), ce qui indique son caractère lipophile [240,241]. En plus des conditions d'écoulement et de la persistance, la sorption constitue l'un des facteurs clés contrôlant l'entrée, le transport et la transformation de cette substance dans l'environnement aquatique et dans le sous-sol [236].

Andreozzi et al. [242] ont déterminé la présence de l'ibuprofène dans les effluents de sept usines de traitement de l'eau usée de quatre pays européens avec des concentrations suivantes : France : les usines de Châtillon-sur-Chalaronne au nord-est de Lyon et de Pierre Bénite au sud de Lyon (1,82 et 0,02 $\mu\text{g/L}$ respectivement), Grèce : l'usine d'Iraklio (0,05 $\mu\text{g/L}$), Italie : les usines de Latina, Roma et Naples (0,18 ; 0,02 et 0,02 $\mu\text{g/L}$ respectivement) et Suède : l'usine de Ryaverket (7,11 $\mu\text{g/L}$). L'ibuprofène a été trouvé à une concentration de

3,59 $\mu\text{g/L}$ dans des influents de la rivière Høje en Suède [243]. Al-Rifai et al. [244] ont analysé la présence de ce médicament avec une concentration de 0,7 à 10,3 $\mu\text{g/L}$ dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie. Kuster et al. [245] ont détecté la présence de l'ibuprofène dans six échantillons sur dix des eaux du bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne avec une concentration maximale de 134 ng/L . Une concentration moyenne de 7,1 $\mu\text{g/L}$ a été trouvée dans les effluents d'une usine de traitement des eaux usées située dans le sud de l'Espagne [246]. Siemens et al. [247] ont vérifié la présence de l'ibuprofène dans l'écoulement des eaux usées de la zone métropolitaine de Mexico.

IV.2.2. Oxytétracycline

L'oxytétracycline est un antibactérien naturel de la famille des tétracyclines, isolé en 1948 par Finlay à partir d'échantillons de terre (d'où l'une de ses dénominations commerciales, la Terramycine). Produite par un champignon inférieur de l'ordre des Actinomyetales (*Streptomyces rimosus*).

L'oxytétracycline (figure IV.3) se caractérise par [248] :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment : d'un noyau phénol, d'un enchaînement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et deux fonctions cétones et d'un hydroxyle énolique,
- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
- une fonction carboxamide.

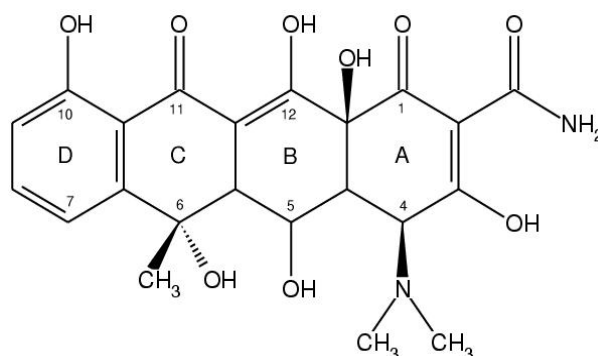


Figure IV. 3 : Structure de l'oxytétracycline.

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune de masse molaire 460,4 g et de point de fusion 182 °C. Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques. La présence de plusieurs carbones asymétriques confère à l'oxytétracycline une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.

La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum, dans la soude 0,1 mol/L, aux alentours de 355 nm. La présence d'un groupement diméthylamine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible.

L'oxytétracycline est le principe actif de plusieurs médicaments produits en Algérie, parmi ces médicaments on retrouve l'OXYMED 250 mg, il est aussi constitué des excipients suivants : stéarate de magnésium, acide stéarique, metabisulfite de sodium, colorants, lactose. D'après le diagramme de spéciation (figure IV.4), l'oxytétracycline possède trois pKa : 3,22, 7,46 et 8,94. L'antibiotique est donc présent sous quatre formes en solution aqueuse: H_3OTC^+ , H_2OTC , la forme déprotonée $HOTC^-$ et la forme doublement déprotonée OTC^{2-} [248]. Leur concentration relative est liée au pH de la solution. Pour des pH supérieurs au $pK_{a2}=7,46$, $HOTC^-$ et OTC^{2-} sont les espèces prédominantes, ces deux espèces ont une absorption maximale à 365 nm. Par contre, pour des pH inférieurs au pK_{a2} , H_3OTC^+ et H_2OTC^{\pm} sont les espèces prédominantes.

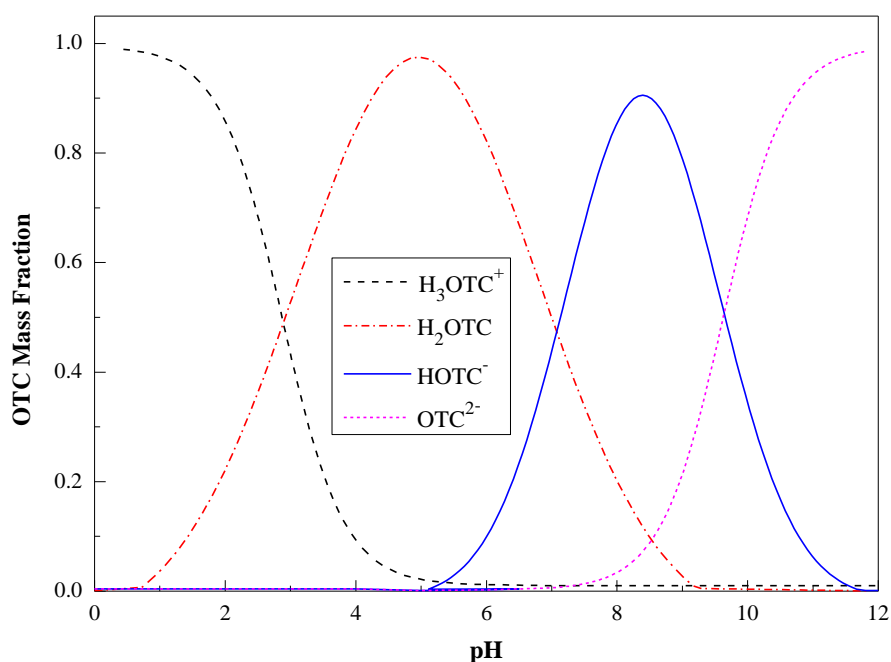


Figure IV. 4: diagramme de spéciation de l'oxytétracycline [249].

IV.2.3. La Molsidomine

La molsidomine ((N-ethoxycarbonyl)-3-(4-morpholino) sydnonimine) est un agent antiangineux de la classe des sydnonimines, Elle est, largement, utilisée pour le traitement et la prévention de l'angine de poitrine. C'est une prodrogue dont l'effet thérapeutique peut être attribué à son premier métabolite actif, la 3-morpholinosydnonimine [250]. Sa structure chimique est représentée par la figure IV.5.

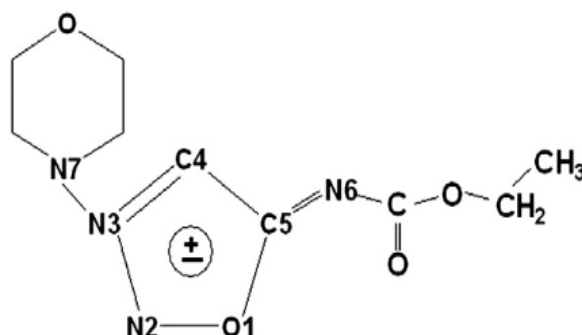


Figure IV. 5 : Structure moléculaire de la molsidomine.

IV.2.3.1. Propriétés physico-chimiques

La molsidomine est une poudre cristalline blanche ou sensiblement blanche. Assez soluble dans l'eau, dans l'éthanol anhydre et dans le chlorure de méthylène. Le tableau IV.3 résume ses principales propriétés physico-chimiques.

Tableau IV. 3 : Les propriétés physico-chimiques de la molsidomine

Propriété	Spécification
Aspect	Poudre cristalline blanche
Formule chimique	$C_9H_{14}N_4O_4$
Nom chimique	(1E)-1-Ethoxy-N-(3-morpholin-4-yloxadiazol-3-ium-5-yl) methanimidate
Masse molaire	$242,2319 \pm 0,0102$ g/ mole
Température de fusion	140,5 °C
Solubilité	Assez soluble dans l'eau, dans l'éthanol anhydre et dans le chlorure

IV.2.3.2. pH isoélectrique

Pour élucider le comportement de la molsidomine dans une large gamme de pH, les chercheurs Alyoshina et al. [251] ont effectué un titrage acido-basique des solutions médicamenteuses. La courbe de titrage est présentée dans la figure IV.6.

La molsidomine subit deux équilibres acido-basique avec un $pK_1 = 3,2$ et un $pK_2 = 5,6$. Le point isoélectrique (PI) se trouve à 4,4. Ainsi, les molécules de la molsidomine peuvent exister sous forme d'espèces cationique (M^+), anioniques (M^-) et des molécules neutres [251].

En effet, si le pH de solution est inférieur à 4,4 la majorité des molécules de molsidomine seront sous forme cationique d'où une charge globale positive. Par contre si le pH de la solution est supérieur à 4,4 la majorité des molécules seront sous forme anionique et la charge

globale sera négative. Au pH égal à 4,4, la molsidomine sera sous sa forme moléculaire. Les espèces cationiques sont formées du fait de la protonation de l'atome exocyclique N₆. Probablement les espèces anioniques sont formées en raison de l'hydrolyse de la molsidomine catalysée par une base: le carbone acyle avec une charge partielle positive sera attaqué par les ions OH⁻ pour former un anion [251].

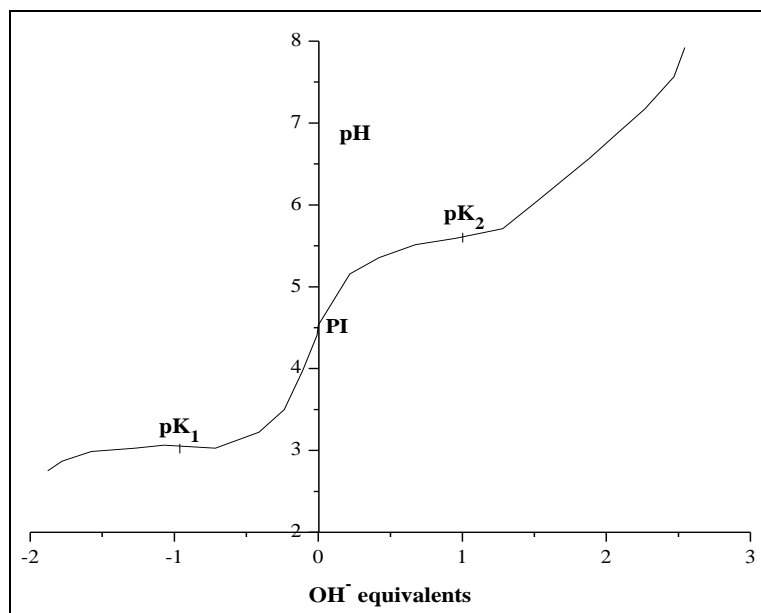


Figure IV. 6: Titrage acido-basique des solutions de molsidomine [250].

IV.2.3.3. Le comprimé INVERTER

INVERTER® 4 mg, est un comprimé fabriqué par le groupe Sidal, formulé à partir de la molsidomine, il est aussi constitué des excipients suivants :

- Le lactose monohydraté, c'est le diluant le plus communément utilisé pour la fabrication de comprimés dans l'industrie pharmaceutique (bien que ce soit un excipient à effet notoire).
- La Crospovidone : elle est utilisée dans l'industrie pharmaceutique comme pansement gastro-intestinal. Elle a une action protectrice sur la muqueuse intestinale grâce à son pouvoir couvrant et par la fixation des toxines microbiennes, elle absorbe les gaz intestinaux et réduit ainsi le météorisme, elle agit enfin par son pouvoir hygroscopique (rétention d'eau) et gonflant. Elle est aussi utilisée comme agent désintégrant dans les formulations de comprimés et comme stabilisant pour les substances actives sensibles à l'humidité (par exemple vitamines, enzymes).
- Le stéarate de magnésium : cette substance de consistance onctueuse est utilisée comme lubrifiant dans la fabrication des comprimés et des gélules. Dans l'industrie pharmaceutique, le stéarate de magnésium, habituellement de source bovine, est progressivement remplacé par le composé d'origine végétale pour des raisons de sécurité sanitaire.

- Macrogol 6000 : le macrogol est la dénomination commune internationale du Polyéthylène glycol, Le nombre 6000 représente la masse moléculaire moyenne du polyéthylène glycol. Le Macrogol 6000 est un lubrifiant utilisé pour faciliter ou améliorer l'écoulement du mélange de poudre dans le procédé de fabrication des comprimés.

IV.3. Photocatalyseurs utilisés

Deux types de catalyseurs commerciaux ont été utilisés pendant cette étude. Il s'agit du TiO₂ Degussa P25 et de papier non tissé enduit de TiO₂ PC 500 (réf. 1048) produit par la société Ahlström.

IV.3.1. TiO₂ Degussa P25

Le photocatalyseur choisi dans le cadre de ce travail est le semi-conducteur le plus utilisé dans la littérature, à savoir le dioxyde de titane TiO₂, précisément le Degussa P25, commercialisé par la société BioChem. La poudre de TiO₂ est constituée d'un mélange de 70% d'anatase et de 30% de rutile. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, sa surface spécifique est de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4 : Propriétés physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25 [252].

Propriété	Spécification
Etat physique	Poudre blanche
Composition massique (%)	70% anatase, 30% rutile
Masse volumique	3,8 g.cm ⁻³
Taille des particules	30 nm
porosité	Non poreux
pH en solution aqueuse à charge	5,5 - 6,5
Composition massique (%):	
- SiO ₂	< 0,2
- Al ₂ O ₃	< 0,3
- TiO ₂	< 97
- HCl	< 0,3

IV.3.2. Photocatalyseur supporté

L'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs: la séparation du catalyseur de l'eau utilisée et le recyclage du TiO₂. La taille des particules de TiO₂ étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée

de l'eau traitée. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre en verre, billes de verre, céramiques, ...) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur. Le photocatalyseur choisi dans le cadre de ce travail est le TiO_2 commercialisé par la société Ahlström sous le nom de papier non tissé 1048 dont le grammage est de 75 g.m^{-2} . La Figure IV.7 est une photographie de ce média photocatalytique. Le papier 1048 est un support fibreux (cellulose + polypropylène) sur lequel est déposé directement le TiO_2 suivant un procédé propre à la firme papetière Ahlstrom appelé "size press". Le TiO_2 préféré pour cette opération est le PC500 (anatase > 99%) de la marque Millennium Inorganic Chemicals S.A dont la taille relativement faible des cristallites permet un dépôt plus homogène des particules.



Figure IV. 7 : Photographie du média photocatalytique "média 1048"

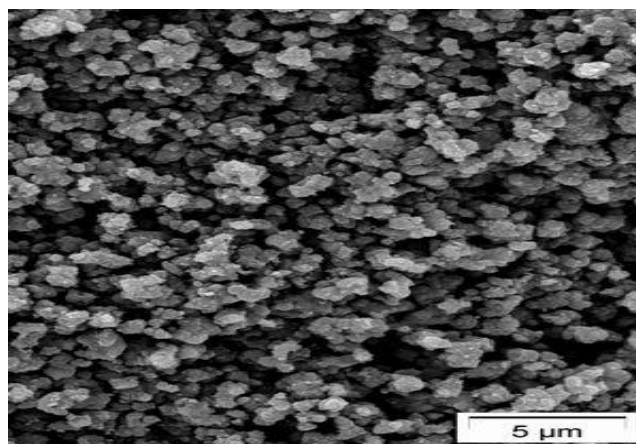


Figure IV. 8 : Image MEB d'une poudre de TiO_2 PC500.

La figure IV.8 montre un cliché de microscopie à balayage électronique (MEB) sur lequel peuvent être observées les particules de TiO_2 PC500 dont le diamètre des grains est de l'ordre de 5 à 10 nm. Ces particules de PC500 ont un point isoélectrique, c'est-à-dire un pH_i pour lequel la charge de surface est neutre, de 6,2 et offre une surface spécifique (BET) de $335 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [253]. Enfin, la largeur de la bande interdite dans le cas de la phase anatase du TiO_2

PC 500 est de 3,2 eV ce qui signifie qu'un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 390 nm est nécessaire pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et ainsi initier le processus photocatalytique.

Afin d'assurer l'adhésion des particules de TiO₂ sur le support 1048 [254], un liant inorganique à base de silice colloïdale (brevet européen EP1069950B1), résistant à la photocatalyse et transparent aux UV, a été utilisé. Ce liant recouvre les fibres ce qui permet en théorie d'éviter la destruction photocatalytique du support. Enfin, et dans le but d'améliorer les propriétés d'adsorption du photocatalyseur, une zéolithe UOP (2000 m².g⁻¹), hydrophobe et à base de silicates d'alumine, y a été également ajoutée. Le tableau IV.5 résume les différentes caractéristiques du photocatalyseur "Papier non tisse 1048".

Tableau IV. 5 : Principales caractéristiques du TiO₂ PC500 et du papier photocatalytique ahlström 1048.

Photocatalyseur PC 500	
Forme cristalline	anatase (>99%)
Surface spécifique	335 m ² .g ⁻¹
Taille moyenne des cristallites	5 à 10 nm
Largeur de la bande interdite	3,2 eV ($\lambda < 390$ nm)
pH _i	6,2
Rayon moyen des pores [251]	6,1 nm
Papier Ahlström réf. 1048	
Epaisseur	254 μ m
Grammage	75 g.m ⁻²
PC500	18 g.m ⁻²
SiO ₂	20 g.m ⁻²
Zeolithe UOP (2000 m ² .g ⁻¹)	2 g.m ⁻²

Le support photocatalytique 1048 a également fait l'objet d'observations au microscope électronique à balayage. Ainsi, il peut être observé sur la figure IV.9.a que chaque fibre est recouverte du liant de silice et que sur ces fibres les particules de TiO₂ sont dispersées de façon relativement homogène. La figure IV.9.b montre en revanche que les particules de TiO₂ sont finalement présentées sous la forme d'agrégats dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs microns. Enfin, nous remarquons sur la figure IV.9.c et notamment sur la cartographie de droite que dans certaines zones, des agrégats de TiO₂ ne sont pas liés. En effet, il apparaît sur cette cartographie que des particules de TiO₂ (points bleu) restent isolées du liant de silice duquel dépend leur adhésion sur la fibre : sous une action mécanique celles-ci peuvent finalement être facilement éliminées du support.

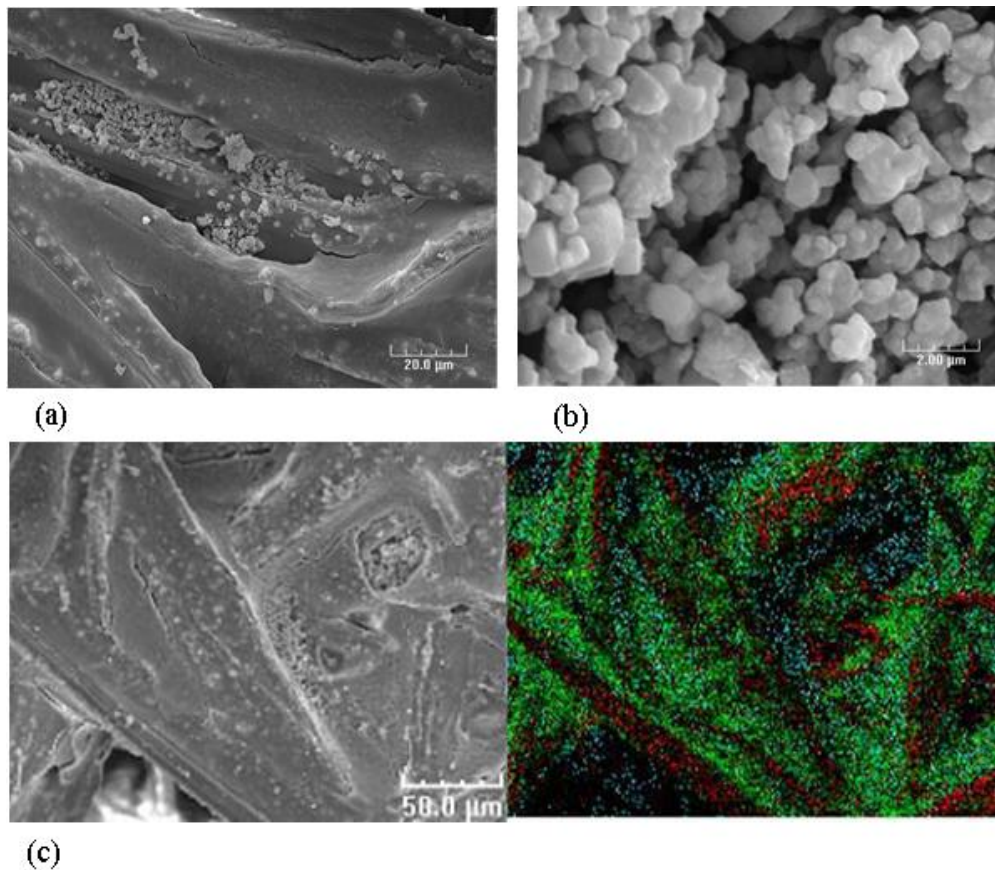


Figure IV. 9: Images MEB du support photocatalytique 1048 (c/ : image du support zoomée 500 fois: rouge : fibre ; vert : liant de silice ; bleu : TiO_2).

IV.4. La lampe Philips

La lampe Philips **PL-L24W/10/4P** est une lampe UV polychromatique possédant une puissance de 24W avec une longueur d'onde maximale d'émission à 365 nm. La distribution spectrale de cette lampe est représentée sur la figure IV.10

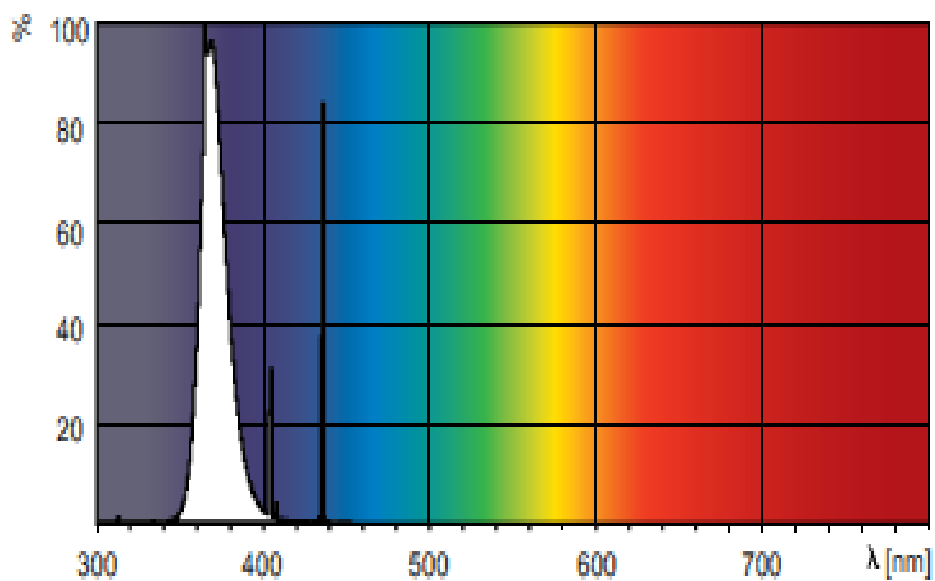


Figure IV. 10 : Spectre d'émission de la lampe Philips UV.

IV.5. Dispositif expérimental

IV.5.1. Réacteur en batch

Les expériences d'adsorption et de dégradation ont été menées dans un réacteur cylindrique à double enveloppe en verre borosilicaté d'une capacité effective de deux litres (figure IV.11). Il a un diamètre extérieur de 100 mm, une hauteur de 340 mm et une épaisseur de 10 mm. L'irradiation de la solution est assurée par une lampe UV (PL-L24W/10/4P) d'une longueur de 290 mm et d'une puissance de 24W, elle émet un rayonnement entre 300 et 400 nm avec un maximum à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron-trou. La lampe UV du photo-réacteur est mise dans un tube Duran en verre de 4 centimètres de diamètre et placée au centre du réacteur. Le verre Duran coupe, uniquement, la lumière de longueur d'onde inférieure à 300 nm. La distance séparant la source lumineuse et le média réactionnel est de 2 cm. Le nombre de photons incidents a été déterminé par radiométrie. Le détecteur utilisé transforme l'énergie rayonnante en signal électrique, dont l'intensité est fonction de la puissance des radiations incidentes. Dans le cas présent, le radiomètre utilisé est un VLX-3W (Vilbert Lourmat,) équipé d'une cellule CX-365, mesurant le flux énergétique émis par la lampe à 365 nm. La plage de mesure utilisée par ce radiomètre est comprise entre 355 et 375 nm, près de la lampe, à une distance de 2 cm. Le réacteur comporte une double paroi entourée d'une feuille d'aluminium. Pendant toutes les expériences, un système d'agitation magnétique (700 tr/min) permet l'homogénéisation de la solution et une bonne dispersion du TiO_2 dans les systèmes contenant du TiO_2 . La température a été maintenue constante sur toute la durée du traitement par circulation d'eau du robinet.

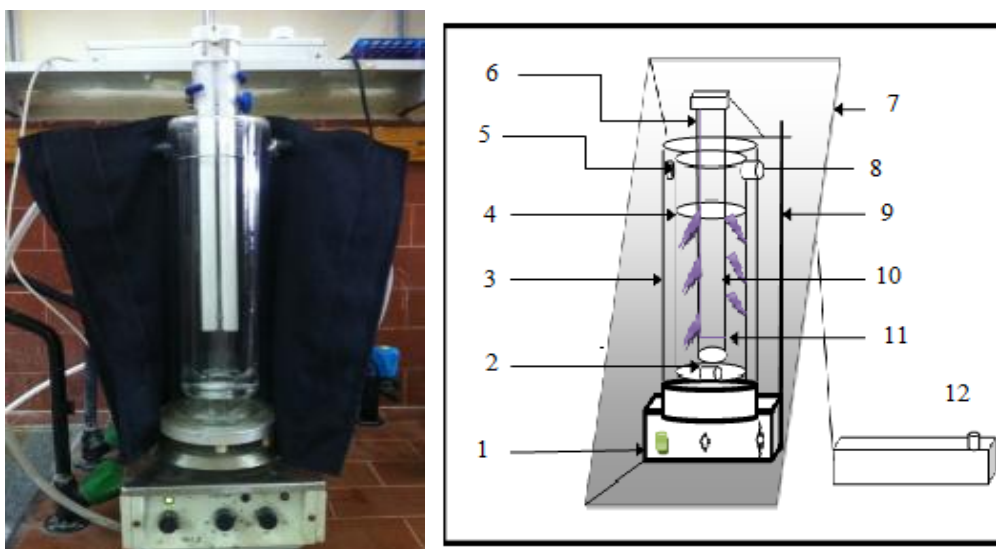


Figure IV. 11 : Dispositif expérimental.

- | | |
|---|---|
| 1. Agitateur magnétique, | 4. Paroi interne de réacteur cylindrique, |
| 2. Barreau aimanté, | 7. Chambre noire ; |
| 3. Paroi externe de réacteur cylindrique, | 8. Sortie circuit de refroidissement ; |

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 9. Statif ; | 10. Lampe UV ; |
| 5. Entrée circuit de refroidissement, | 11. Solution à irradier; |
| 6. Gaine en verre ; | 12. Circuit électrique. |

IV.5.2.Réacteur à lit fixe et à flux ruisselant

En vu d'un fonctionnement en dynamique, un autre dispositif expérimental a été conçu, il est constitué d'un récipient de forme parallélépipédique en verre de dimensions 0,37 x 0,24 m. Il est incliné d'un angle de 26° environ par rapport au sol. Sur la surface ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Un tube rempli de billes de verre de 4 mm, placé au sommet du réacteur, assure une répartition homogène du liquide à l'entrée du réacteur. Sept chicanes en verre sont placées le long de la plaque de verre, ces dernières permettent d'augmenter le temps de séjour de la solution dans la zone irradiée, de développer une grande surface de contact pour le transfert d'oxygène et l'adsorption de la lumière par le media catalytique (TiO₂). Le film catalyseur (papier Ahlström, média 1048) est déposé sur le fond du réacteur. Ce dernier est aussi équipé d'un couvercle en plastique noir, sur lequel y sont fixées deux lampes UV (Philips, PL-L24W/10/4P) émettant le maximum de photons à la longueur d'onde de 365 nm. L'éclairage, assuré par les deux lampes disposées en parallèle, est hétérogène en fonction de la position dans le réacteur. Le circuit hydraulique compte une pompe fonctionnant à des débits allant jusqu'à 900 ml/min, et assure la circulation de la solution à dépolluer. Les prélèvements des échantillons, pour analyses, sont effectués au niveau d'un réservoir constamment agité (**Figure IV.12**). Tous les éléments, composant le montage expérimental, sont reliés entre eux, par des tubes (Masterflex), dans lesquels, circule la solution à traiter.

Deux types d'expériences sont effectués sur ce dispositif :

- la photodégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène par catalyseur immobilisé ;
- l'étude du vieillissement du catalyseur fixé.

Avant la mise en marche de la pompe, un échantillon de la solution à traiter est prélevé : c'est l'instant t=0 de la cinétique de dégradation photocatalytique. La pompe est mise en route et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé pharmaceutique étudié (Oxytétracycline ou Ibuprofène) est suivie, en effectuant des prélèvements par intervalles de temps définis. La durée de l'expérience est de 180 minutes. Ce temps a été choisi, car les résultats des études antérieures en batch, ont montré que le taux de dégradation maximal pour les deux composés pharmaceutiques est atteint après trois heures d'exposition aux rayonnements UV. L'analyse est effectuée dans les instants suivant le prélèvement, par spectrophotométrie UV-visible. A la fin de l'expérience, le catalyseur est enlevé, et séché à l'air ambiant pendant 6 heures environ, et réutilisé pour traiter une nouvelle solution.

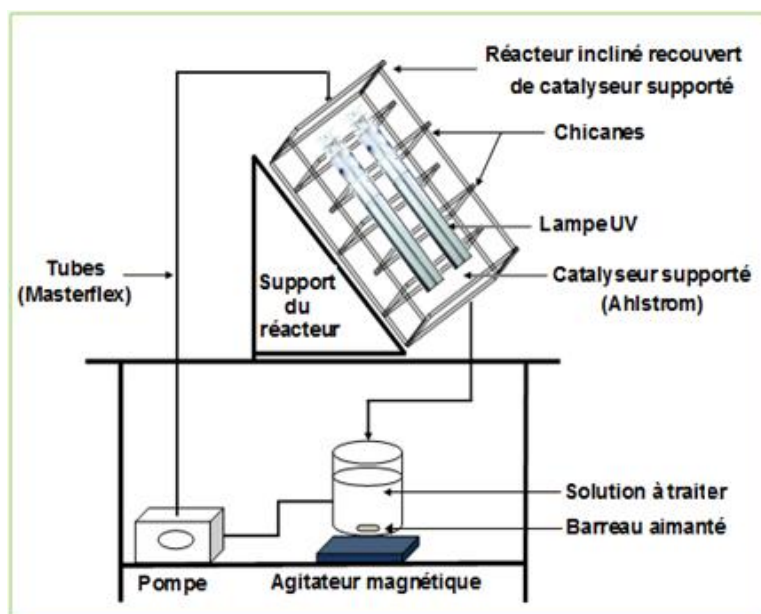


Figure IV. 12.A : Schéma du montage expérimental du réacteur compartimenté



Figure IV. 12.B: Photographie du montage expérimental du réacteur compartimenté.

IV.6. Les techniques analytiques

Différentes techniques d'analyses sont utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration résiduelle des produits pharmaceutiques et la minéralisation du milieu lors de la photodégradation oxydative ou catalytique sous diverses conditions opératoires.

IV.6.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les concentrations de l'oxytétracycline, l'ibuprofène et la molsidomine sont facilement mesurées par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V-530) avec une cellule optique en quartz (1 cm). Les longueurs d'ondes des maximums d'absorption (λ_{\max}) sont (figure IV.13):

- 222 nm pour l'ibuprofène;
- 274 nm et 358 nm pour l'oxytétracycline;
- 228 nm et 310 nm pour la molsidomine.

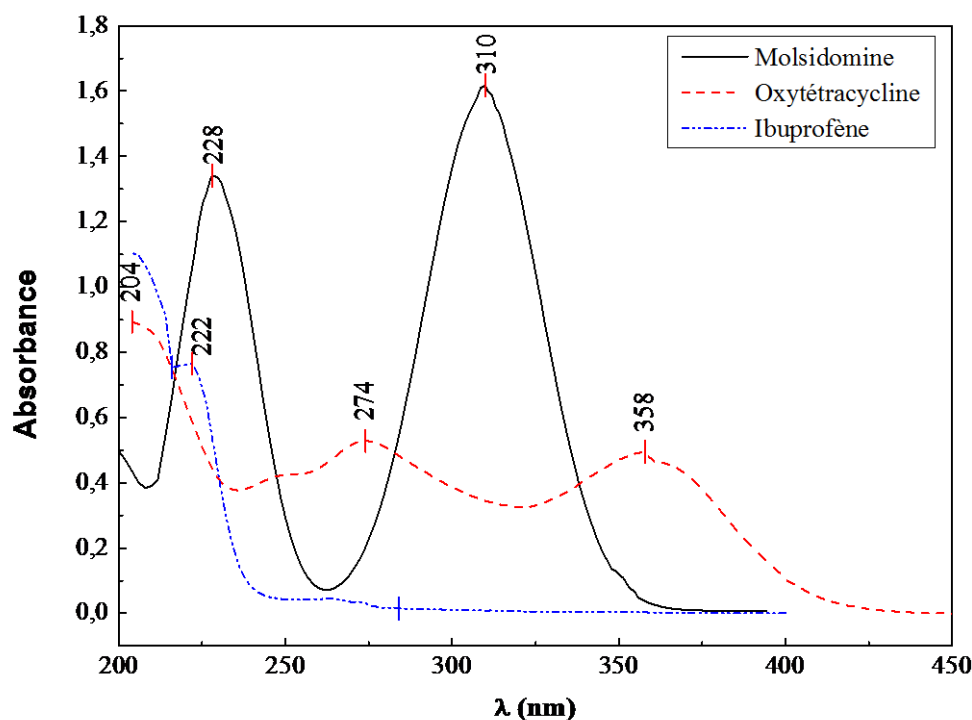


Figure IV. 13: Spectres d'absorption de l'ibuprofène, l'oxytétracycline et la molsidomine dans l'UV-visible ($C_0 = 20$ mg/L, pH libre).

IV.6.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO) [255]

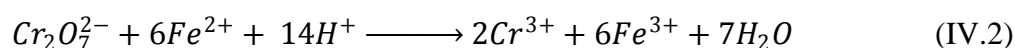
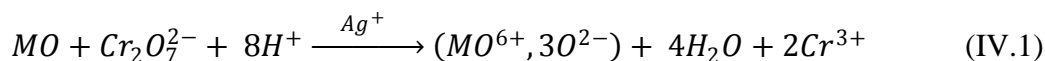
La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans un certain contexte réactionnel, les substances réductrices ou oxydables contenues dans l'échantillon. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon. Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition sous reflux ($T = 170^\circ C$), en présence de sulfate d'argent Ag_2SO_4 catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate (Eq.IV.1). Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe^{2+} n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage (Eq.IV.2). La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un blanc.

IV.6.2.1. Mode opératoire

5 mL de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 mL d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter

toute perte de substances organiques volatiles (chauffage sous reflux). Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 75 mL avec de l'eau distillée ensuite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

IV.6.2.2. Equations mises en jeu



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert au rouge violacé [255].

Les valeurs de la DCO sont calculées à partir de la relation suivante :

$$DCO = \frac{800 * C(V_1 - V_2)}{V_0} \quad (IV.3)$$

V_0 : le volume de la prise d'essai;

V_2 : est le volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon;

V_1 : est le volume en mL de sel de Mohr pour l'essai à blanc;

C : le titre du sel de Mohr.

IV.6.3. Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Lorsque le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sur un catalyseur *Pt* sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minérale (CO_2). Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues. Les analyses sont effectuées par étalonnage externe. Les calibrations sont réalisées par des solutions standard de phtalate d'hydrogène de potassium.

IV.6.4. Mesure du pH

Le pH des différentes solutions est mesuré à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA, HI 9321 ». Au préalable, l'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4 et 10. L'effet du pH est examiné en ajustant les valeurs initiales des solutions à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou de soude à 0,1 mol/L suivant le pH désiré.

IV.7. Protocole expérimental

L'objectif de cette étude est de tester certains paramètres photocatalytiques pouvant avoir un impact sur le rendement photocatalytique. Ces paramètres sont la concentration en photocatalyseur, le temps de traitement, le pH initial de la solution et la concentration en polluant organique. Par la suite, ces quatre paramètres sont sélectionnés, dans le but de modéliser le procédé photocatalytique via les réseaux de neurones artificiels. Cette étape permettrait notamment d'établir la contribution de chaque paramètre et de procéder à une optimisation du procédé photocatalytique.

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous :

Une solution aqueuse d'oxytétracycline, d'ibuprofène ou d'autres composés est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en général 1g/L (1000 ppm). Les solutions mères, si elles ne sont pas utilisées au bout d'une journée, sont jetées. En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un volume donné de solution mère est prélevé et dilué dans une fiole jaugée selon les cas de figure. L'eau utilisée pour diluer la solution mère, et ainsi réaliser la solution aqueuse à traiter par oxydation photocatalytique, est l'eau distillée. Le catalyseur est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension. La solution est maintenue sous agitation afin d'une part, homogénéiser l'irradiation de la solution et d'autre part maintenir les particules de TiO_2 en suspension d'une façon uniforme dans le milieu photocatalytique.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution sur la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans l'enceinte du réacteur. En pratique, au bout d'une demi-heure, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple

adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant une heure.

Après une heure d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique où les lampes sont allumées et le chronomètre déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 180 minutes ou de 240 minutes, parfois plus si la minéralisation totale est recherchée, ou dans le cas des solutions concentrées.

Les tests de dégradation photocatalytique sont réalisés à température ambiante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Des prises d'échantillons d'un volume de 3 ml sont effectuées à des intervalles de temps réguliers pendant 3 heures. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque. Dans le cas d'expérience avec TiO_2 en poudre, les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore Millex PVDF $0,45 \mu\text{m}$. Le volume total prélevé ne doit pas dépasser 10% du volume initial. Le pH est contrôlé au début, pendant et à la fin de chaque expérience. Les concentrations résiduelles en oxytétracycline et en ibuprofène sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde convenable, réglée à 358 nm pour l'oxytétracycline et à 223 pour l'ibuprofène, sur le spectrophotomètre modèle SpectroScan 60DV.

***Chapitre V: Photolyse
directe UV-A***

V.1. Introduction

La photolyse est une réaction chimique dans laquelle l'énergie nécessaire à l'activation de la molécule initiale est apportée sous forme lumineuse. Elle consiste en l'irradiation de la solution à traiter en l'absence de photocatalyseur, par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde judicieusement choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée par la molécule à dégrader. Après excitation électronique, la molécule organique peut réagir selon deux voies différentes : par transfert d'électrons à l'oxygène ou par homolyse de la liaison R-X. Le mécanisme photochimique induit par irradiation dépend du type de substrat étudié.

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la cinétique de dégradation par rayonnement ultraviolet (UV-A) de trois composés organiques de natures différentes à savoir: la molsidomine, l'oxytétracycline et l'ibuprofène. Les trois molécules sont sélectionnées en fonction de leur représentativité des rejets liquides de l'unité de SAIDAL d'Alger. L'efficacité de ce procédé de traitement a été suivie par spectrophotométrie pour quantifier l'élimination des polluants. Dans ce contexte, les effets du pH du milieu et de la concentration initiale en polluant organique, ont été étudiés.

V.2. Photolyse directe UV-A

Dans la perspective de montrer qu'une dégradation photochimique se produit lors de l'élimination des polluants organiques, nous avons effectué une étude expérimentale pour vérifier si l'absorption d'un photon est une condition nécessaire et suffisante pour déclencher la phototransformation des polluants organiques choisis. Pour cet effet, des solutions de chaque polluant de concentration de 20 mg/l et de volume de 800 ml sont soumises à une bonne agitation et une irradiation continue par une lampe UV, polychromatique possédant une puissance de 24W avec une émission maximale de photons à une longueur d'onde de 365 nm. Les énergies fournies par la lampe et par mole de photons sont comprises entre 300 et 400 kJ. Pour obtenir une dissociation ou une photodégradation, les énergies des liaisons moléculaires doivent être du même ordre de grandeur ou inférieures.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure V.1. Les courbes montrent que dans les mêmes conditions, les trois polluants organiques ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des rayonnements UV. Ces résultats peuvent être expliqués par le chevauchement plus ou moins important des spectres d'absorbances des trois polluants pharmaceutiques étudiés avec le spectre d'émission de la lampe UV utilisée.

Pour la molsidomine, la dégradation est presque totale, ce pourcentage élevé met en évidence la forte absorbance de la molécule vis-à-vis des rayons ultraviolets. D'après le Schéma V.1, l'absorption de photons, grâce à la présence de chromophores provoque la rupture de la liaison N-N, cette dernière conduit à la décomposition de la molsidomine en morpholine. L'énergie minimale nécessaire à la rupture de la liaison N-N est de 160 kJ/mol,

c'est la liaison chimique présentant la plus faible énergie dans la molécule molsidomine, donc, la rupture de cette liaison pour former la morpholine est la première étape [261].

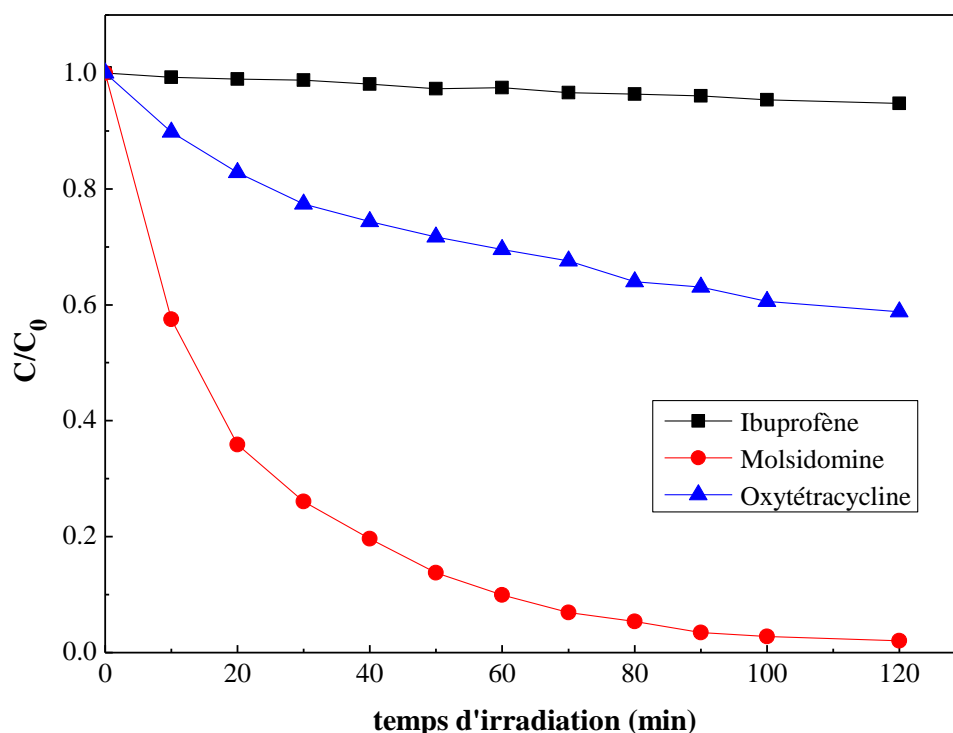


Figure V. 1: Cinétique de la photolyse directe des trois polluants pharmaceutiques, $[C_0]=20\text{mg/l}$, $\Phi= 4,89 \text{ mW/cm}^2$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

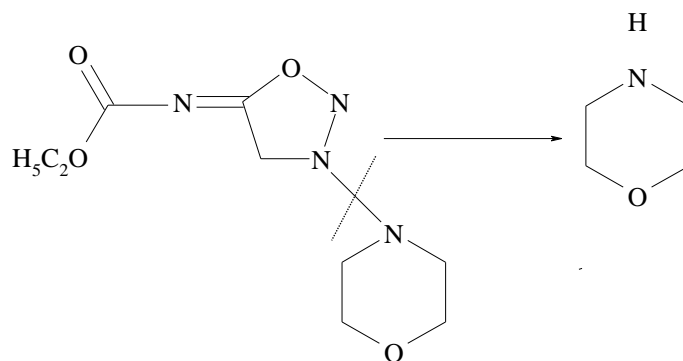


Schéma V.1 : Schéma de la photodégradation de la molsidomine vers la morpholine [261].

Pour l'oxytétracycline (OTC), la dégradation se produit très lentement. Il faut attendre deux heures d'irradiation pour observer une diminution significative. D'après son spectre d'absorption (chapitre IV), l'OTC absorbe toutes les radiations émises par la lampe UV employée, cependant les groupes chromophores sont présents en faible quantité, ce qui explique la lenteur et la faible dégradation. Selon Jiao et al. (2008) [262], la photolyse de l'oxytétracycline, vue sa structure complexe, génère une multitude de composés. Ces auteurs

suggèrent l'existence d'un mécanisme de dégradation complexe, décomposé en plusieurs voies interconnectées entre elles (schéma V.2). La rupture de la liaison C-N sous l'action de la lumière conduit à la décomposition de l'oxytétracycline en sous produit P₃ avec le départ du groupement N-méthyle et le groupement amine. C'est la liaison chimique présentant la plus faible énergie dans la molécule oxytétracycline [263]. Ensuite, au cours de la dégradation, le sous produit P₃ perd un groupement hydroxyle, du carbone C₃, pour former le sous produit P₄ [264]. A son tour, le sous produit P₄ se transforme en sous produit P₅ avec le départ du radical N-méthyle.

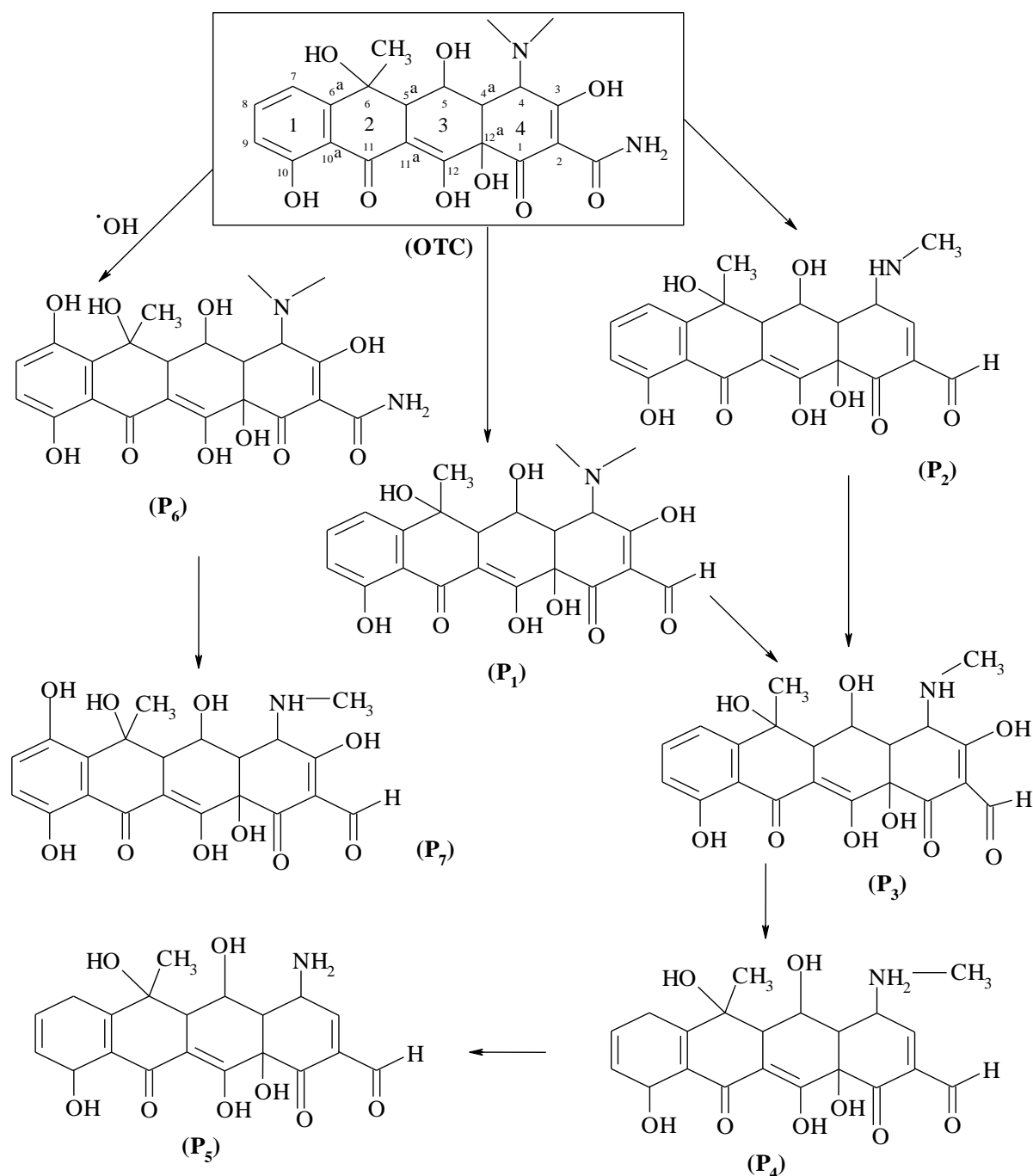


Schéma V.2 : Mécanisme séquentiel de la photodégradation de l'oxytétracycline proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels [262].

Pour l'ibuprofène, cette molécule présente un caractère récalcitrant, l'énergie apportée, par les radiations émises à 365 nm, n'est pas suffisante pour l'activer. Seulement 5,3 % de la quantité initiale sont dégradés au bout de 120 min d'exposition. Cela est dû au fait que l'absorption molaire, de la molécule, est très basse au rayonnement de la gamme de longueur d'onde employée (entre 300 et 400 nm). Le spectre d'absorption ne recouvre pas (ou très légèrement) avec le spectre UV de la lampe utilisée dans les expériences (l'ibuprofène absorbe uniquement les photons émis à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm). De plus, l'ibuprofène ne présente aucun groupe chromophore dans sa structure. Ainsi, sa dégradation sera étudiée en impliquant un oxydant fort. La photocatalyse (chapitre VI) ou photolyse indirecte, peut être une voie privilégiée pour la dégradation de l'ibuprofène.

Donc, le succès de la photolyse directe ne dépend pas, uniquement, du spectre d'absorption d'une molécule, mais, il est conditionné, fortement, par la présence des chromophores au moins *un* groupe chromophore au sein de la molécule doit être présent.

V.3. Cinétique de la dégradation oxydative des polluants organiques

Pour décrire les cinétiques de dégradation de la molsidomine et de l'oxytétracycline, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [257-259]. En général, la vitesse d'une réaction photochimique dépend de deux variables d'état qui sont la composition et l'intensité lumineuse qui est fonction de la distance entre la source lumineuse et le milieu réactionnel. Cependant, et dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation oxydative de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions de pseudo-premier ordre par rapport au réactif à courte distance de la source, c'est-à-dire, pour $\varepsilon.C.z \ll 1$ [260]. Dans l'étude présente, $\varepsilon.C.z$ vaut, pour les concentrations extrêmes : $2,96 \cdot 10^{-4}$ et $4,5 \cdot 10^{-3}$ pour la molsidomine et $1,47 \cdot 10^{-4}$ et $5,88 \cdot 10^{-4}$ pour l'oxytétracycline. Ce qui permet de supposer un ordre global de *un* pour les cinétiques de dégradation des deux principes actifs. Donc, la détermination de la loi cinétique contrôlant l'acte photochimique, revient à déterminer uniquement la constante de vitesse et à vérifier l'ordre global de *un* qui a pour équation:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{app} C \quad (V.1)$$

C : Concentration en solution de la molécule (mg/L) ;

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min⁻¹);

t : Temps d'irradiation (min).

Après une intégration limitée de l'équation Eq.V-1 avec les bornes ($t = 0, C = C_0$) et en conservant un volume constant, on obtient:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} * t \quad (V.2)$$

Dans ce contexte, les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{app} pour les différentes concentrations sont déduites de la relation V.2.

La représentation graphique de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps est donnée par les figures V.2 et V.3. Ces représentations donnent des droites avec une bonne linéarité car les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,975. Donc, la dégradation de la molsidomine et de l'oxytétracycline par photolyse suit, en effet, une cinétique d'ordre apparent *un* par rapport à la concentration du réactif dans la gamme de concentrations étudiées. Les valeurs des constantes apparentes et des temps de demi-réactions pour les deux polluants pharmaceutiques sont représentés dans les tableaux V.2 et V.3.

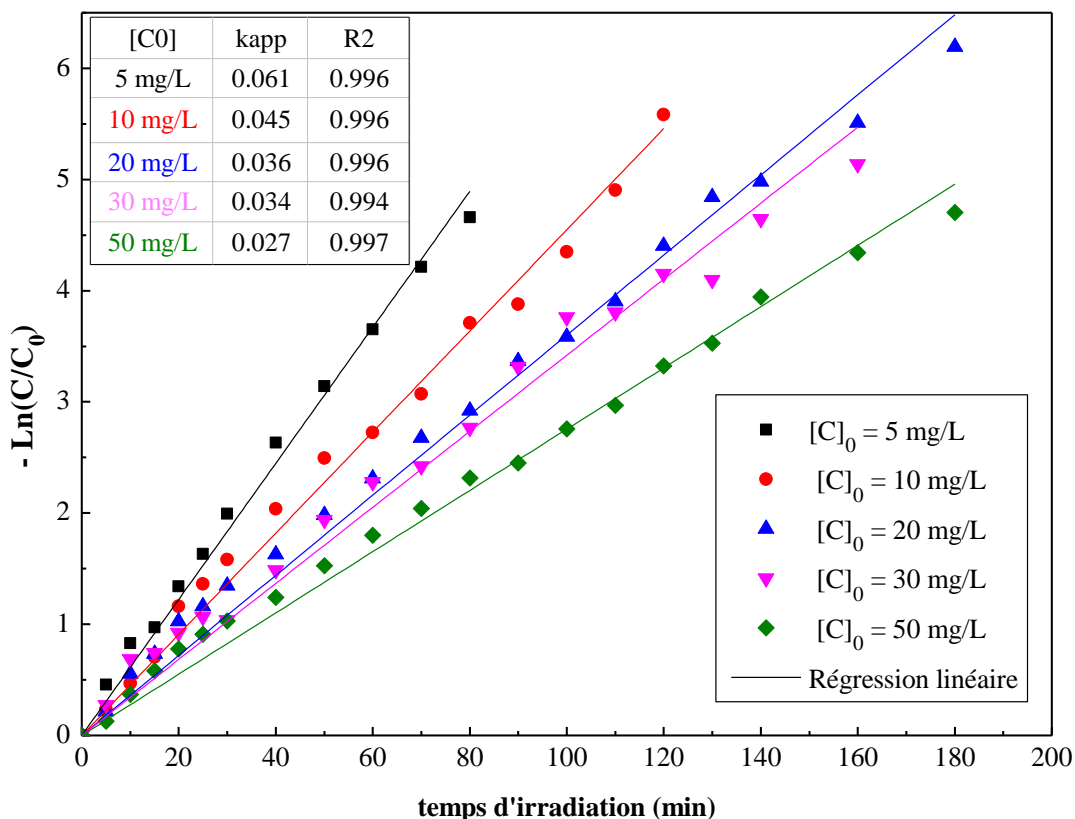


Figure V. 2: Cinétique apparente de premier ordre de la photodégradation de la molsidomine, pour différentes concentrations initiales et à pH libre.

D'après les données des tableaux V.1 et V.2, nous remarquons bien que la vitesse de photodégradation est fortement liée à la charge de la solution, dans le cas de la molsidomine, et varie légèrement dans le cas de l'OTC. De plus, les constantes cinétiques apparentes diminuent lorsque la concentration initiale augmente pour les deux molécules. Ceci s'explique par le fait qu'à forte concentration du polluant, les photons ne peuvent pas atteindre leur cible du fait de l'imperméabilité de la solution à traiter.

Une autre manière de vérifier l'ordre *un*, est de calculer le produit $k_{app} \cdot t_{1/2}$ qui devrait être constant est égal à $\ln 2$. Les tableaux V.1 et V.2 indiquent clairement que le produit est constant et sa valeur numérique est très proche de $\ln(2)$ pour les deux cinétiques.

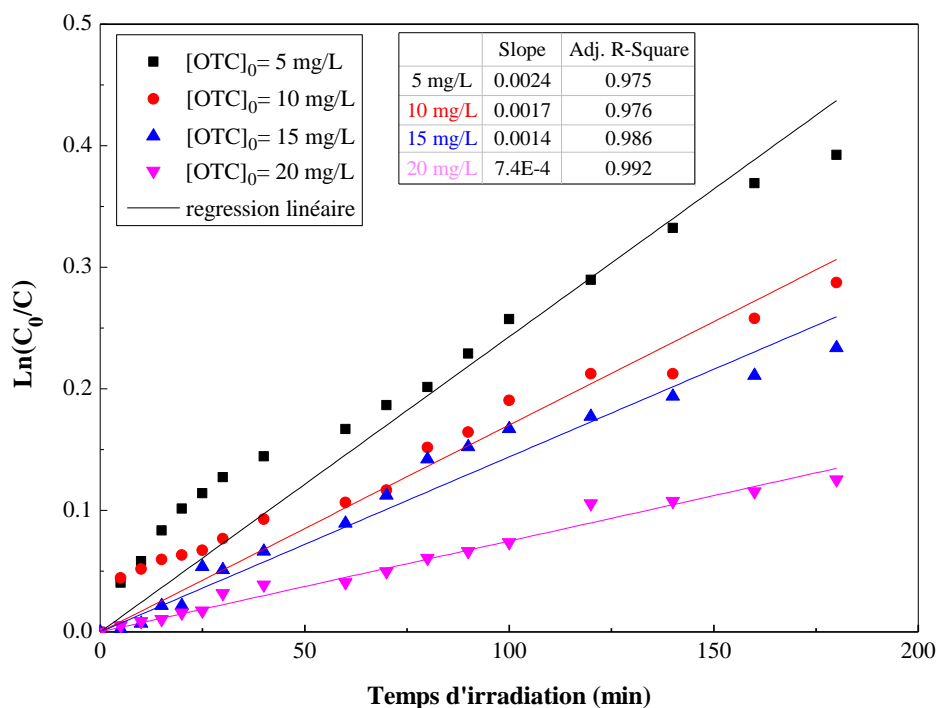


Figure V. 3 : Cinétique apparente de premier ordre de la photodégradation de l'oxytétracycline pour différentes concentrations initiales et à pH libre.

Tableau V. 1: Paramètres cinétiques de la photodégradation oxydative de la molsidomine

$[C_0]$ mg/L	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/l.min)	$t_{1/2}$ (min)	$k_{app} \times t_{1/2}$
5	0,061	0,305	11,36	0,692
10	0,045	0,455	15,23	0,685
20	0,036	0,720	19,25	0,693
30	0,034	1,040	20,03	0,681
50	0,027	1,375	25,20	0,680

Tableau V. 2: Paramètres cinétiques de la photodégradation oxydative de l'oxytétracycline

$[C_0]$ mg/L	$k_{app} \cdot 10^{-3}$ (min^{-1})	r_0 (mg/l.min)	$t_{1/2}$ (min)	$k_{app} \times t_{1/2}$
5	2,4	0,012	288,81	0,693
10	1,7	0,017	407,73	0,693
15	1,4	0,021	495,11	0,963
20	0,74	0,015	936,69	0,693

V.4. Etude des paramètres influents l'acte photochimique

V.4.1. Influence de la concentration initiale

La concentration des médicaments dans les rejets industriels et hospitaliers varient au fil des saisons. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement et l'efficacité de la dégradation photochimique dans un domaine très étendu de la concentration de différents médicaments étudiés.

V.4.1.1. Cas de la molsidomine

L'effet de la concentration initiale sur la performance de la photodégradation de la molsidomine a été étudié en utilisant des solutions aqueuses, sur une gamme de concentrations allant de 5 à 50 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau V. 3: Effet de la concentration initiale sur la dégradation photochimique.

[C₀] mg/l	k_{app} (min⁻¹)	Temps de la dégradation totale (min)	R (%) après 60 min
5	0,061	80	97,40
10	0,045	110	93,43
20	0,036	130	90,08
30	0,034	155	89,74
50	0,027	180	83,49

D'après le tableau V.3 ci-dessus, la dégradation complète de la molsidomine a été atteinte dans tous les cas, avec des temps de traitement plus ou moins longs, mettant en évidence la forte sensibilité de la molécule vis-à-vis des rayons ultraviolets. Pour un temps de 60 minutes du traitement, Par exemple, le rendement d'élimination pour une solution de concentration initiale de 50 mg/L est de 84 % alors que cette valeur passe à 93,5 % pour une concentration initiale de 10 mg/L. Comme il est résumé dans le tableau V.3, cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse apparente k_{app} . Cette diminution du rendement et des constantes de vitesse apparente traduit la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes. En effet, un temps d'irradiation plus long est nécessaire quand la concentration initiale est plus élevée, en raison de la présence d'un plus grand nombre de molécules de la molsidomine à oxyder pour le même flux photonique incident ainsi qu'à l'imperméabilité de la solution traitée aux radiations ultraviolettes. En outre, la photodégradation de la molsidomine donne lieu à la formation des intermédiaires, comme l'éthanol et la morpholine [261], qui augmentent la compétition et défavorisent l'efficacité du procédé.

V.4.1.2. Cas de l'oxytétracycline

L'effet de la concentration initiale en polluant C_0 sur la dégradation oxydative de l'oxytétracycline a été étudié dans une gamme de concentrations allant de 5 à 20 mg/L. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.4.

Il ressort de ces résultats que l'oxytétracycline est faiblement photolysable sous les radiations comprises entre 300 et 400 nm. Ainsi, au bout de 180 min d'irradiation, le pourcentage de dégradation atteint n'est que de 32,46 % pour une concentration initiale de 5 mg/l, ce dernier passe à 11,76 % pour une concentration initiale de 20 mg/l. En effet, la forte concentration initiale de l'OTC engendre le phénomène d'écran et la pénétration des photons entrant dans la solution diminue [265] et réduit par conséquent la concentration en radicaux hydroxyles. En

outre, la photodégradation de l'oxytétracycline génère une multitude de composés intermédiaires qui augmentent la compétition et défavorisent l'efficacité du procédé [262].

Tableau V. 4 : Influence de la concentration initiale de l'OTC sur le taux de dégradation

C_0 (mg/L)	R (%)
5	32,46
10	24,99
15	20,84
20	11,76

V.4.2. Effet du pH

La majorité des travaux de la littérature, s'accorde à dire que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influent dans le processus de photodégradation, son effet se manifeste, aussi, sur la structure de la molécule et la spéciation de la molécule peut changer en fonction de la valeur du pH du milieu. Les espèces OH^- et H^+ peuvent jouer, dans un mélange réactionnel, un rôle de co-actif ou inhibiteur.

V.4.2.1. Cas de la molsidomine

Dans le but d'étudier l'influence de la valeur initiale du pH sur la cinétique et le taux de dégradation, une série d'expériences a été menée avec des solutions de pH initial de 1,3 ; 3,27 ; 5,9 ; 7,02 et 10. Ces dernières ont été ajustées au pH désiré en utilisant HCl et NaOH. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.4.

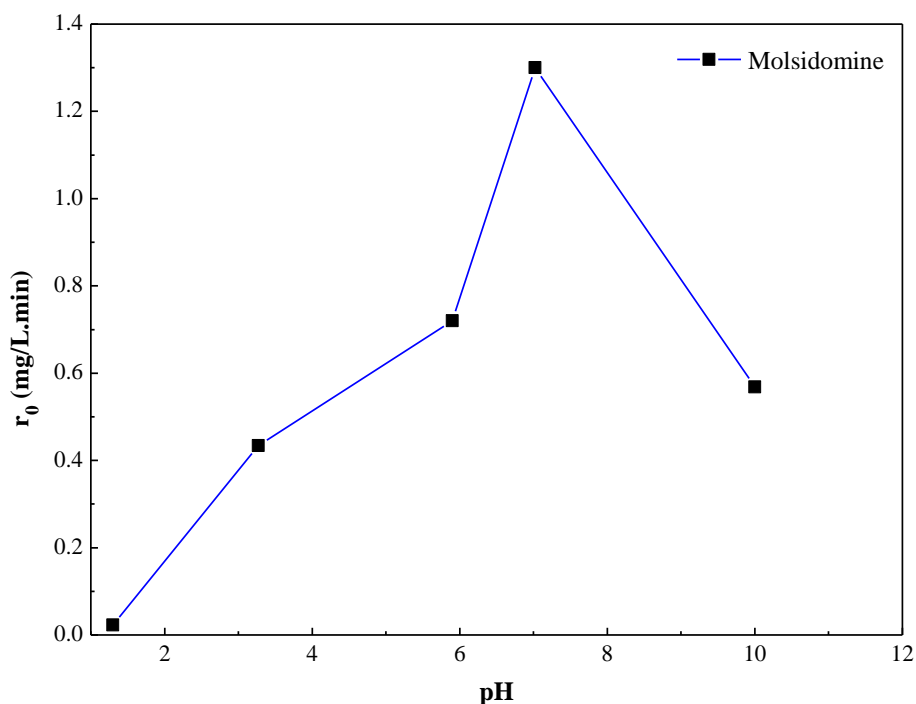


Figure V. 4 : Effet du pH sur la vitesse initiale de dégradation de la molsidomine lors de la photolyse des solutions aqueuses de 20 mg/L.

La courbe de la figure V.4 fait apparaître clairement que la réaction de photolyse est très sensible à l'acidité ou l'alcalinité du milieu. Le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre la dégradation complète de la molsidomine est fonction du pH initial des solutions. Le plus faible taux de photodégradation est noté à un pH de 1,38. Pour les pH allant de 5,9 jusqu'à 10, une alcalinisation du milieu réactionnel améliore nettement le taux de dégradation, mais pas la vitesse (tableau V.5). En effet, à pH neutre (pH=7,02) la dégradation de la molsidomine est totale après 80 min d'exposition aux rayonnements UV, ce qui indique que la photolyse de la molsidomine est très favorable dans le milieu neutre. En milieu basique (pH=10) la dégradation est aussi totale mais après 140 min d'exposition aux rayonnements UV.

Tableau V. 5: Paramètres cinétiques et taux de la photodégradation de la molsidomine pour différents pH initiaux

pH	$k_{app} \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$r_0 \text{ (mg/l.min)}$	R%
1,3	0,114	0,023	10,68
3,27	2,17	0,434	97,24
5,9	3,60	0,720	98,58
7,02	6,50	1,30	100
10	2,85	0,568	100

V.4.2.2. Cas de l'oxytétracycline

L'OTC a un caractère amphotère en milieu aqueux. Elle peut subir une déshydratation en milieu acide. Pour ces raisons, des expériences ont été réalisées afin de trouver la gamme de pH où la réaction de dégradation serait fortement accélérée.

Dans cette partie du chapitre V, nous allons étudier l'effet des pH acides (1,3 et 3,27), basiques (9,3 et 10,5) et enfin un pH neutre de 7,3. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant l'acide chlorhydrique concentré (micro-ajouts). Une solution de NaOH de 1M a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure V.5 et les valeurs numériques regroupées dans le tableau V.6. Il faut noter que nous avons toujours vérifié la validité des courbes d'étalonnage pour chaque valeur du pH.

La courbe de la figure V.5 et les données du tableau V.6 font apparaître clairement que la dégradation de l'OTC dépend de la valeur du pH. En effet, la présence des OH⁻ favorise la photodégradation de l'oxytétracycline et le rendement peut atteindre 68% à un pH égal à 10,5. Par contre la présence des H⁺ défavorise la photolyse de l'oxytétracycline, la vitesse et le taux d'élimination diminuent progressivement par diminution du pH. Le milieu acide est défavorable à la photodégradation des grosses molécules ayant un caractère amphotère.

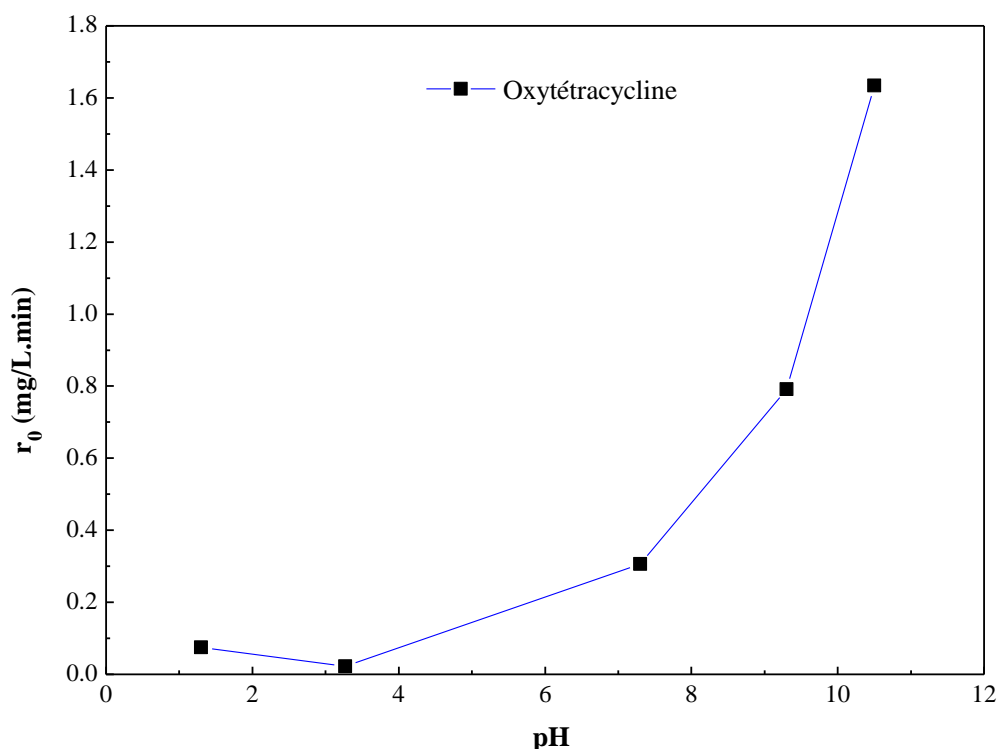


Figure V. 5 : Effet du pH sur la vitesse initiale de dégradation de l'oxytétracycline lors de la photolyse des solutions aqueuses de 20 mg/L d'oxytétracycline.

Tableau V. 6 : Les valeurs des taux de dégradation et les vitesses initiales pour les différents pH initiaux.

pH	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R%
1,3	0,0746	185,83	16,02
3,27	0,0223	621,66	11,80
7,3	0,3059	45,32	47,50
9,3	0,7910	17,53	64,50
10,5	1,6343	8,48	68,80

Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide du diagramme de spéciation et du spectre d'absorption UV/Visible de l'oxytétracycline à différents pH (figure V.6). D'après la figure V.6.a, l'oxytétracycline possède trois pKa : 3,22, 7,46 et 8,94. L'antibiotique est donc présent sous quatre formes en solution aqueuse: H_3OTC^+ , H_2OTC , la forme déprotonée $HOTC^-$ et la forme doublement déprotonée OTC^{2-} [249]. Leur concentration relative est liée au pH de la solution. Pour des pH supérieurs au $pKa_2=7,46$, $HOTC^-$ et OTC^{2-} sont les espèces prédominantes, ces deux espèces ont une absorption maximale à 365 nm. À cet pH le groupement diméthyle ammonium perd un proton et devient neutre ce qui élimine la force électrostatique du système, cette neutralisation rend l'excitation du groupement tricarbonyl et le groupement dicétophénolique plus facile ce qui augmente le rendement de dégradation.

Par contre, pour des pH inférieurs au pK_{a2} où H_3OTC^+ et H_2OTC^\pm sont les espèces prédominantes, le groupement diméthyle ammonium positivement chargé peut retarder l'excitation de l'électron proche du groupement tricarbonyl par l'intermédiaire de la force électrostatique entre les deux groupements, ce qui diminue le rendement de dégradation.

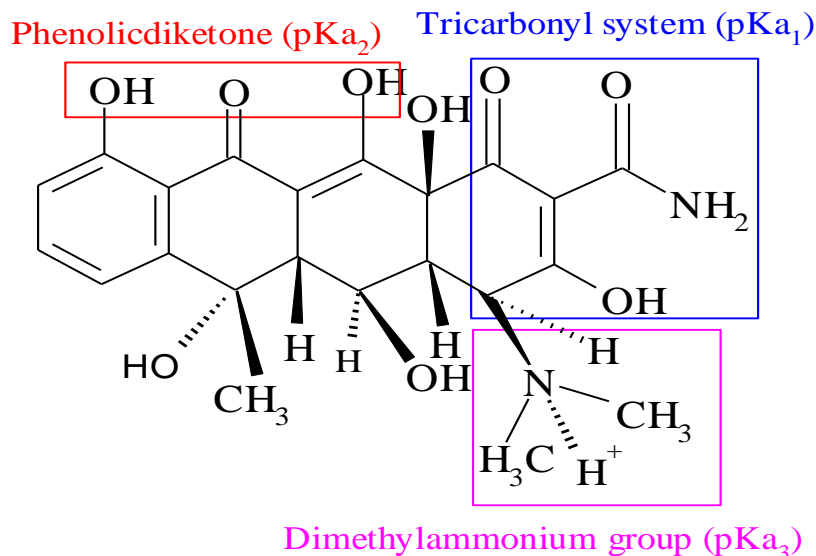


Figure V. 6.A : Structure moléculaire de l'oxytétracycline.

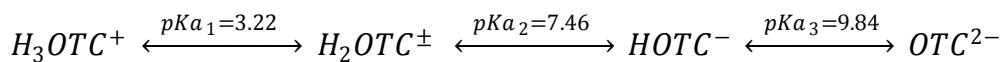
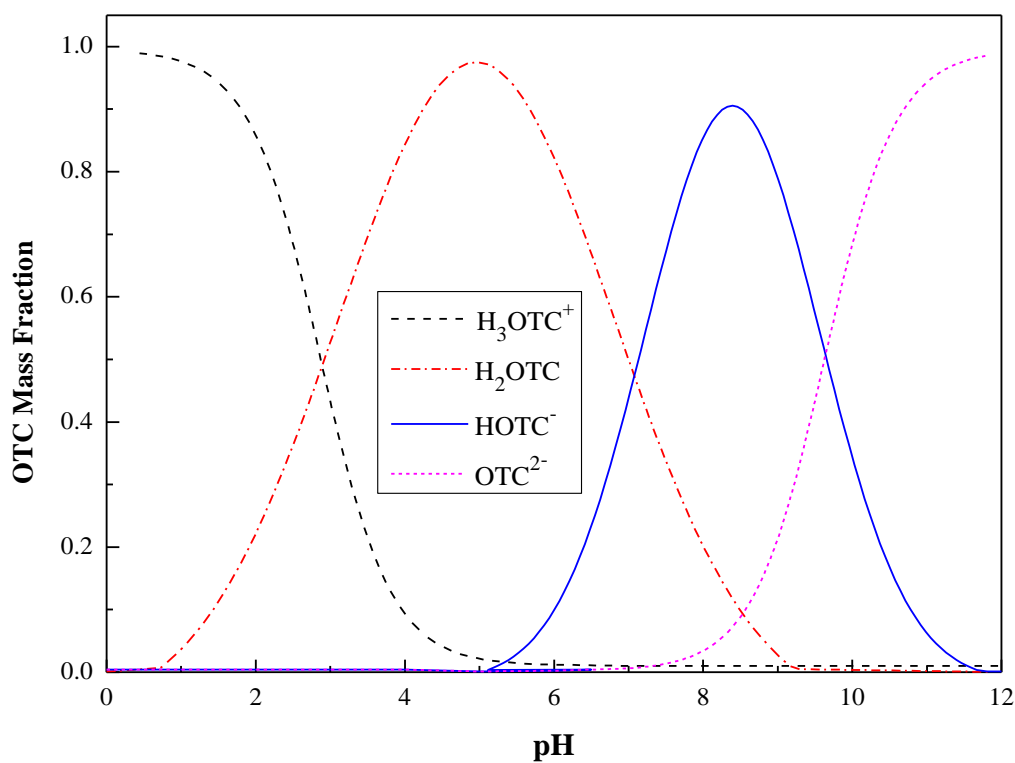


Figure V.6.B : Diagramme de spéciation de l'oxytétracycline [249].

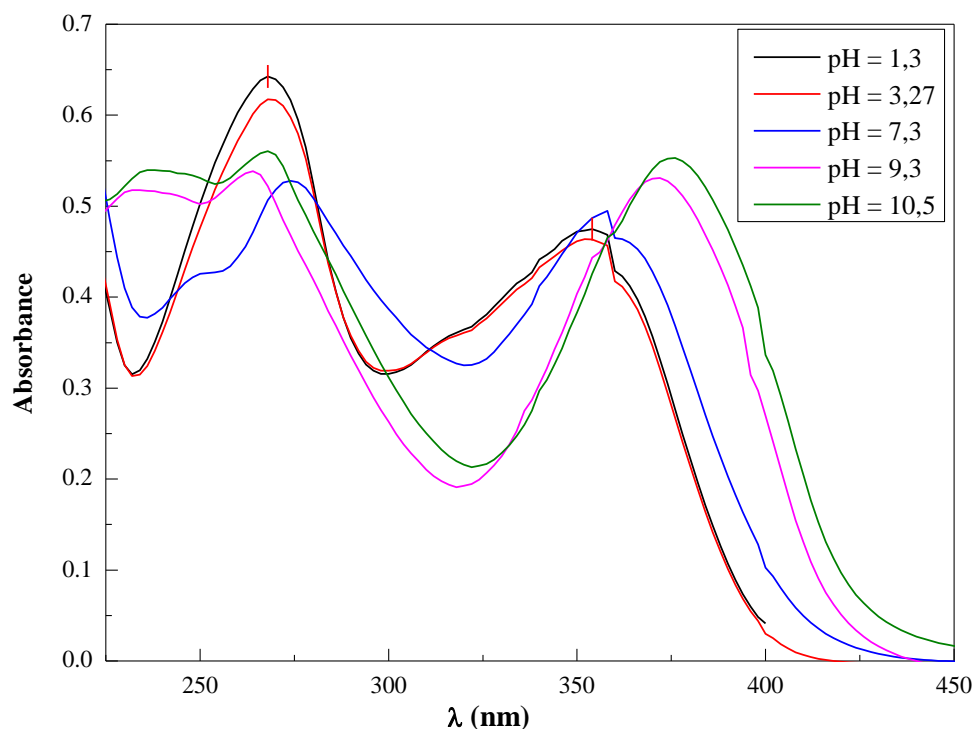


Figure V. 6.C : Evolution en fonction du pH initial de la solution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse d'oxytétracycline, $[OTC]_0 = 20$ mg/L.

V.5. Conclusion

Les travaux de recherche dans ce chapitre ont porté sur la photodégradation de trois polluants pharmaceutiques de nature et de structures différentes à savoir : la molsidomine, l'oxytétracycline et l'ibuprofène, sous irradiation UV uniquement. Il s'agissait d'établir si ces polluants étaient susceptibles de se dégrader sous irradiation UV. Ensuite, Une étude cinétique complète a été effectuée pour la molsidomine et l'oxytétracycline en s'intéressant aux effets du pH et de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation apparente. Les résultats ont pu montrer que:

La cinétique de dégradation de la molsidomine et de l'oxytétracycline par photolyse directe suit une cinétique apparente d'ordre 1 et les constantes de vitesse apparentes obtenues dépendent de la concentration initiale du polluant.

La vitesse de dégradation dépend de la structure moléculaire de chaque polluant. En effet, plus le polluant est condensé en cycle insaturé, en noyaux phénols et en structure de double liaison, plus il devient délicat de le faire dégrader d'où le faible taux de dégradation de l'oxytétracycline par rapport à la molsidomine qui contient des liaisons N-N et C-N qui sont très sensibles au rayonnement UV, et leur rupture est plus facile par rapport à la double liaison (C=C) et la liaison simple (C-C).

La dégradation de l'Oxytétracycline peut atteindre un rendement maximal de 68% à un pH égal à 10,5, et il diminue progressivement par diminution du pH ce qui implique que la photolyse de l'oxytétracycline est défavorable en milieu acide.

La réaction de photolyse de la Molsidomine est très sensible à l'acidité ou l'alcalinité du milieu. Il existe un pH optimum correspondant à une vitesse maximale de 5,36 $\mu\text{mol/L}\cdot\text{min}$ et un taux de dégradation de 100%, ce pH se situe au alentour de 7.

L'étude réalisée sur la dégradation de l'ibuprofène par photolyse directe a montré que ce produit est insensible aux rayonnements UV, émis entre 300 et 400 nm, en raison de l'absence des groupes chromophores dans la structure chimique de la molécule.

***Chapitre VI : Traitement
photocatalytique en milieu
hétérogène***

VI.1. Introduction

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables [266], issues des activités pharmaceutiques qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejets édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte que des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution ont été développées et que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont basés sur la formation de radicaux hydroxyles [267], non sélectifs et très réactifs. La réactivité des radicaux hydroxyles est exploitée afin d'oxyder les composés organiques permettant ainsi leur minéralisation en CO_2 , hétéroatomes et ions inorganiques. Parmi les POA, la photocatalyse par irradiation UV ($\lambda=365\text{nm}$) sur dioxyde de titane (TiO_2) apparaît être une technique adaptée pour dégrader et minéraliser ces composés organiques [268].

Dans cette partie de notre travail, nous avons couplé la photolyse UV-A et un support photosensible, type semi-conducteur. Nous nous sommes focalisés sur l'efficacité de la variété allotropique du TiO_2 la plus active, en l'occurrence le Degussa P25, à l'élimination de deux polluants organiques de nature différente (oxytétracycline et ibuprofène). Les cinétiques de dégradation et l'influence d'un certain nombre de facteurs opératoires sur la dégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène sont examinées. A savoir, la concentration initiale en polluant organique, la concentration en TiO_2 et le pH initial du milieu réactionnel.

Durant l'oxydation photocatalytique, de nombreux paramètres tels que le taux de dégradation, la demande chimique en oxygène (DCO) et le carbone organique total (COT) ont été suivis. Ces mesures (DCO et COT) donnent des informations, respectivement, sur l'état d'oxydation de chaque composé cible et son degré de minéralisation. Le paramètre clé de l'étape de photocatalyse est la durée de l'irradiation. L'étude des deux principes actifs ayant des structures chimiques différentes devrait permettre de déterminer si, par exemple, l'élimination complète du polluant est un critère pertinent pour l'arrêt de la photocatalyse.

VI.2. Adsorption des polluants organiques sur le dioxyde de titane à l'obscurité

Dans la littérature, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé cible est transféré depuis la matrice jusqu'au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est atteint et la concentration en composé à dégrader n'évolue plus tant que la réaction photocatalytique

ne démarre pas (mise en route du rayonnement UV). Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [269,270]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants très proches de la surface [271,272].

VI.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'étude du phénomène d'adsorption d'un polluant dans une solution aqueuse, passe inévitablement par la détermination du temps d'équilibre qui n'est que la durée qu'il faut attendre pour que le polluant ait atteint son équilibre d'adsorption sur les particules du solide avant d'irradier la suspension de TiO_2 .

Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire dans le réacteur un volume de 800 mL d'une solution d'oxytétracycline ou d'ibuprofène à laquelle nous ajoutons sous vive agitation 800mg de TiO_2 . A différents intervalles de temps, nous avons effectué des prélèvements. Une fois filtré, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée à la longueur d'onde caractéristique de chaque polluant. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VI.1.

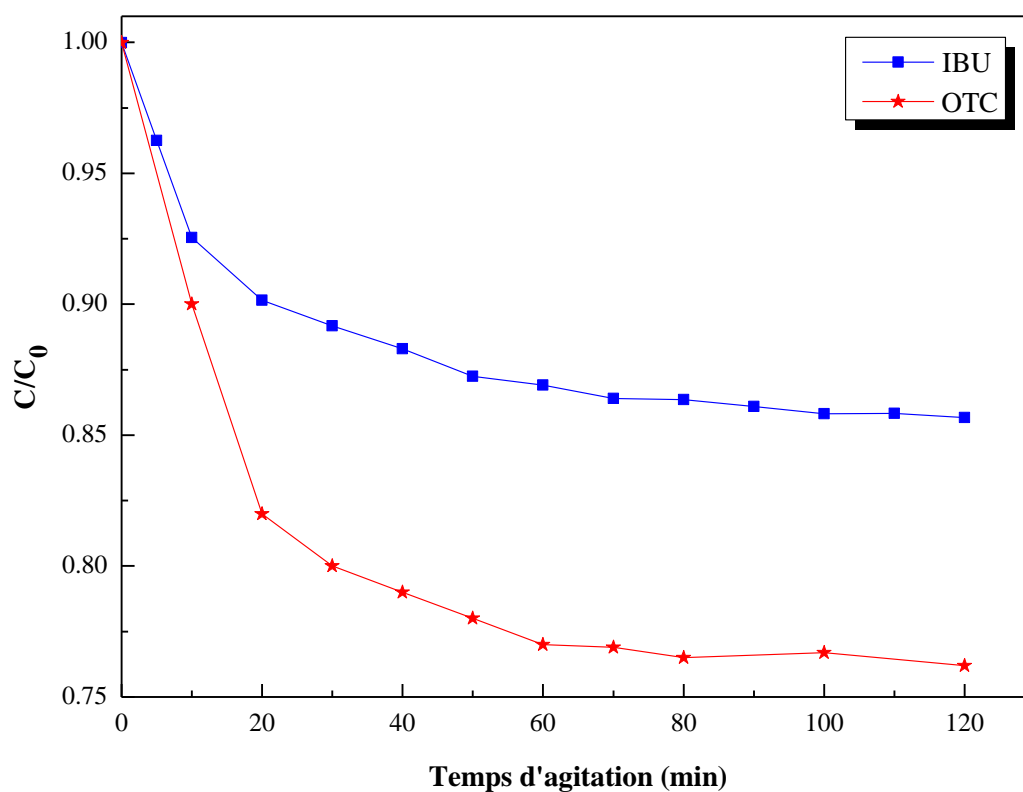


Figure VI. 1: Cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline et d'ibuprofène sur le TiO_2 Degussa P25, $[\text{C}_0] = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce graphique indique que l'adsorption (utilisation du photocatalyseur dans l'obscurité) ne permet pas d'éliminer de manière significative les deux polluants organiques (l'adsorption à permis de retenir 24% de la concentration initiale de l'oxytétracycline et 11 % de la concentration initiale de l'ibuprofène, pendant un temps de contact de 120 min). L'analyse des courbes montre aussi que l'adsorption se fait selon deux étapes: une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente. Selon plusieurs auteurs, l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant [273-275]. Pendant les trente premières minutes, plus de 80% de la capacité d'adsorption à l'équilibre de chaque composé organique est atteinte. Au-delà, la vitesse d'adsorption devient plus lente pour s'annuler après 60 minutes de contact, ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Cela est observé pour tous les phénomènes d'adsorption et les auteurs [276,277] attribuent ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les grains de l'adsorbant. Il est donc impératif de laisser l'agitation des solutions d'oxytétracycline et d'ibuprofène au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation des suspensions.

VI.3. Vérification de l'ordre un

Lors du procédé de traitement photocatalytique, les polluants réagissent avec les espèces oxygénées réactives et les trous photogénérés. Les espèces réactives et les trous photogénérés étant considérés comme étant photostationnaires, la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique peut être exprimée en fonction de la concentration en polluant seulement (Equation VI.1).

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{app} C^n \quad (\text{VI.1})$$

Dans cette équation, k_{app} est la constante cinétique apparente de la réaction, C la concentration en polluant et n est l'ordre de la réaction. Pour une réaction d'ordre 1 ($n=1$), l'équation VI.1 peut être intégrée et obtenir l'équation VI.2 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} * t \quad (\text{VI.2})$$

La dégradation photocatalytique des composés organiques a, souvent, était modélisée par une cinétique de premier ordre [278,279].

Pour une cinétique d'ordre un , $\ln(C_0/C)$ varie linéairement avec la durée de l'irradiation et la pente de la droite est la constante cinétique apparente de la réaction. L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps avec différentes concentrations initiales en oxytétracycline et en ibuprofène a été tracée. Les courbes obtenues sont présentées sur les Figures VI.2 et VI.3. Les coefficients de corrélations et les valeurs des différentes constantes cinétiques sont récapitulés en fonction de la concentration initiale en polluant à dégrader dans le tableau VI.1.

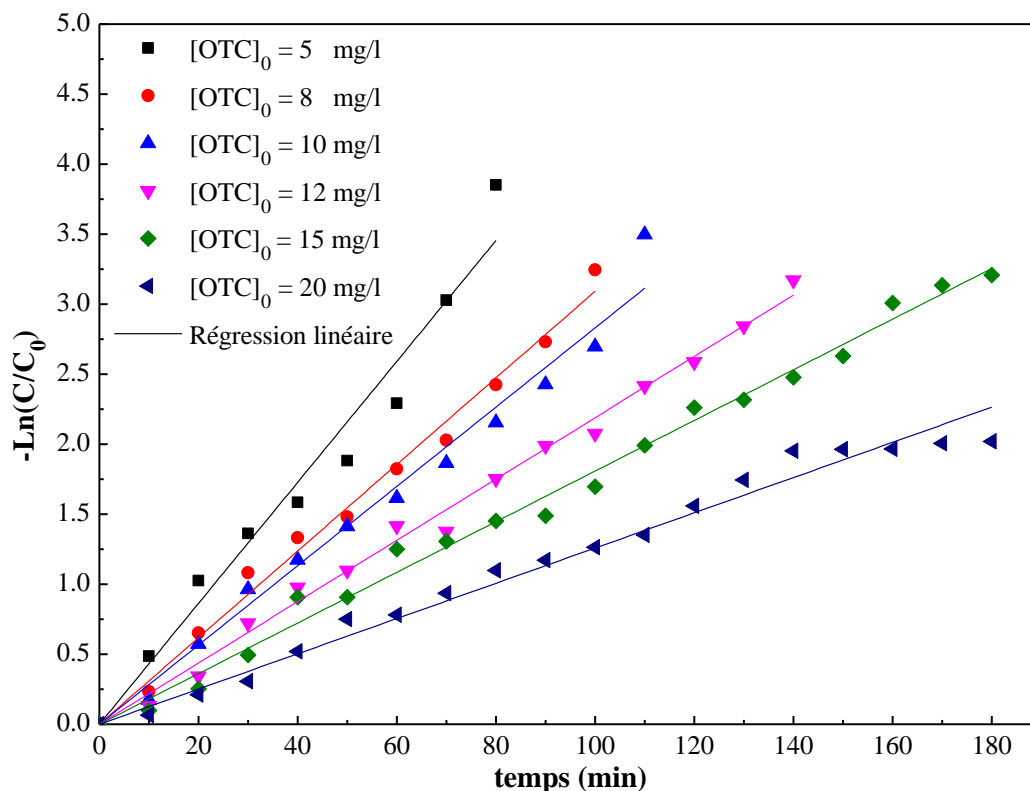


Figure VI. 2 : Cinétique apparente de premier ordre de la dégradation photocatalytique de l'OTC à pH libre dans une suspension aqueuse de TiO_2 (1 g/L), $T=20^\circ\text{C}$.

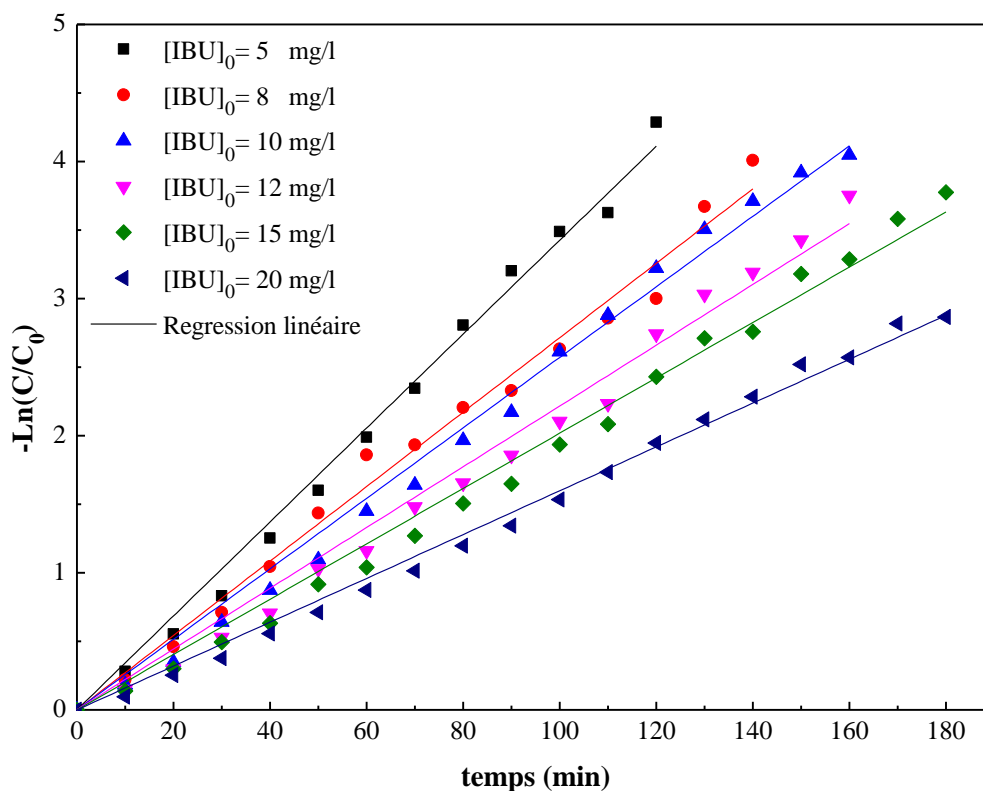


Figure VI. 3 : Cinétique apparente de premier ordre de la dégradation photocatalytique de l'IBU à pH libre dans une suspension aqueuse de TiO_2 (1 g/L), $T=20^\circ\text{C}$.

Tableau VI. 1: Constantes cinétiques apparentes, temps de demi-réaction et coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales en oxytétracycline et en ibuprofène.

C_0 mg/L	Oxytétracycline			Ibuprofène		
	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
5	0,0432	16,05	0,989	0,0342	20,27	0,997
8	0,0309	22,43	0,997	0,0288	24,07	0,996
10	0,0283	24,49	0,993	0,0257	26,97	0,997
12	0,0219	31,65	0,997	0,0223	31,08	0,995
15	0,0181	38,30	0,997	0,0202	34,31	0,996
20	0,0125	55,45	0,994	0,0159	43,59	0,995

Les coefficients de corrélations supérieurs à 99%, indiquent une très bonne qualité de l'ajustement des points expérimentaux au modèle du premier ordre ce qui signifie que les constantes k_{app} sont déterminés avec une forte précision.

L'évolution de la constante de vitesse apparente de dégradation pour diverses concentrations initiales en oxytétracycline et en ibuprofène sont représentés sur les figures VII.4 et VII.5. L'allure décroissante des deux courbes montre une diminution des constantes de vitesse lorsque la concentration en polluant augmente.

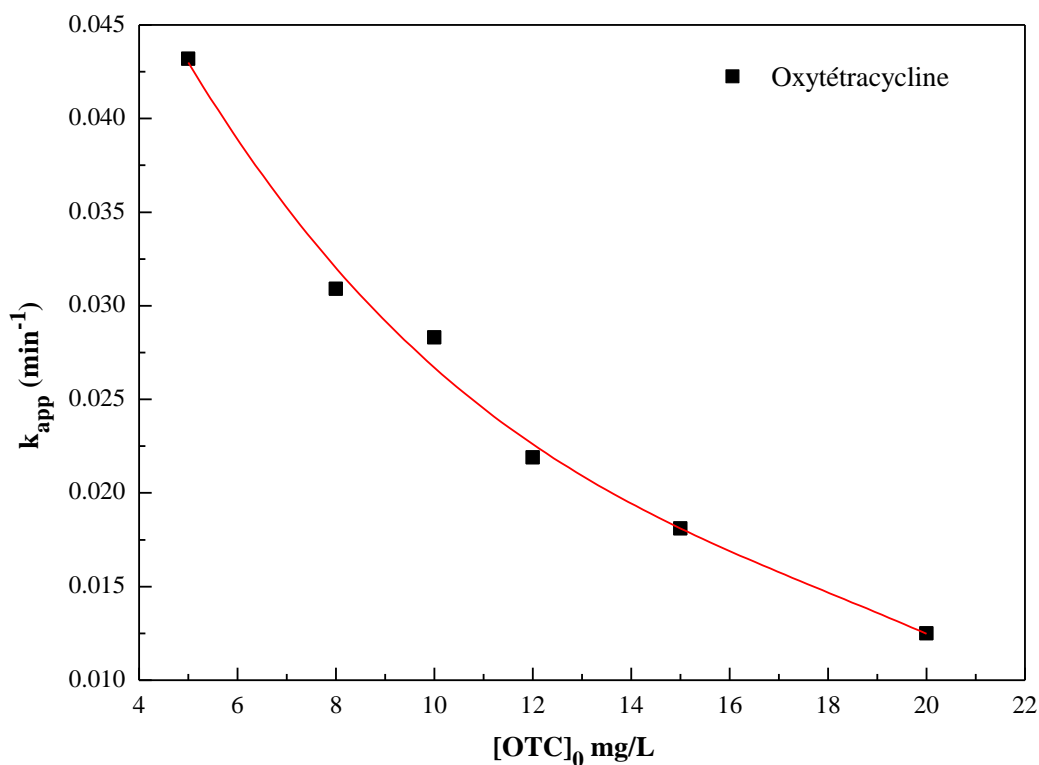


Figure VI. 4 : représentation de la constante cinétique apparente de dégradation de l'oxytétracycline en fonction de la concentration initiale. ($[TiO_2] = 1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

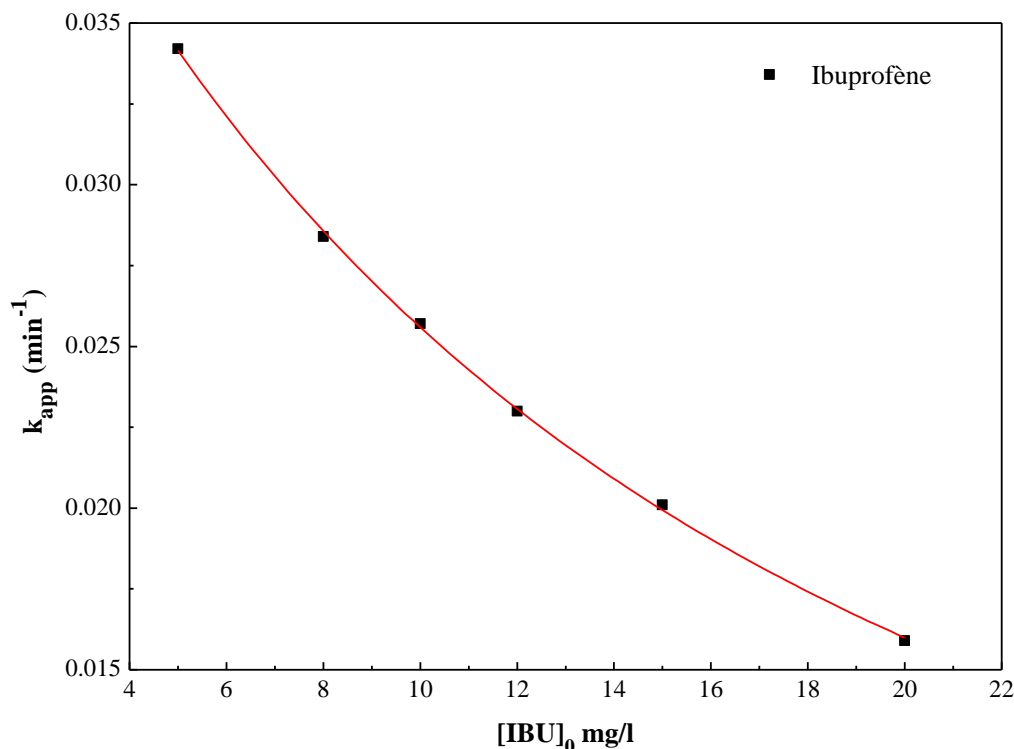


Figure VI. 5 : représentation de la constante cinétique apparente de dégradation de l'ibuprofène en fonction de la concentration initiale. ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Ce résultat est en désaccord avec une loi cinétique d'ordre un par rapport à la concentration du polluant, qui devrait se traduire par un alignement des points expérimentaux aux différentes concentrations initiales sur une courbe modèle unique de concentration. Ce phénomène est souvent rapporté en bibliographie : obtention d'un pseudo-ordre *un* à partir de la courbe expérimentale $C(t)$, mais diminution de la constante cinétique lorsque la concentration initiale augmente [280,281]. Ce résultat peut être ici en partie expliqué par une compétition entre les produits intermédiaires et le réactif initial [282,283]. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité importante de flux incident par les molécules à dégrader plutôt que par la surface du catalyseur, diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en polluant augmente, la surface du catalyseur requise pour la dégradation augmente également.

VI.4. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood

D'une façon générale, la dégradation des polluants à travers un procédé photocatalytique se comporte selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [111]. En effet, la réaction de dégradation se déroule à la surface du grain de TiO_2 où sont générés les radicaux réactifs et sur laquelle s'adsorbe le polluant. On aboutit alors à une équation reliant la vitesse de la réaction à la concentration du polluant.

$$r = k_{app} \cdot C = \frac{k_r K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \quad (\text{VI.3})$$

Avec :

r : vitesse de la réaction de dégradation (mg/l.min);

k_{app} : constante apparente;

K_{LH} : constante d'adsorption de Langmuir (mg/l);

k_r : constante de réaction (mg/l.min).

La vitesse initiale peut s'écrire alors sous la forme suivante:

$$r_0 = k_{app} \cdot C_0 = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (VI.4)$$

avec :

r_0 : vitesse de la réaction de dégradation (mg/l.min).

C_0 : concentration initiale (après adsorption).

La linéarisation de l'équation VI.4 donne :

$$\frac{C_0}{r_0} = \frac{1}{k_r \cdot K_{LH}} + \frac{1}{k_r} C_0 \quad (VI.5)$$

L'application de cette équation est valable si les conditions suivantes sont respectées:

- le système réactionnel est un équilibre dynamique;
- la réaction se produit à la surface;
- la compétition entre le polluant et ses intermédiaires de dégradation n'est pas limitante.

Dans cette étude, le modèle de Langmuir-Hinshewood est testé pour modéliser la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène, dans le domaine des concentrations allant de 5 à 20 mg/L.

Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

1. Fortes dilutions : $K C_0 \lll 1$ et l'équation IV.3 se simplifie en :

$$r = k_r K C_0 = k_{app} C_0 \quad (VI.6)$$

2. fortes concentrations : le produit $K C$ devient $\ggg 1$, et l'équation VI.6 devient :

$$r \cong k_r \quad (VI.7)$$

La vitesse est maximale et égale à la constante vraie de la réaction. Les domaines de concentrations molaires exploités pour les deux molécules sont respectivement, de $1,08 \cdot 10^{-5}$ à $4,34 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour l'OTC, et de $2,42 \cdot 10^{-5}$ à $9,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour l'ibuprofène. Ces domaines permettent de situer nos mélanges réactionnels dans les systèmes, plus ou moins, à fortes dilutions, ceci est vérifié en appliquant les modèles cinétiques du premier ordre et de Langmuir-Hinshewood.

En portant C_0/r_0 en fonction C_0 pour toutes les concentrations initiales considérées, on doit obtenir une droite de pente $(1/k_r)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/k_r K_{LH})$. Les résultats expérimentaux sont présentés sur les figures VI.6 et VI.7.

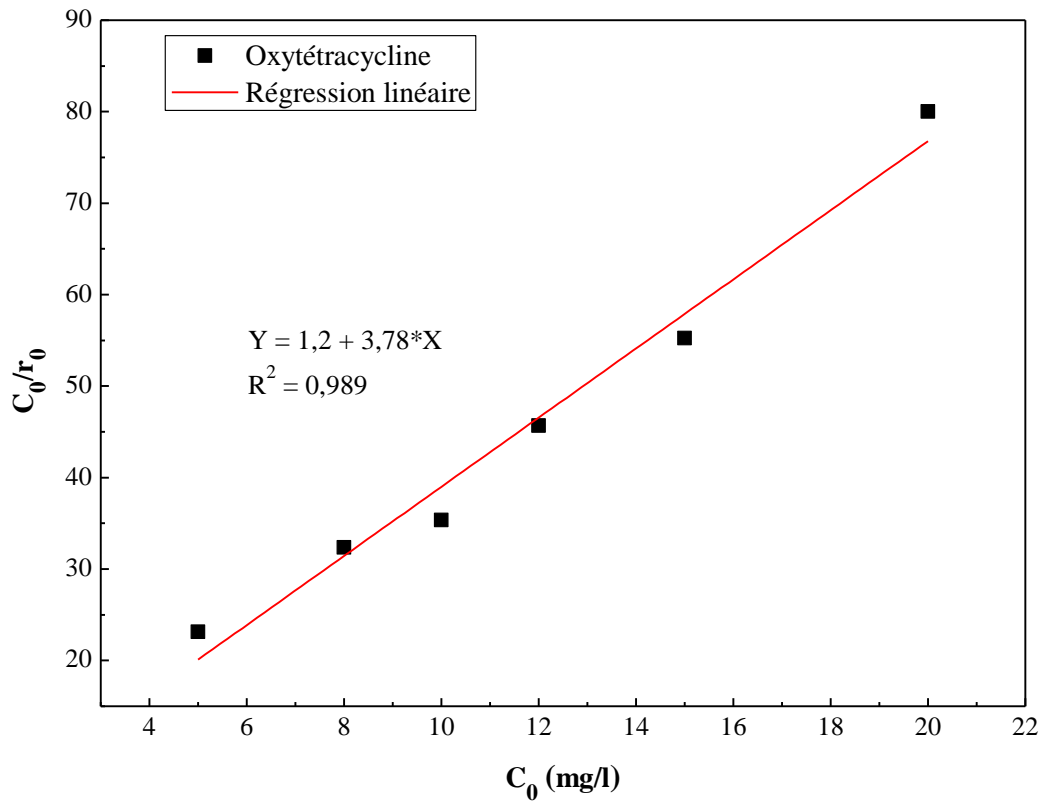


Figure VI. 6 : Evolution de C_0/r_0 en fonction de la concentration initiale en Oxytétracycline, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,62$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

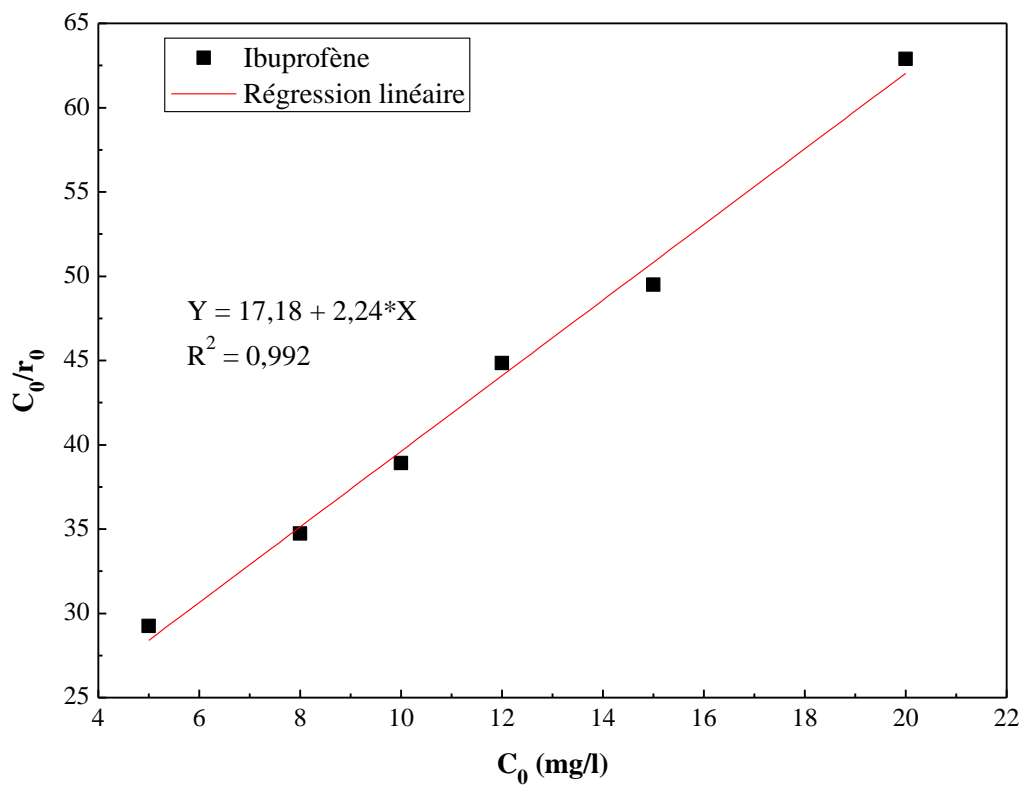


Figure VI. 7 : Evolution de C_0/r_0 en fonction de la concentration initiale en Ibuprofène, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 4,52$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après les figures VI.6 et VI.7 les tracés de C_0/r_0 en fonction de la concentration initiale de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène donnent des lignes droites. En se basant sur la valeur de R^2 qui est très proche de 1 (0,989 pour l'oxytétracycline et 0,992 pour l'ibuprofène), nous pouvons dire que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de manière satisfaisante la dégradation photocatalytique des deux polluants organiques. Les constantes K_{LH} et k_r , des deux polluants, déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont reportés dans le tableau VI.2. Ces derniers montrent une plus grande activité de dégradation photocatalytique de l'ibuprofène par rapport à l'oxytétracycline. Ce comportement peut s'expliquer par une constante de dégradation k_r quatre fois plus importante ($k_r = 2,16 \cdot 10^{-6}$ mol/min.l) que celle évaluée pour l'oxytétracycline ($k_r = 5,73 \cdot 10^{-7}$ mol/min.l). Par contre, le TiO_2 Degussa P25 semble avoir plus d'affinité avec l'oxytétracycline ($K_{LH} = 1,45 \cdot 10^6$ L/mol) qu'avec l'ibuprofène ($K_{LH} = 2,68 \cdot 10^4$ l/mol).

Tableau VI. 2 : Paramètres cinétiques de Langmuir-Hinshelwood (L-H) pour l'oxytétracycline et l'ibuprofène.

	$k_r \cdot 10^{-6}$ (mol/L.min)	K_{L-H} (L/mol) $\cdot 10^4$	R^2
Oxytétracycline	0,573	145	0,989
Ibuprofène	2,16	2,68	0,992

VI.5. Paramètres physico-chimiques gouvernant la dégradation photocatalytique

VI.5.1. Influence de la concentration initiale en polluant

L'effet de la variation de la concentration initiale en oxytétracycline et en ibuprofène sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline et l'ibuprofène est vérifié sur la cinétique et le taux de dégradation. Tous les paramètres du protocole expérimental ont été maintenus constants (pH libre, $T = 20$ °C et concentration en dioxyde de titane égale à 1 g/L) à l'exception de la concentration en polluant à dégrader (oxytétracycline ou ibuprofène) pour laquelle des tests sur 5, 8, 10, 12, 15 et 20 mg/L ont été réalisés, les rendements obtenus sont regroupés dans le tableau VI.3.

Tableau VI. 3 : effet de la concentration initiale sur le taux de dégradation de l'oxytétracycline et l'ibuprofène.

C_0 (mg/l)	Oxytétracycline		Ibuprofène	
	R (%)	Durée (min)	R (%)	Durée (min)
5	97,88	80	98,63	120
8	96,10	90	97,02	130
10	96,98	110	96,01	160
12	95,81	150	94,60	180
15	95,96	180	91,18	180
20	86,74	180	85,72	180

Comme prévu, la photodégradation des deux polluants s'effectue sur une période de temps plus courte pour les faibles concentrations initiales en oxytétracycline et en ibuprofène et que l'augmentation de la concentration initiale provoque une diminution du taux de dégradation des deux polluants pharmaceutiques. Pour l'oxytétracycline, elle passe de 98% pour une concentration initiale de 5 mg/l à 86 % pour une concentration de 20 mg/l, alors que pour l'ibuprofène elle passe de 99% pour une concentration de 5 mg/l à 86 % pour une concentration de 20 mg/l. Ce résultat bien connu dans la littérature provient du fait qu'une forte concentration en polluant organique engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du catalyseur. Par conséquent, une quantité importante de photons incidents sera davantage absorbée par les molécules à dégrader plutôt que par les particules de TiO_2 , réduisant ainsi son activité [284-287]. Comme la photolyse directe des deux polluants est faible, cet effet d'écran aura bien pour conséquence de réduire la dégradation. En plus, aux fortes concentrations, la consommation en $\bullet\text{OH}$ est excessive, alors que les conditions opératoires restent constantes (intensité lumineuse, masse de catalyseur). Par contre lorsque les molécules à dégrader sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour les espèces réactives photogénérées ($\bullet\text{OH}$, h^+ , e^- , ...) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernières devient relativement plus grande. Donc la photocatalyse est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

VI.5.2. Effet de la concentration en photocatalyseur

Dans la photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est directement proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie du TiO_2 , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur. La nécessité d'optimiser la concentration en catalyseur est lié au fait que la radiation incidente dans le photoréacteur doit être complètement absorbée par le photocatalyseur et ceci dépend donc de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du photoréacteur [284] ainsi :

- si la lampe est immergée dans le réacteur et si le chemin optique est faible (quelques mm), la concentration optimale en TiO_2 peut être très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;
- si la lampe est à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est de 1 à 2 g/L.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO_2 est trop élevée. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur

d'être illuminé. Dans les processus photocatalytiques en suspension, la quantité de TiO_2 est un paramètre important qui a été intensivement étudié [288].

Quand la concentration en catalyseur est très élevée, la turbidité empêche la pénétration de lumière dans le réacteur. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

Dans notre étude, une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène. Pour cela des solutions d'oxytétracycline et d'ibuprofène (20 ppm) ont été irradiées par les ultraviolets en présence de différentes concentrations de TiO_2 P25 (allant de 0,125 à 2g/L) à pH libre de la solution. Pour assurer une bonne adsorption du principe actif à dégrader sur les particules de l'oxyde de titane, les solutions des deux polluants organiques sont laissées sous agitation et à l'obscurité pendant 60 minute avant de procéder à l'irradiation.

VI.5.2.1. Effet de la concentration de TiO_2 sur la dégradation de l'oxytétracycline

La figure VI.8 ci-dessous montre l'effet de la concentration du catalyseur utilisée sur la vitesse initiale de dégradation de l'oxytétracycline.

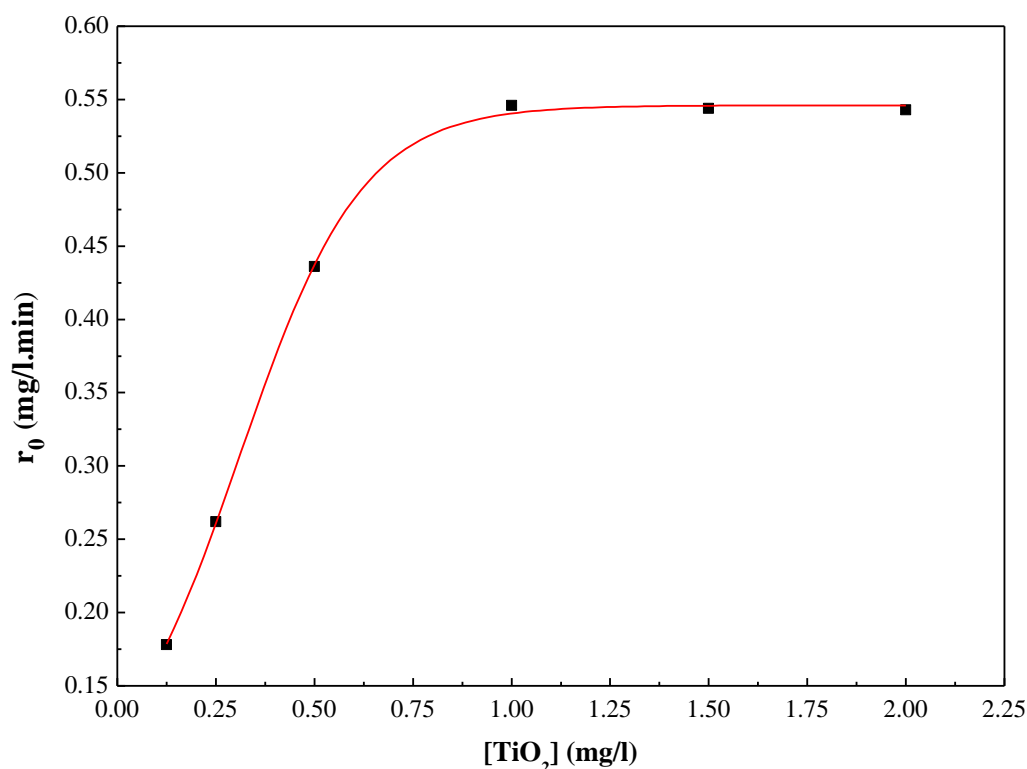


Figure VI. 8 : Variation de la vitesse initiale de dégradation de l'oxytétracycline en fonction de la concentration en TiO_2 P25, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $C_o=20\text{ mg/L}$, pH libre.

La vitesse initiale de dégradation de l'oxytétracycline augmente de manière graduelle avec l'augmentation de la charge en TiO_2 dans le système réactionnel, jusqu'à atteindre un maximum à 1 g/L ce qui correspond à un r_0 égal à 0,546 mg/l.min. Au-delà, de 1g/L, nous

remarquons une stabilité de l'activité photocatalytique. Ce type de comportement où la vitesse initiale de réaction est directement proportionnelle à la masse de photocatalyseur en suspension avec apparition d'une limite de performance, a déjà été constaté par plusieurs auteurs [289-291]. Ce phénomène s'explique par l'apparition d'un effet écran à partir d'une certaine charge du catalyseur, les grains du catalyseur deviennent occultés par d'autres. Cet écran bloque la propagation du flux incident dans le reste du réacteur, entraînant donc une moindre performance en cas d'augmentation de la charge au-delà de la masse optimale. En plus, une concentration élevée de TiO_2 induit une turbidité à l'intérieur du réacteur, réduisant ainsi la quantité de photons efficaces pouvant initier la séparation de charges (e^-/h^+), entraînant donc une saturation du système réactionnel [292]. Ainsi la teneur massique optimale obtenue est de 1 g de TiO_2 pour un volume de solution traitée de 1 L. Cette teneur permet d'atteindre un taux de dégradation de l'ordre de 86% après trois heures d'irradiation (tableau VI.4). Par contre, il est important de mentionner que ces résultats sont en corrélation directe avec les paramètres opératoires tels que la géométrie du réacteur, la position de la lampe, le flux radiant, etc.[292]. Par conséquent, ces conditions optimales sont valables pour le réacteur utilisé et pourraient être différentes si les paramètres opératoires étaient modifiés.

Tableau VI. 4 : Effet de la masse du photocatalyseur sur la cinétique et le taux de dégradation de l'oxytétracycline.

[TiO_2] g/l	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	r_0 (mg/l.min)	$t_{1/2}(\text{min})$	R%
0,125	0,0089	0,178	77,88	69,20
0,250	0,0131	0,262	52,91	80,29
0,5	0,0218	0,436	31,80	82,45
1	0,0273	0,546	25,39	86,67
1,5	0,0272	0,544	25,48	85,79
2	0,027	0,541	25,62	84,20

VI.5.2.2. Effet de la concentration de TiO_2 sur la dégradation de l'ibuprofène

La figure ci-dessous montre l'effet de la masse du catalyseur utilisée sur la vitesse initiale de dégradation de l'ibuprofène.

D'après la figure VI.9, la vitesse initiale de dégradation de l'ibuprofène augmente avec la masse de TiO_2 pour atteindre un plateau à environ 1g/l. Indiquant une cinétique de saturation de type Langmuir–Hinshelwood. Ceci est confirmé par la linéarisation de C_0/r_0 en fonction de C_0 (voir figure VI.7). Ce comportement est une conséquence d'une augmentation de la surface de particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité d'espèces réactives ($\bullet\text{OH}$, h^+ , e^-) [293]. Néanmoins, une légère baisse d'activité catalytique est obtenue au-delà d'une concentration en TiO_2 égale à 1,5 g/L.

Ceci est dû peut être à la diminution de la surface spécifique à cause de l'agrégation des particules du TiO_2 qui engendre une diminution du nombre de sites actifs à des concentrations élevées en catalyseur [294], la dispersion et la réduction de la lumière qui pénètre à l'intérieur de la solution à dégrader, le masquage d'une partie du photocatalyseur par les particules en suspension empêche l'absorption des photons par le photocatalyseur [295] ainsi que à la saturation de l'absorbance photonique du TiO_2 [296].

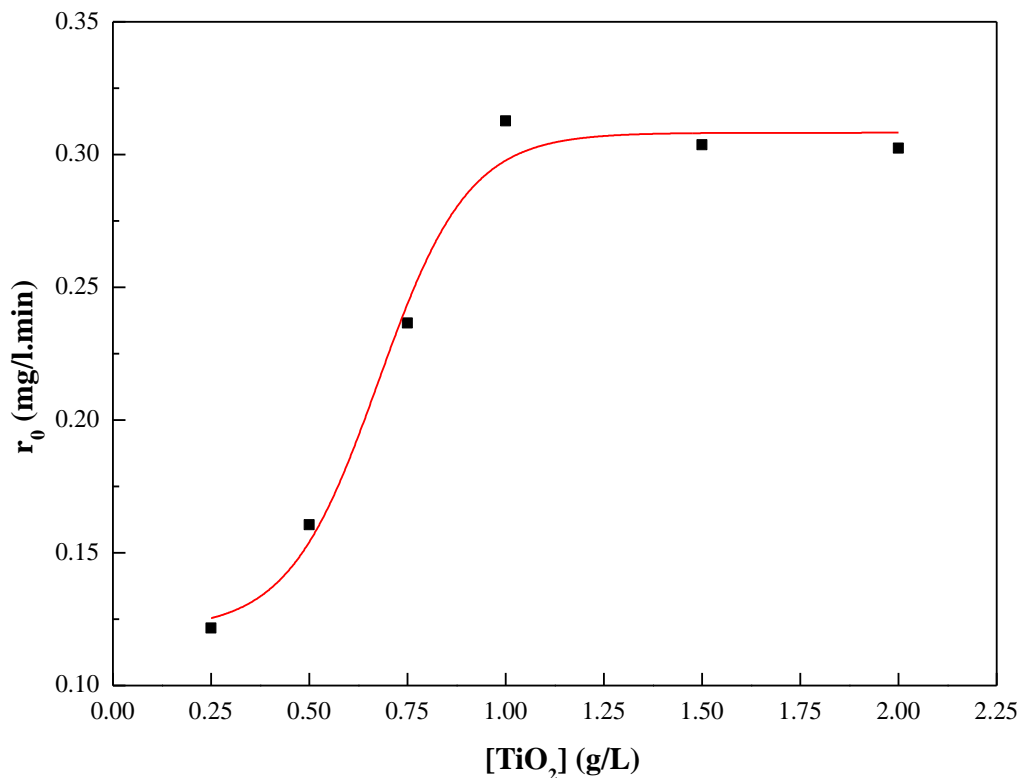
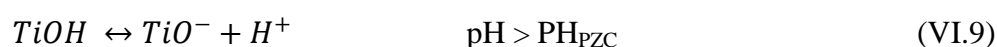
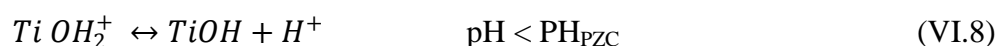


Figure VI. 9 : Variation de la vitesse initiale de dégradation de l'ibuprofène en fonction de la concentration en TiO_2 P25, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $C_o=20\text{ mg/L}$, pH libre.

VI.5.3. Effet du pH initial

Le pH est un paramètre très important dans le traitement photocatalytique des polluants organiques, particulièrement pour l'adsorption. Celui-ci influence l'ionisation du principe actif à dégrader et du photocatalyseur. En effet, la dispersion des particules et la charge de surface du catalyseur sont influencées par le pH du mélange. Selon Ohtani (2010), le point de zéro charge ou pH_{PZC} du TiO_2 degussa P25 est de 6,7 [297], au delà de cette valeur, la surface se charge positivement et négativement suivant les équations VI.8 et VI.9:



Les constantes d'équilibre de ces réactions sont $pK_{TiOH_2^+} = 2,4$ et $pK_{TiOH} = 8,0$, avec une abondance relative de ces formes en fonction du pH: $TiOH \geq 80\%$ entre les pH $3 < pH < 10$; $TiO^- \geq 20\%$ si le pH > 10 et $TiOH_2^+ \geq 20\%$ quand le pH < 3 [298].

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très influencée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de la surface du catalyseur.

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène, des solutions de 20 mg/l des deux polluants organiques sont préparées et le pH initial ajusté soit avec une solution de HCl soit avec une solution de NaOH selon le pH désiré, avant d'y ajouter le photocatalyseur.

VI.5.3.1. Effet du pH sur la dégradation de l'oxytétracycline

L'influence du pH initial sur les cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline a été étudiée pour une solution de concentration initiale de 20 mg/l, pour des valeurs de $1 < \text{pH} < 11$, les résultats obtenus sont portés sur la figure VI.10.

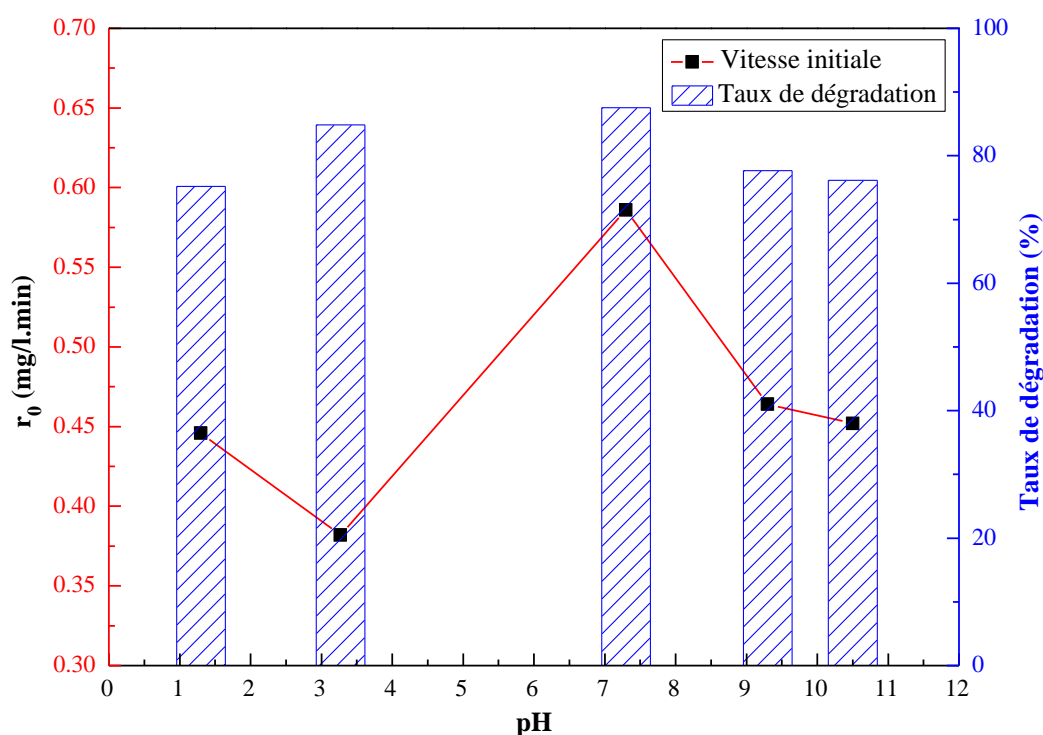


Figure VI. 10 : Effet du pH initial sur la vitesse initiale et le taux de dégradation de l'oxytétracycline, $[\text{OTC}]_0=20$ mg/l, $[\text{TiO}_2]=1$ g/L, $V=700$ tr/min, $T=20$ °C.

L'évolution de la vitesse initiale de dégradation reportée sur la figure V.10 en fonction du pH initial de la solution à dégrader, indique que ce dernier joue un rôle important sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline. A partir de cette figure, nous pouvons affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline dépend du pH initial de la solution à dégrader. Les meilleurs rendements ont été obtenus aux valeurs du pH situées autour du point isoélectrique du TiO_2 Degussa P-25 (tableau VI.5). En effet, l'oxytétracycline possède trois pKa : 3,22, 7,46 et 8,94. L'antibiotique est donc présent sous quatre formes en solution aqueuse: H_3OTC^+ , H_2OTC , la forme déprotonée HOTC^- et la forme doublement déprotonée OTC^{2-} [300]. Leur concentration relative est liée au pH de la solution. Pour des pH

inférieurs au $pK_{a1}=3,22$, le H_3OTC^+ est l'espèce prédominante, comme le TiO_2 est positivement chargé à cet pH, il y a donc répulsion entre les deux espèces entraînant ainsi une diminution du taux d'adsorption de la molécule à dégrader à la surface de catalyseur et par conséquent une diminution du taux de dégradation.

Lorsque le pH s'approche du pH_{PCN} ($pH=6,7$), la charge de surface de TiO_2 disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation de TiO_2 qui limitent la transmission et l'absorption de la lumière, il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7,3 pendant 10 min d'irradiation, juste après nous remarquons qu'il y a une augmentation du taux de rendement justifiée par l'influence du pH qui est liée à la libération du proton H^+ ou bien OH^- qui va influencer sur la nature du milieu réactionnel, d'autre part le changement du pH influe directement sur la charge de surface de catalyseur.

Après le point isotopique, nous remarquons que plus le pH augmente, plus le taux de dégradation diminue. En effet, en milieu basique, la charge de surface du TiO_2 est négative, et si le pH est supérieur au pK_{a3} de l'oxytétracycline, la forme OTC^{2-} est la plus dominante. Il y a donc une répulsion entre la surface du catalyseur et la molécule d'oxytétracycline ionisée.

Tableau VI. 5 : Constantes cinétiques apparentes, vitesses initiales et temps de demi-réaction de l'oxytétracycline pour différentes pH.

pH	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/l.min)	$t_{1/2}$ (min)	R (%)
1,30	0,0223	0,446	31,08	75,17
3,27	0,0191	0,382	36,29	84,87
7,30	0,0293	0,586	23,65	87,54
9,3	0,0232	0,464	29,87	77,66
10,5	0,0226	0,452	30,67	76,15

VI.5.3.2. Effet du pH sur la dégradation de l'ibuprofène

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation de l'ibuprofène par photocatalyse a été étudiée dans une gamme entre 1,3 et 10. Les résultats obtenus à différentes valeurs de pH sont portés sur la figure VI.11.

La figure permet de constater que la dégradation de l'ibuprofène est plus efficace pour des valeurs de pH entre 4,52 et 10, avec une disparition presque totale à $pH=4,52$ (95%). En revanche, en milieu très acide, l'efficacité de disparition de l'ibuprofène diminue considérablement. Un tel résultat peut être mieux compris en tenant compte de l'effet du pH sur l'état de la surface du photocatalyseur ainsi que sur le degré d'ionisation des molécules d'ibuprofène.

Pour une valeur de pH=3, le taux de dégradation obtenu est de 52% très inférieur par rapport à celui trouvé dans le cas où le pH est égal à 4,52 (où la dégradation est de 95 %), cette diminution du taux de dégradation en milieu acide (pH < pKa) peut s'expliquer par une répulsion entre les particules de TiO₂ (TiOH₂⁺ espèce prédominante) et les molécules d'ibuprofène positivement chargées.

Au pH du point isoélectrique pH=6,5, le taux de dégradation est de 85% après 180 min d'irradiation. À cette valeur du pH les molécules de l'Ibuprofène sont chargées négativement alors que la surface du catalyseur est à l'état neutre où l'espèce prédominante est le TiOH [298], il ya donc moins d'interactions électrostatiques entre les particules de TiO₂ et les molécules d'Ibuprofène à dégrader est par conséquent une diminution du taux de dégradation. Par contre en milieu basique (pH =7,5 et pH=10), nous remarquons une accélération du processus de dégradation malgré la répulsion attendue entre les molécules d'ibuprofène, négativement chargées et le TiO⁻ dans ce domaine du pH. Cela peut être expliqué par le fait qu'à pH basique, il y'a une augmentation considérable des radicaux hydroxyles [•]OH, due à la forte concentration des ions ⁻OH dans la solution [300], ces derniers vont réagir avec les trous positifs pour créer les radicaux hydroxyles selon la réaction VI.10:



Comme le radical libre [•]OH est l'espèce d'oxydation dominante dans le processus photocatalytique, la photodégradation de l'ibuprofène est donc accélérée à pH basique.

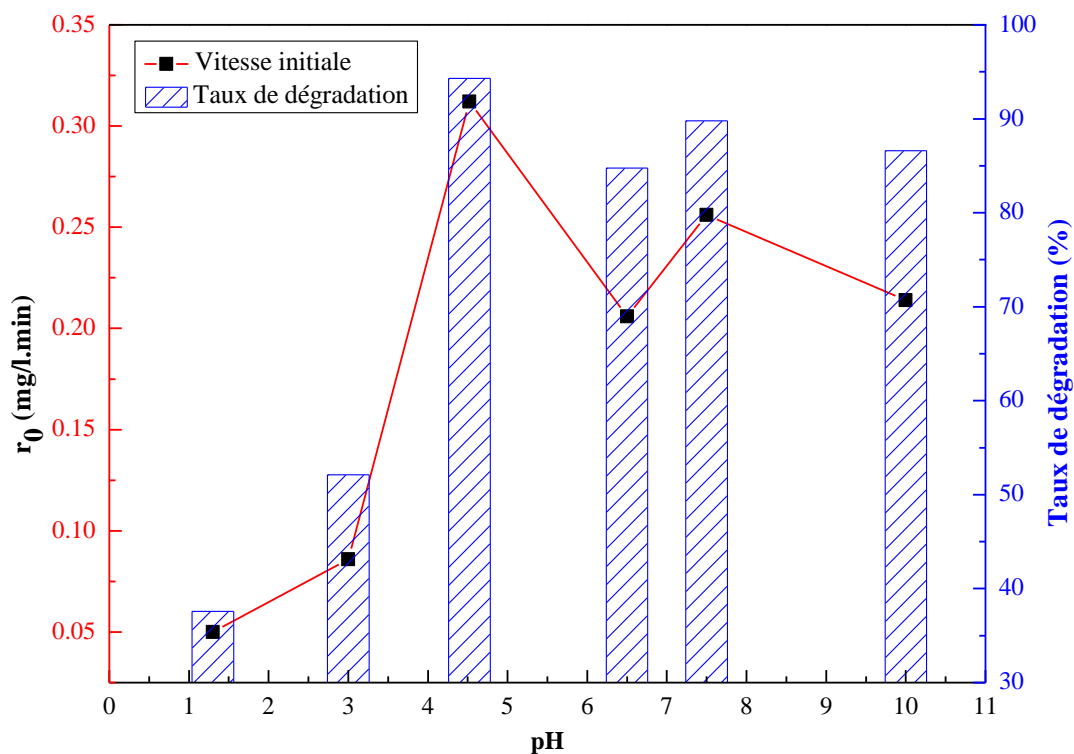


Figure VI. 11 : Evolution de la vitesse initiale et le taux de dégradation de l'Ibuprofène en fonction du pH initial, [IBU]₀=20 mg/l, [TiO₂]=1 g/L, V= 700 tr/min, T=20 °C.

VI.5.4. Effet de la température

En photocatalyse l'effet de la température peut être complexe. En effet, le processus photocatalytique ne requiert pas d'apport thermique pour son activation. Herrmann, (1999), a étudié l'influence de la température du milieu sur la vitesse de réaction [301]. D'après cet auteur, entre 20 et 80°C, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse, dans une autre étude [302], les auteurs remarquèrent que, l'influence de la température se manifeste sur les étapes d'adsorption de constante d'équilibre K_{LH} et des processus chimiques de constante de vitesse k_{app} (énergie d'activation E_a) qui varient avec la température selon la loi d'Arrhenius:

$$k_{app} = k_0 \exp \left[- \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] \quad (\text{VI.11})$$

Avec:

- k_{app} : constante cinétique apparente de dégradation photocatalytique,
- k_0 : constante indépendant de la température,
- E_a : énergie apparente d'activation de la réaction de dégradation (J/mol),
- R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$),
- T : température absolue de la solution (K),

L'équation (VI.11) donne, après linéarisation :

$$\ln k_{app} = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{VI.12})$$

Quand la température du milieu est inférieure à 20°C, la vitesse de dégradation est plus faible, s'expliquant par une élévation de l'énergie d'activation, L'équilibre d'adsorption est déplacé dans le sens de l'adsorption des réactifs, Lorsque la température augmente de plus de 80 °C et s'approche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante du processus de dégradation [301,303], En conséquence, l'activité diminue et l'énergie d'activation apparente devient négative.

En utilisant un système de réchauffement et de refroidissement, les températures de la solution de l'ibuprofène et de l'oxytétracycline ont été régulées et variées entre 20 et 50 °C, Les figures VI.12 et VI.13 montrent les évolutions de la constante de vitesse de dégradation des deux principes actifs étudiés en fonction de la température de la solution.

Il ressort de ces deux figures que, la constante de vitesse k_{app} augmente avec la température, ce qui est en accord avec la loi d'Arrhénius. Ainsi, l'augmentation de la température accélère la dégradation photocatalytique des deux polluants pharmaceutiques.

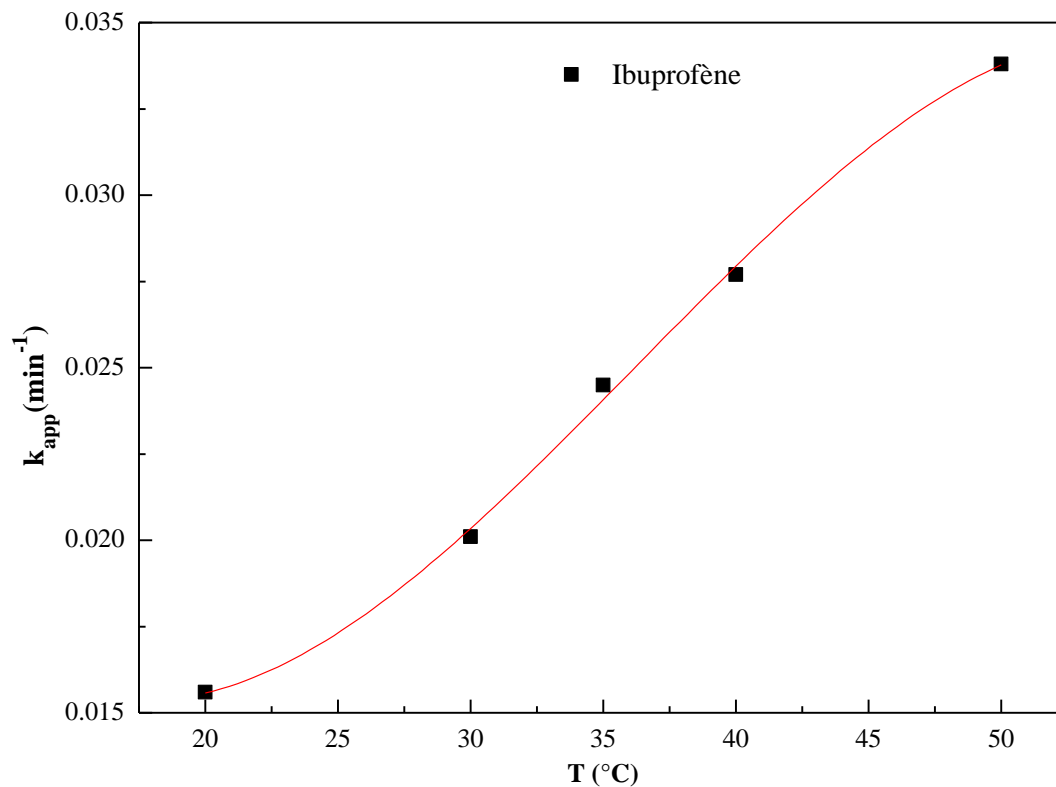


Figure VI. 12 : Evolution de la constante de vitesse apparente de l'ibuprofène en fonction de la température ($[\text{IBU}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g/l}$, pH libre)

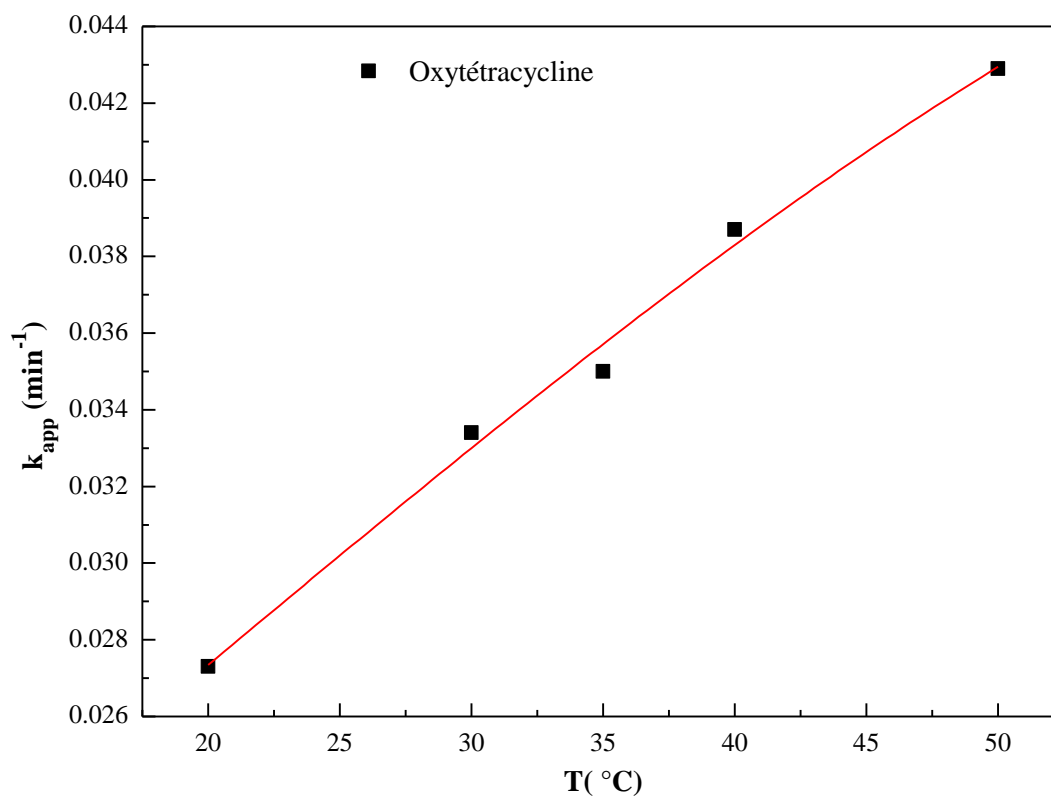


Figure VI. 13 : Evolution de la constante de vitesse apparente de l'oxytétracycline en fonction de la température ($[\text{OTC}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g/l}$, pH libre).

La transformation linéaire $\ln(k_{app}) = f(1/T)$, représentée sur les figures VI.14 et VI.15, donnent des lignes droites dont la pente est égale à $(-E_a/R)$. Les valeurs de l'énergie d'activation calculées à partir de des pentes des deux courbes sont égales à $E_a = 20,83$ kJ/mol pour l'ibuprofène et 11,87 kJ/mol pour l'oxytétracycline, ces valeurs sont très faibles, ce qui indique que dans le domaine de température étudié, la variation de la température influence peu le processus photocatalytique. Une dépendance similaire de la constante de vitesse apparente (k_{app}) vis-à-vis de température a également été remarquée en photolyse directe de l'oxytétracycline avec une énergie d'activation de 15,5 kJ/mol [305].

En photocatalyse l'influence de la température sur la vitesse de réaction photocatalytique est complexe. L'activation du photocatalyseur est d'ordre photonique, donc la constante de vitesse est indépendante de la température ($\partial k/\partial T = 0$). Or, il a été systématiquement observé que la vitesse de la réaction varie avec la température selon le diagramme d'Arrhenius ($\log k_{app} = f(1/T)$), cette apparente contradiction relève simplement de l'expression de la vitesse dans l'équation de L-H (Eq.VI.3) où la constante d'adsorption K est une fonction de T selon la loi de Van't Hoff :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-DH_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{VI.13})$$

Avec DH_{ads} l'enthalpie d'adsorption du réactif considéré qui est toujours inférieur à zéro car l'adsorption, phénomène spontané, est exothermique. Donc, autour de la température ambiante, il y a une énergie apparente d'activation E_a faible résultant de l'énergie d'activation vraie ($E_t=0$) et de l'enthalpie d'adsorption des réactifs.

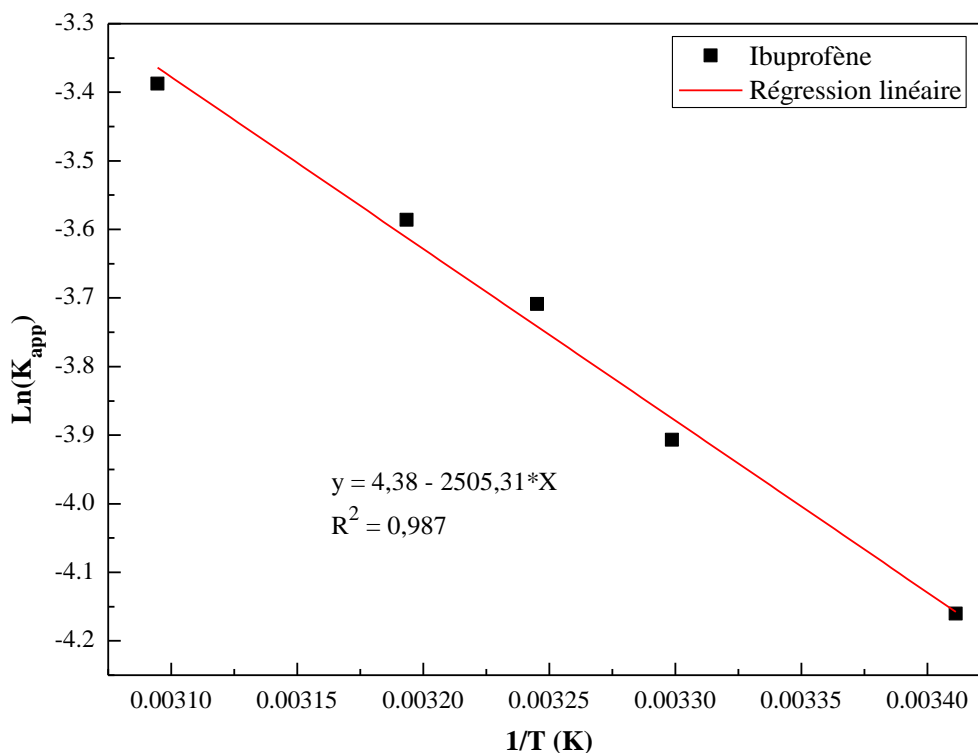


Figure VI. 14 : Vérification de la loi d'Arrhenius pour la cinétique apparente de l'oxydation catalytique de l'ibuprofène par régression linéaire.

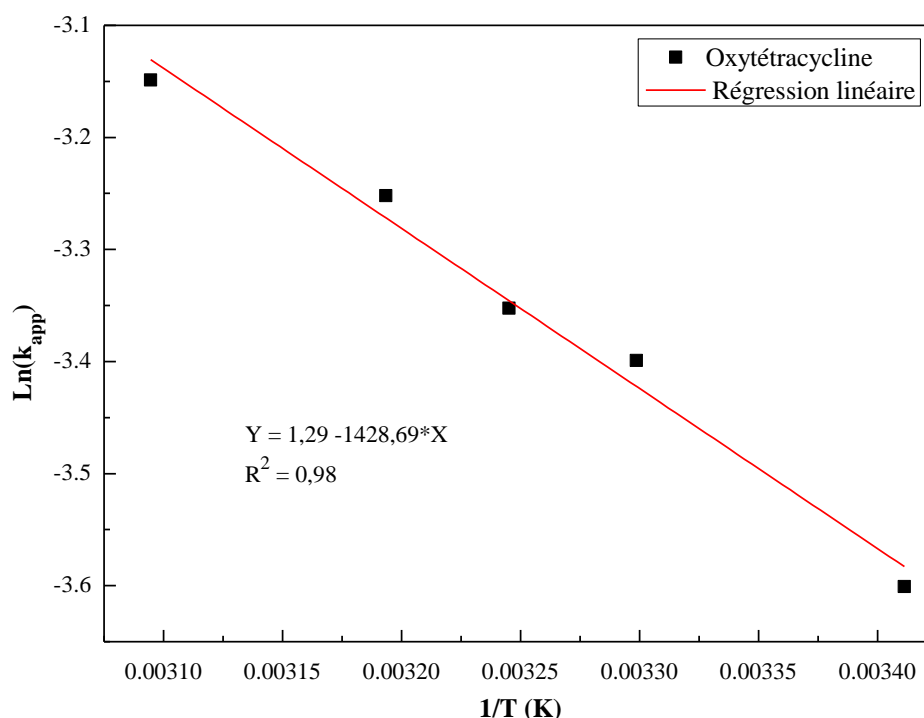


Figure VI. 15 : Vérification de la loi d'Arrhenius pour la cinétique apparente de l'oxydation catalytique de l'oxytétracycline par régression linéaire.

VI.5.5. Effet du flux photonique

L'activité photocatalytique dépend de la capacité de la lumière à atteindre le dioxyde de titane afin de générer les paires électrons/trous nécessaires à la création de radicaux libres. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique.

Dans cette partie, l'étude de la variation du flux photonique a été réalisée à l'aide d'une lampe UV (Philips PL-L24W/10/4P, émet essentiellement un maximum à 365 nm) équipée d'un variateur de puissance qui permet d'augmenter ou diminuer l'intensité lumineuse. Les figures VI.16 et VI.17 représentent les variations de la constante de vitesse apparente de l'ibuprofène et de l'oxytétracycline en fonction de l'intensité lumineuse exprimée en puissance lumineuse par unité surface dans un domaine d'intensité allant de 0,16 à 4,89 mW/cm^2 pour des concentrations constantes en polluant à dégrader (ibuprofène ou oxytétracycline) et en TiO_2 de 20 mg/l et 1g/l respectivement.

D'après les figures VI.17 et VI.18, Nous constatons une augmentation presque linéaire de la constante de vitesse apparente avec l'augmentation du flux photonique, indiquant que le processus photocatalytique fonctionne dans un bon régime où les paires électrons-trous (e^-/h^+) créées lors de l'absorption des photons incidents sont consommées plus rapidement par les processus d'oxydation et de réduction que par les phénomènes de recombinaison [306-309]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Dionysiou et al, [310]. Ces derniers ont observé qu'à faible éclairement incident, la vitesse de la réaction de dégradation est une fonction linéaire de photons incidents (I). À éclairement intermédiaire, la vitesse de la réaction de dégradation est proportionnelle à $I^{1/2}$, dans ce cas la recombinaison des paires e^-

$/h^+$ sont prédominantes diminuant ainsi l'activité photocatalytique, d'où la loi de puissance suivante:

$$r = k_{app} \cdot \theta \cdot I^\alpha \quad \text{avec : } 0,5 < \alpha < 1 \quad (\text{VI.14})$$

Où θ est le taux de recouvrement du principe actif à dégrader sur les sites actifs du TiO_2 .

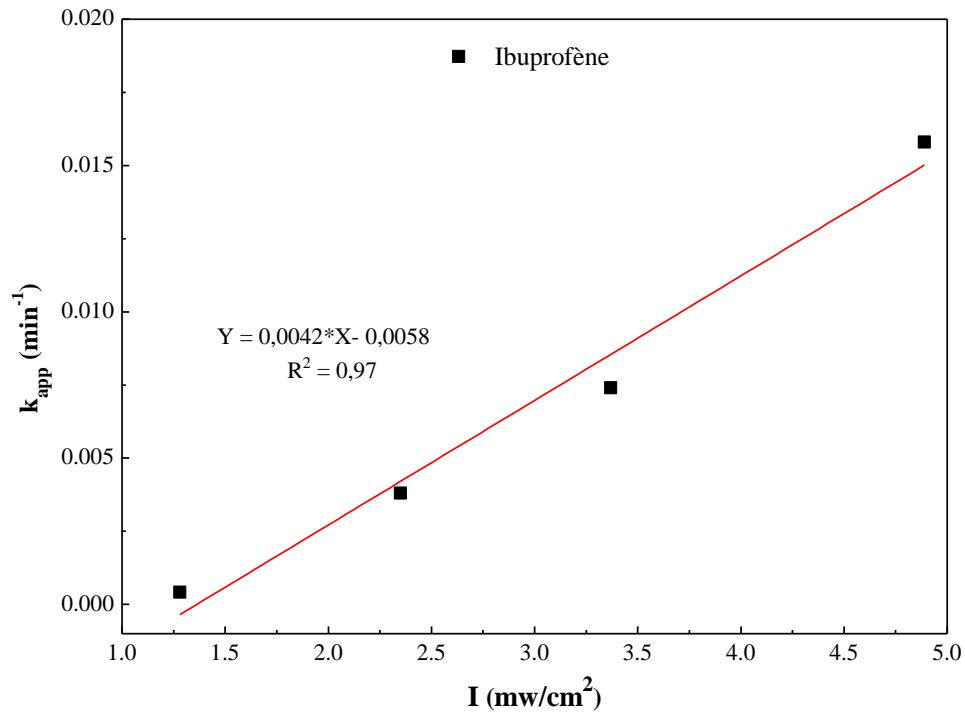


Figure VI. 16 : Influence de l'intensité de la lumière sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène. (pH libre, $[\text{IBU}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

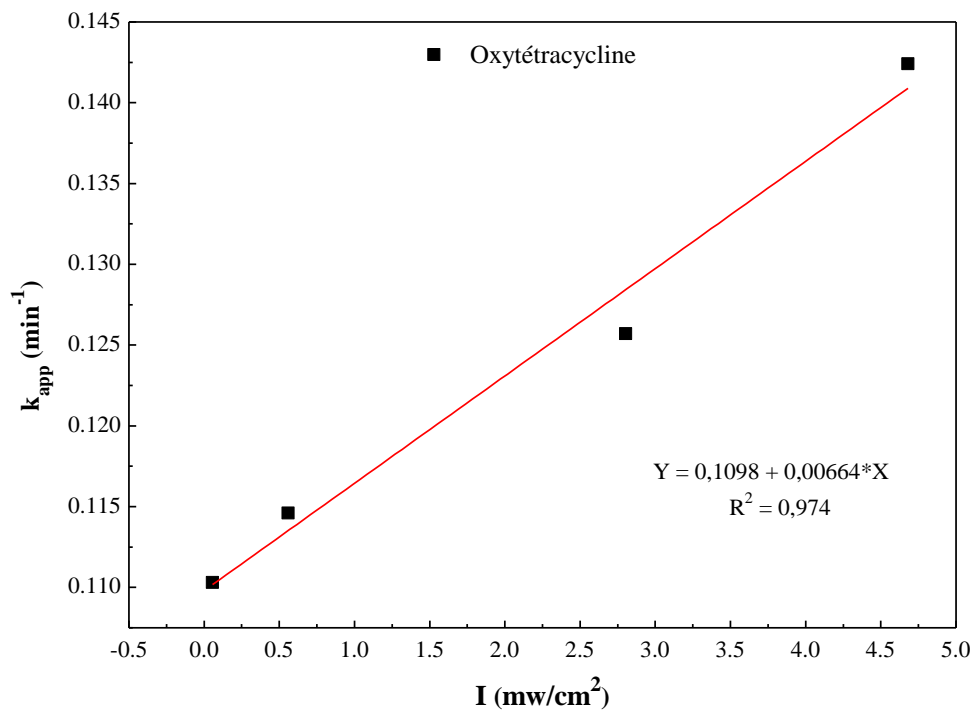


Figure VI. 17 : Influence de l'intensité de la lumière sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline. (pH libre, $[\text{OTC}]_0 = 20 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

VI.6. Minéralisation et mécanisme réactionnel

VI.6.1. Minéralisation de l'oxytétracycline

Dans cette partie, nous avons voulu vérifier cette capacité de la photocatalyse à minéraliser les polluants organiques. L'étude a porté sur des solutions caractérisées par une concentration initiale en oxytétracycline de 20 mg/L. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure ci-dessous:

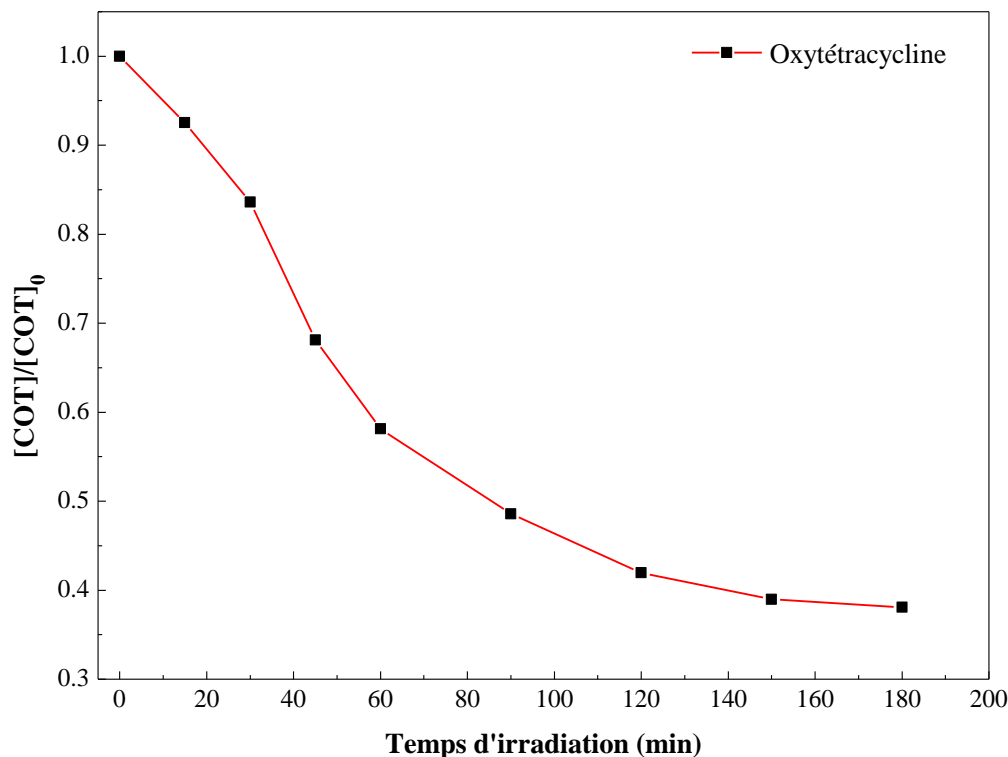


Figure VI. 18 : Evolution du COT lors du traitement d'une solution aqueuse d'oxytétracycline par le procédé UV/TiO₂ ([OTC]₀=20 mg/L, pH libre).

La Figure VI.18 donnant l'évolution du carbone organique totale (COT) en fonction du temps de traitement par photocatalyse montre une augmentation progressive du taux d'abattement sous l'effet de l'irradiation. L'abattement du COT confirme ainsi la dégradation de la molécule d'oxytétracycline par oxydation due au radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ généré à la surface du catalyseur. En effet, la dégradation par oxydation s'obtient par addition des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur soit:

- la double liaison du premier cycle aromatique de l'oxytétracycline;
- le groupement cétone;
- le groupement aminocétone;
- le groupement cétoénol.

De plus, la minéralisation est retardée par rapport à la disparition de la molécule mère (OTC). Le taux de minéralisation obtenu est de 62 % après 180 min d'irradiation, alors que L'OTC est tout d'abord transformé par le radical $\bullet\text{OH}$ en intermédiaires de dégradation puis en

dioxyde de carbone. Cependant ce faible taux indique la formation de sous produits très réfractaires au cours de la dégradation photocatalytique.

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline en présence de TiO_2 en solution aqueuse [311,312]. L'identification de sept produits intermédiaires a permis de proposer un schéma de dégradation qui prend en considération l'attaque simultanée de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) sur les différents points de la molécule de départ (schéma VI.1).

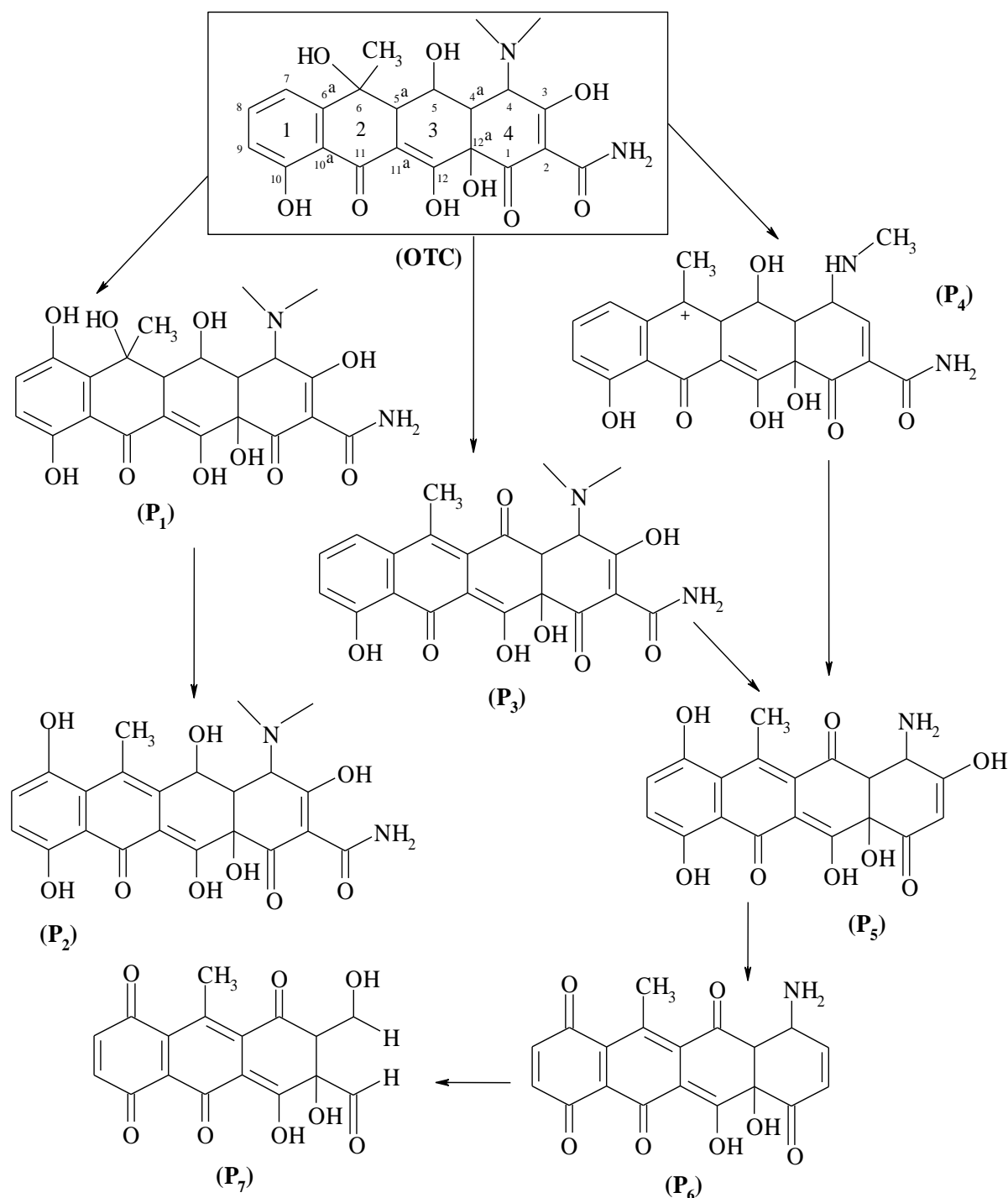


Schéma VI.1: Mécanisme séquentiel de dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels [313].

La molécule de l'oxytétracycline présente plusieurs sites de réactivité: des doubles liaisons, un groupement cétone, un groupement aminocétone et un groupement céto-énol. Le radical $\bullet\text{OH}$ peut réagir avec tous ces sites. Ainsi, le composé P_1 peut être obtenu après addition du radical $\bullet\text{OH}$ sur le carbone C_7 du premier cycle aromatique de l'oxytétracycline. Ce dernier perd une molécule d' H_2O pour former le composé P_2 avec un rapport masse sur charge (m/z) de 456.

Le produit intermédiaire P_3 ($m/z = 440$), qui se diffère du P_2 par l'absence de l'hydroxylation sur le premier cycle aromatique de l'oxytétracycline, provient respectivement de la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène sur le carbone C_{5a} par le radical $\bullet\text{OH}$ et l'oxydation du radical OH^- du carbone C_5 .

Au cours de la dégradation, la molécule d'oxytétracycline perd le groupement N-méthyl et une molécule d' H_2O du carbone C_6 , puis un groupement hydroxyle du carbone C_3 pour former le composé P_4 avec une masse m/z de 414. Le produit P_5 ($m/z = 385$) peut être obtenu à partir du produit P_3 après le départ du groupement amide et le groupement n-méthyle avec l'addition du radical hydroxyle au premier cycle aromatique de l'OTC. Puis, le départ du radical hydroxyle du carbone C_3 conduit à la formation du produit P_6 avec une masse m/z de 367. Cette action mène aussi à l'ouverture du quatrième cycle aromatique de l'OTC avec la formation d'un groupement quinone (P_7 $m/z = 344$) [314].

VI.6.2. Minéralisation de l'ibuprofène

La figure VI-19 reporte les résultats de suivi du carbone organique total pendant la dégradation par photocatalyse hétérogène (UV/TiO_2) d'un échantillon d'ibuprofène.

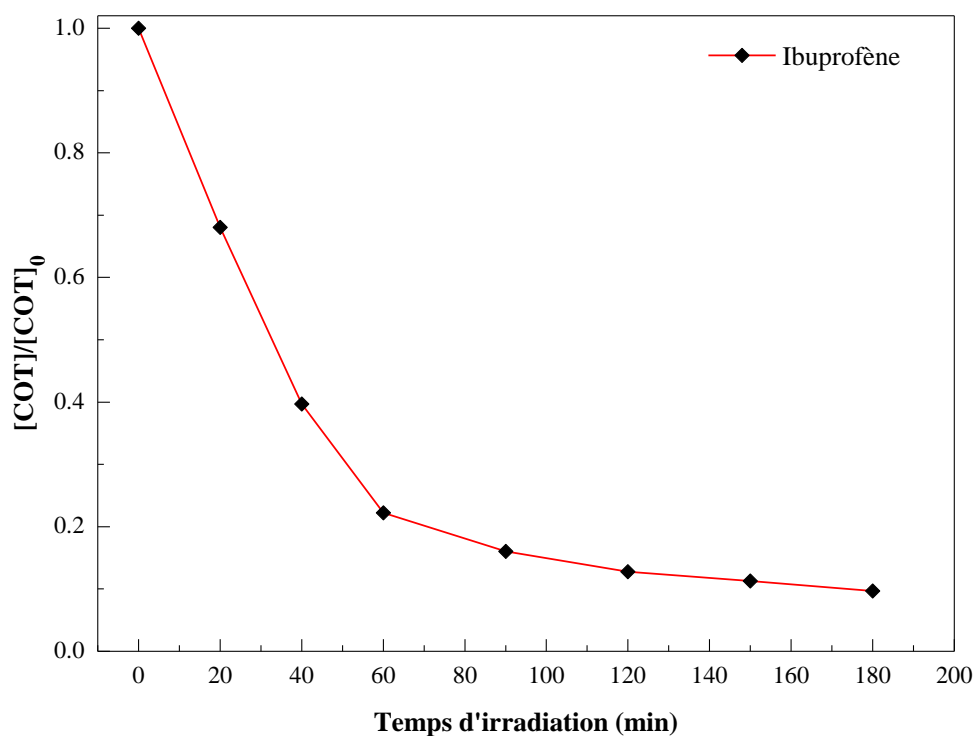


Figure VI. 19 : Evolution du COT lors du traitement d'une solution aqueuse d'ibuprofène par le procédé UV/TiO_2 ($[\text{IBU}]_0 = 20$ mg/L, pH libre).

D'après la figure VI-19, le carbone organique total (COT) de la solution d'ibuprofène chute rapidement au début de la photocatalyse. En effet, un taux d'abattement de 80% est atteint après seulement une heure d'irradiation. Par la suite, la cinétique de minéralisation devient lente et le taux d'abattement ne change que lentement jusqu'à atteindre une valeur de 93% après trois heures de traitement. Puisque celle-ci n'est pas de 100 %, il est possible que le carbone organique encore présent puisse être retrouvé sous forme de sous-produits ou de IBU résiduelles. De plus, le ralentissement de la vitesse de minéralisation peut être attribué à l'accumulation d'espèces difficiles à oxyder comme les acides carboxyliques qui ont une faible réactivité avec les radicaux $\bullet\text{OH}$. En bloquant les sites réactionnels, ils diminuent progressivement l'activité du photocatalyseur [315], d'autant plus qu'il a été montré que ce sont aussi des sites de recombinaison à la surface du semi-conducteur, ce qui conduit à une diminution du rendement quantique de la réaction de minéralisation [316].

Sur la base des résultats présentés ci-dessus et des études précédentes sur l'oxydation [317-319], la biodégradation [320-322] et le métabolisme d'Ibuprofène [323,324], trois mécanismes de dégradation catalytique peuvent être envisagés (schéma VI.2), dans lesquelles l'hydroxylation, la déméthylation, la décarboxylation, la libération du groupement isobutylique, et l'oxydation des groupes d'hydroxyle sont décrits en tant qu'étapes principales pendant les processus de transformation.

Dans le premier schéma réactionnel, le groupement méthylpropyle et le groupement phényle carboxylique sont attaqués par les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former des espèces mono-hydroxylés (P_1). Ce dernier se transforme en 1-Ethyl-4-isobutylbenzene (P_4) par oxydation ou en sous produit P_5 par décarboxylation, qui se transforme par la suite en 4-éthylbenzaldehyde (P_6 , $m/z=133$).

Parallèlement à la réaction d'oxydation ou de décarboxylation du mono-hydroxylé (P_1), le groupement méthyle est attaqué par les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former le sous produit (P_2). Ce dernier subit le même mécanisme réactionnel que le produit de départ, à savoir: l'hydroxylation qui le transforme en [4-(2-méthylpropyl) phényl]acétique acide (P_3), puis la déméthylation et la décarboxylation pour le transformer finalement en 4-éthylbenzaldehyde (P_6).

Dans le troisième schéma réactionnel, par attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ l'ibuprofène subit une rupture de la liaison C-C produisant ainsi un nouveau composé organique qui est l'acide phénylacétique (P_7) et un radical isobutylique.

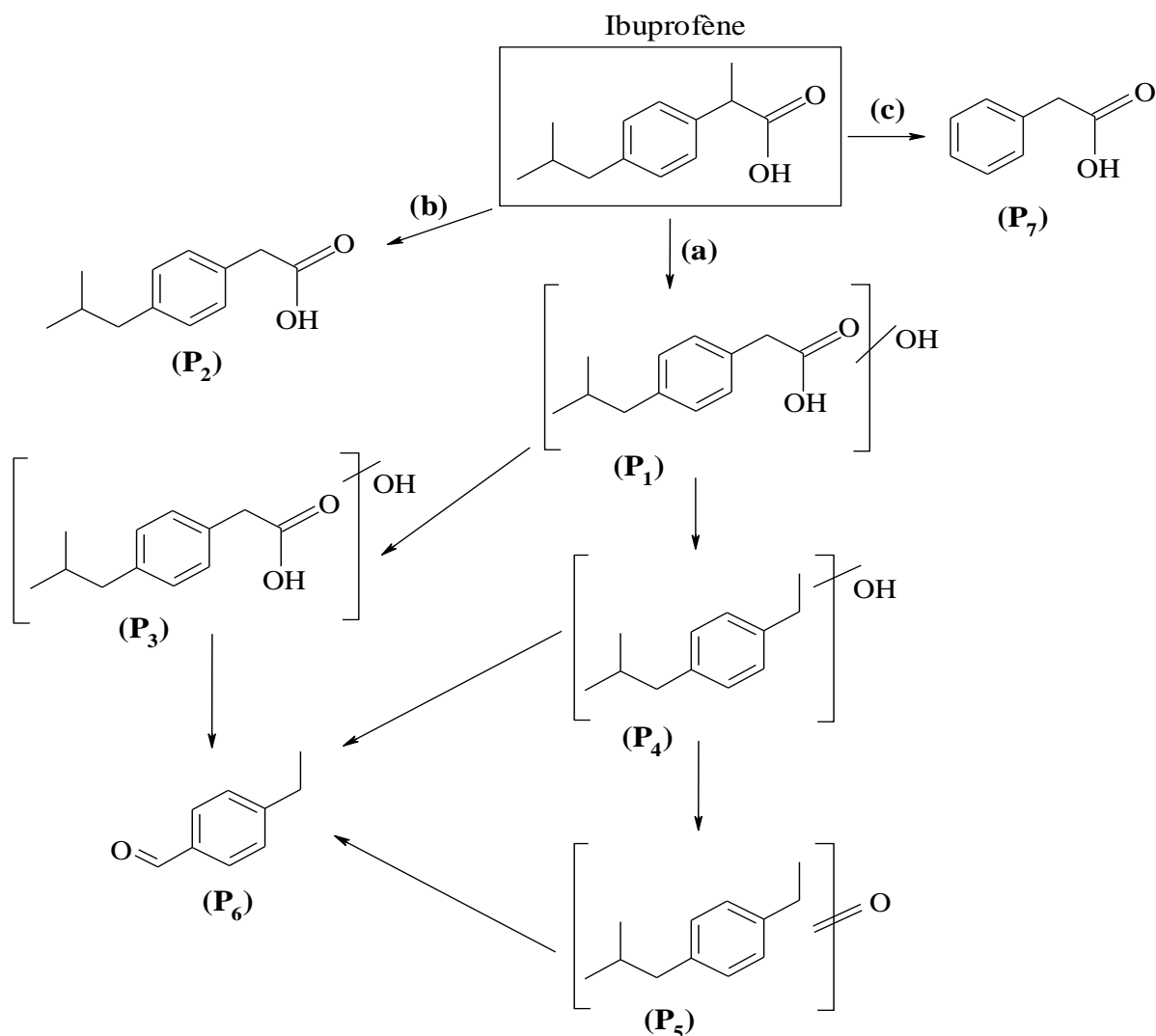


Schéma VI.2 : Mécanisme séquentiel de dégradation photocatalytique de l'ibuprofène proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels [308].

VI.7. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été vu que la photocatalyse hétérogène est un procédé émergent et efficace pour le traitement et la minéralisation des effluents pollués par des composés pharmaceutiques. Le catalyseur TiO_2 Degussa-P25 en poudre utilisé a montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis des deux polluants organiques étudiés (l'oxytétracycline et l'ibuprofène). L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que:

L'adsorption ne permet pas d'éliminer de manière significative les deux polluants organiques, cette dernière a permis de retenir 24% de la concentration initiale de l'oxytétracycline et 11 % de la concentration initiale de l'ibuprofène.

La dégradation photocatalytique dépend de la concentration initiale en polluant à dégrader, Le temps nécessaire pour la dégradation augmente à mesure que la concentration initiale du polluant augmente;

Le pH est un paramètre à prendre en considération. Pour l'oxytétracycline l'efficacité de dégradation est meilleure pour les valeurs de pH supérieurs au point isoélectrique du TiO_2 alors que pour l'ibuprofène une disparition presque totale est constatée à $\text{pH}=4,52$ (inférieur au point isoélectrique du TiO_2) après 180 min d'irradiation à cause des forces électrostatiques attractrices entre les molécules d'Ibuprofène, négativement chargées et la charge positive de la surface de TiO_2 ;

La vitesse initiale de dégradation augmente de manière graduelle avec l'augmentation de la charge en TiO_2 dans le système réactionnel, jusqu'à atteindre un maximum à 1 g/l indiquant une progressive saturation de l'absorption photonique pour un flux incident donné.

Dans le domaine de température étudié, la variation de la température influence peu le processus photocatalytique, donc une température ambiante permet des économies d'énergie; le taux de dégradation des deux polluants organiques augmente avec le flux photonique dans le domaine étudié. Ce qui confirme la nature photo-induite de la réaction photocatalytique.

***Chapitre VII : Dégradation
photocatalytique dans le réacteur
à lit fixe et à film ruisselant***

VII.1. Introduction

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques.

Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, le TiO_2 est pris comme solide photo actif de référence. Son utilisation sous forme de poudre dans le traitement des effluents liquides est un frein pour le développement de cette technique au niveau industriel. La mise en solution du dioxyde de titane conduit à une solution colloïdale difficile à éliminer à la fin du traitement. Pour y arriver, il est souvent nécessaire de procéder à une nano filtration, un procédé très coûteux au niveau de sa mise en œuvre. Pour détourner cette difficulté, une nouvelle génération de TiO_2 a été mise sur le marché. Il s'agit de catalyseurs à base de TiO_2 déposé sur différents matériaux [325].

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour préparer ces nouveaux catalyseurs. Plusieurs matériaux ont servi de supports [326], fibres de verres, fibres optiques, verre, métaux, polymères. Parmi ces matériaux on trouve le matériau photocatalytique "média 1048" conçu et commercialisé par la société "Ahlstrom paper group" pour le traitement des effluents est constitué de cellulose sur laquelle on a déposé du TiO_2 [325,327]. Les performances photocatalytiques de ce matériau ainsi que l'influence de certains paramètres ont alors été étudiées. Cependant, avant toute analyse, nous nous sommes intéressés à la capacité du matériau "média 1048" à adsorber les deux polluants pharmaceutiques étudiés (l'oxytétracycline et l'ibuprofène). Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption des deux polluants à la surface du catalyseur supporté et dans un second temps, nous avons étudié la cinétique de disparition du polluant en présence du catalyseur supporté.

VII.2. Adsorption des deux polluants pharmaceutiques sur le "média 1048"

Le but de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des deux polluants pharmaceutiques (oxytétracycline et ibuprofène). Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à faire circuler la solution à traiter dans la cuve d'irradiation qui contient le photocatalyseur supporté "médiat 1048". Des échantillons sont prélevés à la seringue pendant deux heures. Ils sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'ondes de 223 nm pour l'ibuprofène et 358 nm pour l'oxytétracycline. Aucune filtration n'est nécessaire dans ce cas. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure VII.1.

Pour les deux polluants, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 40 minutes. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Cela est observé pour tous les phénomènes d'adsorption et les auteurs attribuent ce

comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les grains de l'adsorbant [267,268]. Il est donc impératif de laisser le circuit en marche au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation de la solution à traiter.

Ces deux courbes montrent aussi que dans les mêmes conditions, les deux polluants pharmaceutiques ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide. La quantité d'oxytétracycline adsorbée à l'équilibre est nettement supérieure à celle de l'ibuprofène. Cette différence est due probablement à la structure de chaque molécule.

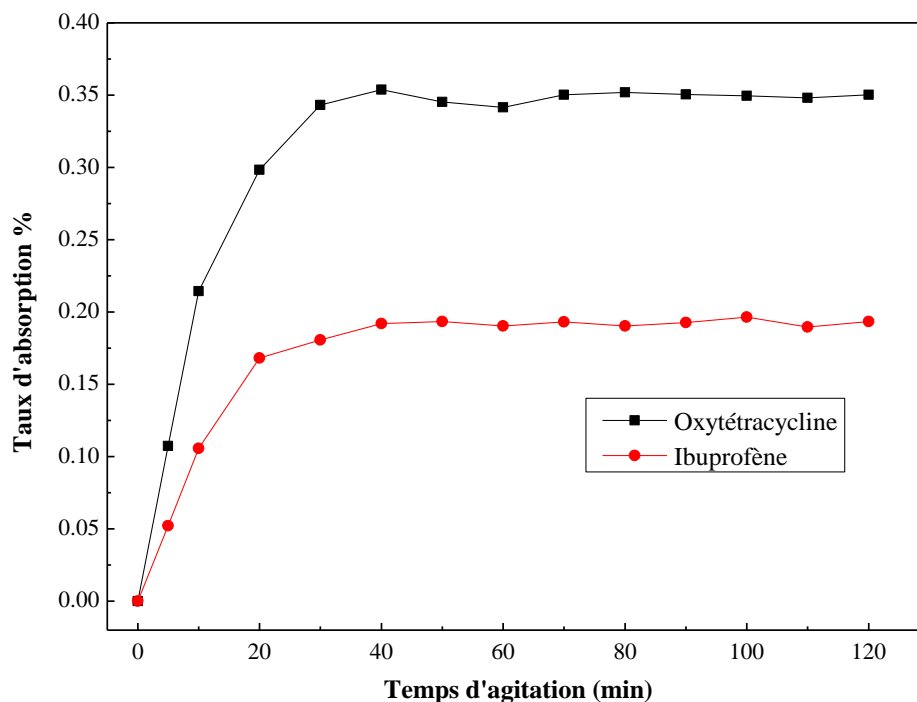


Figure VII. 1 : Cinétiques d'adsorption des deux polluants pharmaceutiques sur le catalyseur média 1048.

VII.3. Etudes du Vieillissement du catalyseur supporté

Nous avons envisagé la possibilité d'utiliser plusieurs fois le même matériau catalytique (papier non tissé 1048). Ceci permettra de mieux rendre compte de son utilité et de rentabiliser d'avantage son activité photocatalytique. Pour ce faire, des essais successifs de dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline ont été réalisés sur le même photocatalyseur, qui est juste rincé avec de l'eau distillée puis séché à l'air libre entre expériences. La figure VII.2 rend compte de l'efficacité du photocatalyseur utilisé.

Le résultat obtenu montre que le photocatalyseur ((papier non tissé "média 1048") peut être utilisé plusieurs fois sans perdre son efficacité. Excepté la première utilisation, l'activité photocatalytique reste inchangée. Il est possible qu'au cours de la première utilisation, des particules de dioxyde de titane les moins liées au support se détacheraient et passe en solution, et par conséquent leur activité photocatalytique serait plus importante. Un autre point qui pourrait contribuer à cette perte de l'activité photocatalytique, est l'empoisonnement de la surface du catalyseur par les sous produits issus de la photodégradation de l'oxytétracycline

durant la première utilisation. Ainsi, le papier non tissé 1048 peut servir plusieurs fois sans aucune perte significative de son efficacité. Ceci nous paraît un avantage supplémentaire pour l'utilisation de ce support photocatalytique.

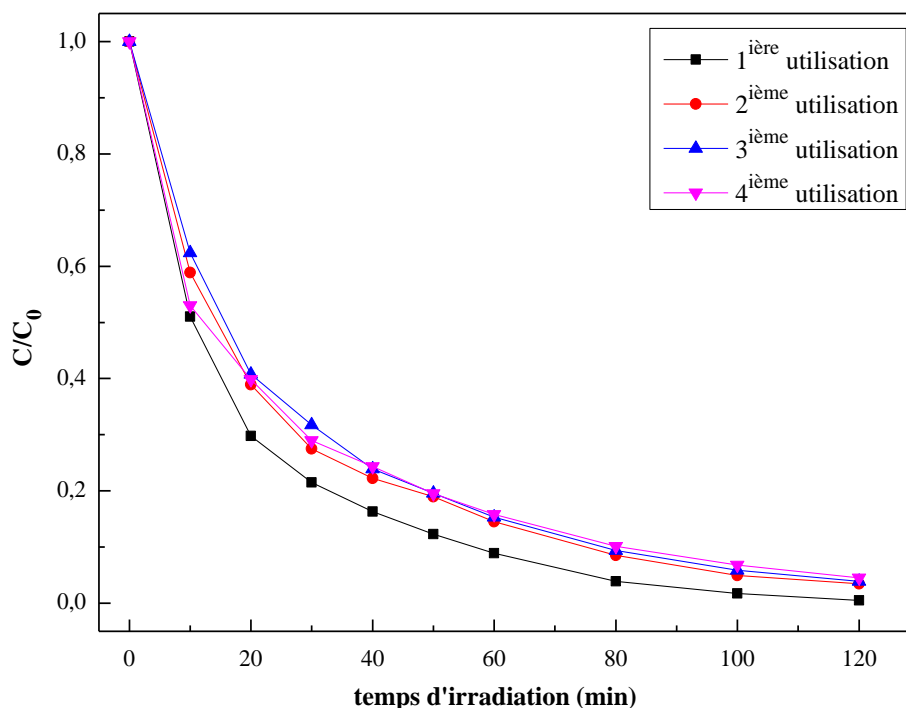


Figure VII. 2 : Essais répétitifs de dégradations de l'oxytétracycline sur le même média photocatalyseur (papier non tissé "média 1048").

VII.4. Effet de la vitesse de recirculation

VII.4.1. Cas de l'ibuprofène

L'influence du débit de recirculation sur le taux de dégradation d'une solution d'ibuprofène (20mg/l) a été étudiée en fonction du temps d'irradiation en variant le débit de recirculation entre 300 et 700 ml/min. Les résultats obtenus au cours de l'irradiation par les rayons UV-A sont résumés sur la figure VII.3.

Il ressort de cette figure que le temps de passage de l'ibuprofène au sein du réacteur a une influence remarquable et considérable sur le taux de dégradation. En effet, l'augmentation du débit de recirculation de 300 ml/min à 600 ml/min engendre un accroissement de l'efficacité de dégradation. Après 3 h d'irradiation, le taux de dégradation passe de 51% à 91%. Cependant, au-delà de 600ml/min, l'augmentation du débit conduit à une diminution du taux de dégradation, prouvant ainsi que le débit optimal est de 600 ml/min. Ce résultat était logiquement attendu du fait d'un temps de passage plus court lorsque nous augmentons le débit et donc une conversion plus faible correspondant à un temps de contact du polluant moindre avec la surface catalytique. Dans ce cas une grande partie des molécules quitte la cuve d'irradiation sans contact avec la surface catalytique. Les courbes distinctes, obtenues, avec 300, 450 et 600 ml/min, indiquent, également, que l'élimination de l'IBU est la résultante de couplage de deux processus élémentaires successives : une diffusion moléculaire,

localisée principalement dans le film entourant la particule de TiO_2 et l'oxydation proprement dite par $l^{\bullet}OH$.

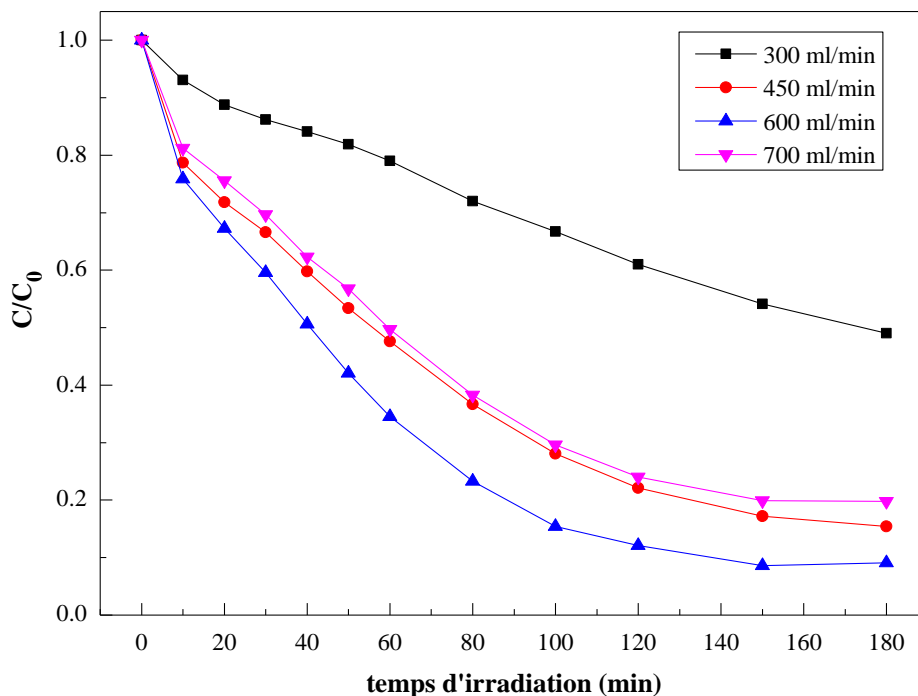


Figure VII. 3 : Cinétiques de dégradation de l'ibuprofène sur le Papier Ahlström avec différents débits volumiques, (flux photonique = $0,2 \text{ mW/cm}^2$, pH libre).

La présentation semi-logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée en ibuprofène est donnée sur la figure VII.4. Les droites obtenues montrent que la loi cinétique d'ordre 1 est vérifiée. L'ensemble des paramètres cinétiques calculés est rassemblé dans le tableau VII.1.

Tableau VII. 1 : paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de l'IBU en fonction du débit de recirculation de la solution (pH libre, $T=20^{\circ}\text{C}$, $[\text{IBU}]_0 = 20 \text{ mg/L}$).

Débit (ml/min)	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2	Taux de dégradation %
300	0,0040	173,29	0,987	51
450	0,0116	59,75	0,984	84,6
600	0,0160	43,32	0,978	90,9
700	0,0106	65,39	0,98	80,2

En analysant ces résultats, nous remarquons une augmentation proportionnelle de la constante cinétique apparente avec le débit de recirculation jusqu'à un maximum à 600ml/min puis elle diminue légèrement pour des forts débits indiquant une progressive saturation de l'absorption photonique pour un flux incident donné. Cette variation ne peut être observée que lorsque la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière du polluant sur la couche de photocatalyseur [328].

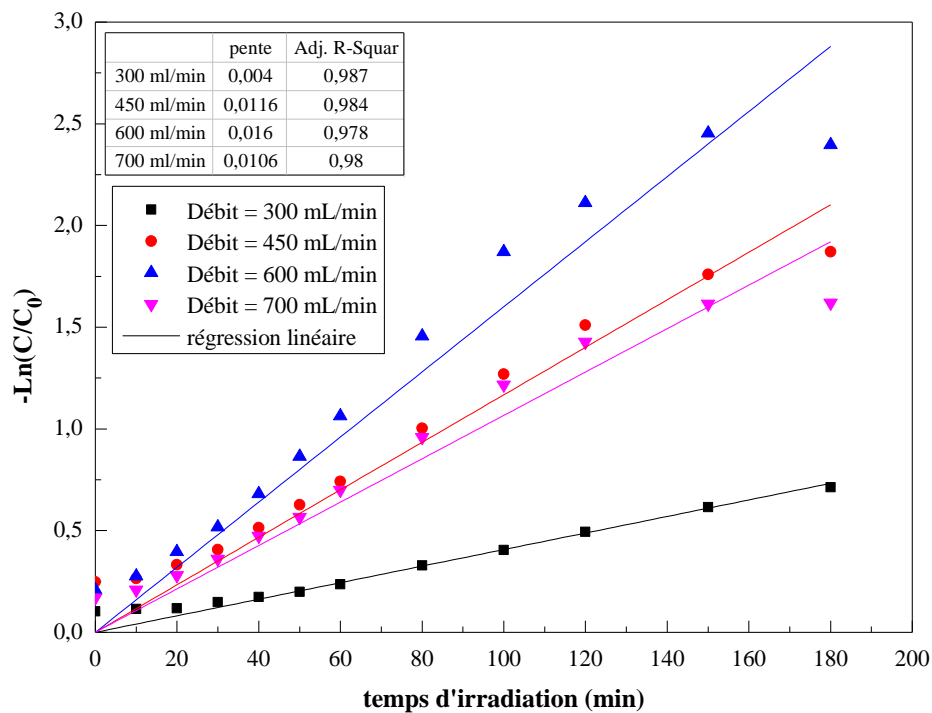


Figure VII. 4 : Représentation de la dégradation de l'ibuprofène selon un modèle cinétique de premier ordre (débit de recirculation variant entre 300 et 700 ml/min).

VII.4.2. Cas de l'oxytétracycline

La Figure VII.5 traduit la variation du taux de dégradation de l'oxytétracycline avec quatre différents débits de recirculation (300, 450, 650 et 700 ml/min).

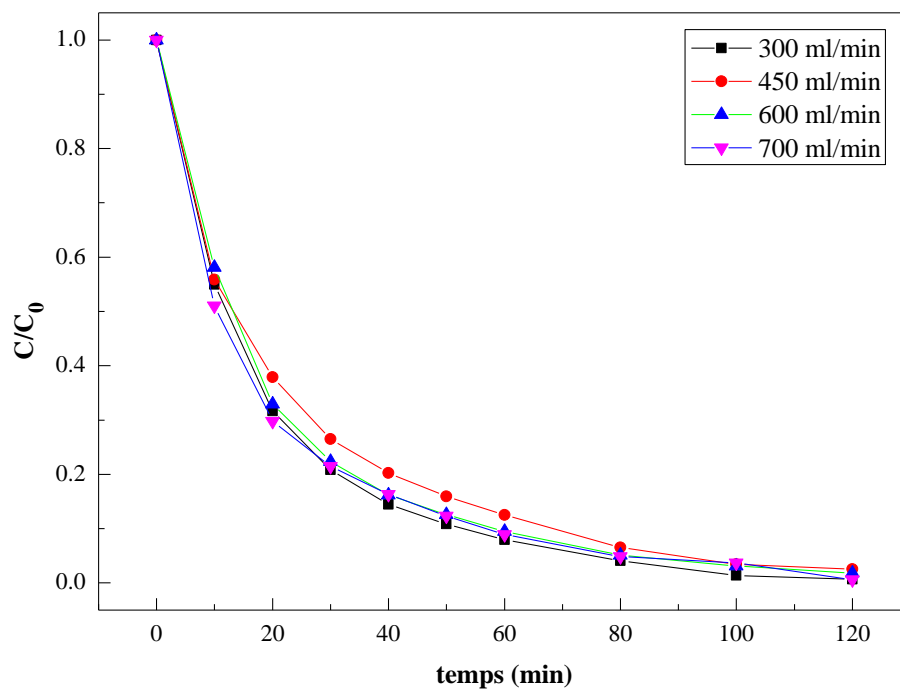


Figure VII. 5 : Cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline sur le Papier Ahlström avec différents débits volumiques, (flux photonique = 0,2 mW/cm², pH libre).

D'après cette figure, la diminution du polluant organique est régulière dans les quatre cas étudiés. Au bout de deux heures d'irradiation, l'oxytétracycline a quasiment disparu. Nous remarquons aussi que le débit de recirculation imposée a peu d'effet sur la vitesse de dégradation de l'oxytétracycline. Toutefois, il a été montré que l'indépendance de la cinétique du débit de recirculation indique que la réaction photochimique est l'étape dominante. Le paramètre cinétique est acquis via la présentation semi-logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée en oxytétracycline donnée sur la figure VII.6.

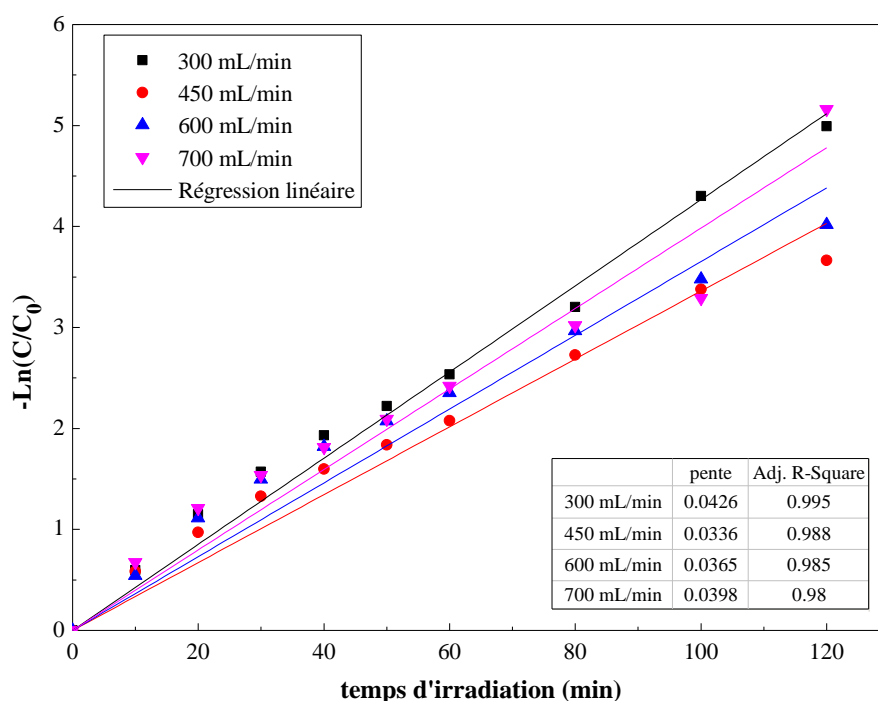


Figure VII. 6 : Représentation de la dégradation de l'oxytétracycline selon un modèle cinétique de premier ordre (débit de recirculation variant entre 300 et 700 ml/min)

Comme l'indique la figure VII.6, l'ordre de la cinétique de dégradation est toujours 1. Les constantes cinétiques de la photodégradation obtenues sont présentées dans le tableau VII.2 avec les coefficients de corrélation qui sont tous sensiblement égaux à 1.

Tableau VII. 2 : paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de l'OTC en fonction du débit de recirculation de la solution (pH libre, T=20°C, [OTC]₀ = 40 mg/L).

Débit (mL/min)	k_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	Taux de dégradation (%)
300	0,0426	16,27	0,995	99,32
450	0,0336	20,63	0,988	97,44
600	0,0365	18,99	0,985	98,20
700	0,0398	17,42	0,980	99,42

L'ordre cinétique de la réaction de dégradation de l'oxytétracycline n'est donc pas fonction du débit de recirculation de la solution. De plus, la constante cinétique apparente de la réaction est presque constante. Cette absence de variation montre que l'étape limitante ne correspond pas à l'étape de transfert de matière externe mais à l'étape de la réaction photochimique.

VII.4.3. Démonstration de l'indépendance de la cinétique de dégradation vis-à-vis du débit de recirculation

Dans notre système, la cuve inclinée, partie irradiée du système, est un photoréacteur en écoulement piston. Il est relié au réservoir de la solution à dégrader. Une pompe assure la recirculation. L'ensemble est (cuve + pompe + réservoir) donc assimilable à un réacteur "Batch". Conformément, à la loi cinétique obtenue auparavant, la réaction de photodégradation de l'oxytétracycline est d'ordre apparent égal à 1 (figure VII.6). Les concentrations C_e et C_s en entrée et en sortie de la cuve irradiée sont liées par l'équation de premier ordre apparent suivante, obtenue après intégration de l'équation différentielle de vitesse :

$$\frac{C_s}{C_e} = \exp(-kt) \quad (\text{VII.1})$$

A cause de la circulation via le réservoir, C_e varie avec le temps selon l'expression (VII.2) qui traduit une agitation parfaite du réservoir:

$$-V_2(dC_e/dt) = Q(C_e - C_s) \quad (\text{VII.2})$$

où V_2 est le volume du réservoir et Q le débit de recirculation de la solution à traiter.

En combinant les équations (VII.1) et (VII.2), on obtient :

$$-V_2(dC_e/dt) = Q[C_e - C_e \exp(-kV_1/Q)] = QC_e[1 - \exp(-kV_1/Q)] \quad (\text{VII.3})$$

où V_1 est le volume de la solution dans la cuve irradiée.

L'intégration de l'équation différentielle (VII.3) donne :

$$[C_e]_{final} = [C_e]_{initial} \exp[-(1 - \exp(-kV_1/Q))[Q \cdot t/V_2]] \quad (\text{VII.4})$$

Si le débit Q est élevée et si kV_1 n'est pas trop grand, l'équation (VII.4) peut être simplifiée car la fraction $(-kV_1/Q)$ est petite :

$$\exp(-kV_1/Q) = \exp(-\varepsilon) \approx 1 - \varepsilon = 1 - kV_1/Q \quad (\text{VII.5})$$

D'où:

$$[C_e]_{final} = [C_e]_{initial} \exp[(-kV_1/Q) \cdot (Q/V_2)t] = [C_e]_{initial} \exp[(-kV_1/V_2)t] \quad (\text{VII.6})$$

Le temps de résidence t_R dans la cuve d'irradiation est égal à :

$$t_R = [V_1/V_T]t = [V_1/(V_1 + V_2)]t = [r/(1 + r)]t \quad (\text{VII.7})$$

Avec : $r = V_1/V_2$

Par suite, l'équation (VII.6) devient :

$$[C_e]_{final} = [C_e]_{initial} \exp[-((1 + r)/r)kt_R] \quad (\text{VII.8})$$

En déterminant le rapport r d'après la géométrie du réacteur, il est possible de calculer la constante cinétique de premier ordre k d'après les variations de concentration en fonction du temps de résidence.

D'après l'équation finale (VII.8), il apparaît que la cinétique de disparition de l'oxytétracycline est indépendante du débit comme illustré par la Figure VII.5 et que le photoréacteur (cuve d'irradiation + réservoir) se comporte effectivement comme un réacteur fermé à agitation parfaite ou "Batch".

VII.5. Influence de l'intensité lumineuse

L'intensité lumineuse est un paramètre très important puisque la réaction photocatalytique est dépendante des photons pour activer le photocatalyseur. Comme notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident sur la dégradation de l'ibuprofène et l'oxytétracycline. Pour cela nous procédons à l'irradiation de ces deux polluants organiques en variant le nombre de lampe. L'ensemble des résultats est représenté sur les figures VII.7 et VII.8.

Les résultats montrent une augmentation du rendement de dégradation en fonction de l'intensité du flux photonique (Figure VII.7 et VII.8). Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide. Cependant, cette augmentation n'est pas proportionnelle. Par exemple, pour l'oxytétracycline, un taux de dégradation de 87 % est obtenu après 180 min d'irradiation par un flux photonique de $0,95 \text{ mW/cm}^2$ alors que ce temps correspond à un rendement de 98 % lorsque la solution est irradiée par un flux photonique de $4,18 \text{ mW/cm}^2$. Pour l'ibuprofène, cette augmentation est moins importante, elle passe de 87% pour un flux photonique de $0,95 \text{ mW/cm}^2$ à 93 % pour un flux de $4,18 \text{ mW/cm}^2$. Ceci s'explique par le fait qu'au-delà d'une certaine valeur, les paires ($e^- h^+$) photogénérées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus. Donc, il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur. Toutes fois, il est impératif d'avoir le champ quantique le plus élevé possible.

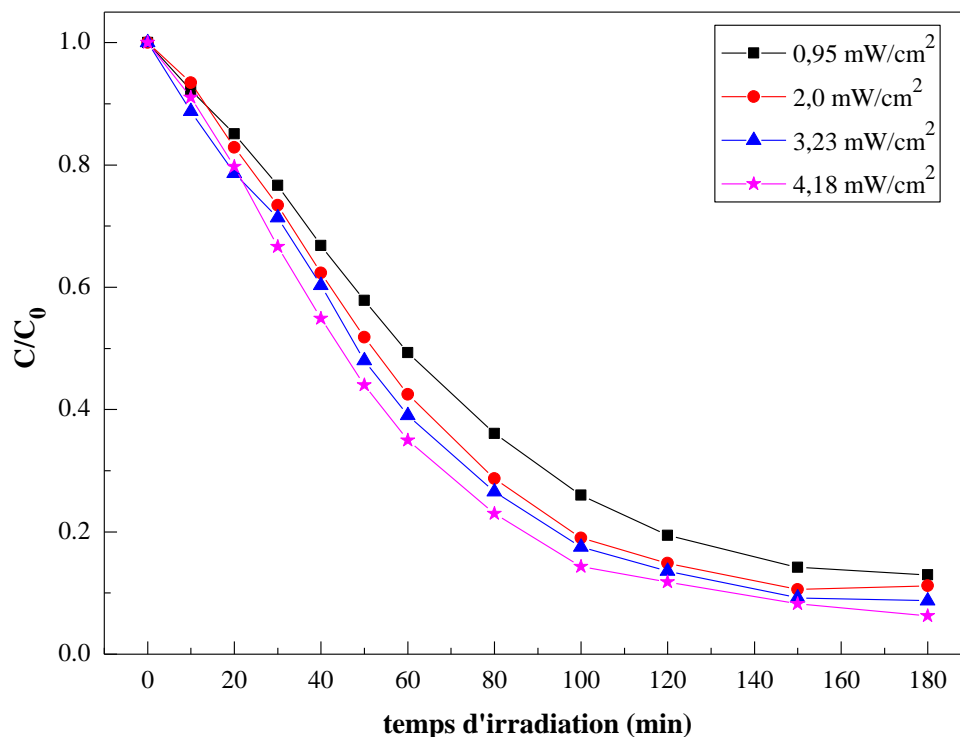


Figure VII. 7 : Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène, pH libre, débit = 600 ml/min

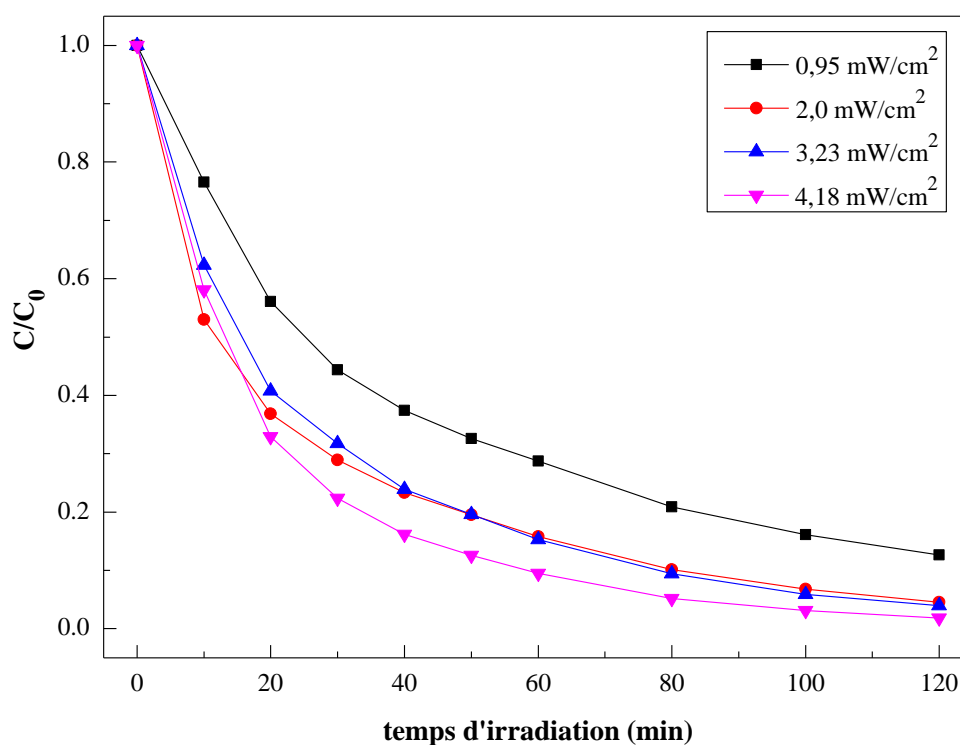


Figure VII. 8 : Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de dégradation de loxytétracycline, pH libre, débit = 600 ml/min.

VII.6. Conclusion

Un montage expérimental, d'un photoréacteur compartimenté, a été conçu afin de réaliser des expériences de photocatalyse en lit fixe et à flux ruisselant. Ce réacteur a montré la même efficacité qu'un réacteur batch avec une dégradation totale obtenue pour l'oxytétracycline après seulement deux heures d'irradiation. De plus, la possibilité d'une réutilisation facile du support-TiO₂ est un avantage non moins important. Il est également possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle.

Les principaux autres résultats déduits des réactions photocatalytiques en lit fixe avec le papier Ahlström sont :

Le catalyseur supporté (papier Ahlström, média 1048) a montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis des polluants pharmaceutiques étudiés (l'oxytétracycline et l'ibuprofène) qui sont connus pour être des composés difficilement biodégradables et cela malgré un léger détachement du dépôt de TiO₂ au cours de la première utilisation.

Le support Ahlström montre une plus grande activité de dégradation photocatalytique pour l'oxytétracycline que pour l'ibuprofène. Ce comportement peut s'expliquer par une constante cinétique de dégradation de l'oxytétracycline trois fois plus importante que celle évaluée pour l'ibuprofène.

L'intensité lumineuse agit sur la vitesse de dégradation selon une loi de puissance, comme cela est habituellement indiqué dans la littérature. La vitesse de dégradation dépend de la concentration initiale en suivant un modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent.

Pour la géométrie considérée, les débits de recirculation imposés ont peu d'effet sur la vitesse de dégradation. Toutefois, il a été montré que cette absence apparente d'influence du débit est liée au fonctionnement du réacteur en multi-passages. Un réacteur à simple passage aurait une efficacité de traitement qui diminuerait avec l'augmentation du débit, du fait de la diminution du temps de contact entre les molécules à dégrader et le photocatalyseur.

***Chapitre VIII : Mise en œuvre
de Réseaux de Neurones
Artificiels***

VIII.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre III qu'il existe différents types de modèles pour les systèmes non-linéaires, dont les réseaux de neurones. Cependant, la modélisation neuronale, regroupe sous une même appellation des familles de modèles différentes.

Parmi les modèles neuronaux existants, un certain nombre sont uniquement dédiés à la prédiction. Néanmoins, la qualité de la réponse est dépendante de la structure choisie. En effet, il n'existe aucune théorie prouvant qu'une structure peut être meilleure d'une autre. Cependant, de nombreux choix peuvent être effectués afin d'obtenir une structure plus adaptée en fonction du problème posé.

C'est pourquoi, dans cette section, nous définissons les principales notions inhérentes aux RNA. Une fois la structure générale ainsi définie, il nous reste à déterminer l'architecture précise que nous allons utiliser. En effet, nous ne connaissons toujours pas le nombre de couches cachées nécessaires pour prédire les différents taux de dégradation. Nous ne savons pas le nombre de neurone dans chaque couche cachée. Nous ne savons pas quelle fonction d'activation inclure dans les neurones des couches cachées et de sortie.

Dans ce chapitre, Nous commencerons par le choix de l'architecture proprement dite et des choix des fonctions d'activation pour les neurones des couches cachées et de sortie. Une fois fixée l'architecture du réseau étudié, nous passerons à l'optimisation du nombre de couche cachée ainsi qu'au nombre de neurones par couche cachée. Finalement, nous présenterons les divers indicateurs de qualité, permettant de tester les résultats des divers PMC (Perceptron Multi Couches) proposés. Cette procédure nous apporte une bonne connaissance de la réaction photochimique et des rendments d'élimination dans un domaine expérimental donné.

VIII.2. Optimisation de l'architecture

Cette partie présente la démarche d'optimisation de l'architecture du réseau de neurones. Les variables d'optimisation sont ici le nombre de couches cachées et le nombre de neurones par couche. Les performances des architectures testées sont évaluées sur la base de deux critères qui sont :

- L'erreur quadratique moyenne (MSE) :

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^N (|y_{p,i} - y_{exp,i}|)^2}{N} \quad (\text{VIII.1})$$

- Le coefficient de corrélation (R^2) :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{p,i} - y_{exp,i})}{\sum_{i=1}^N (y_{p,i} - y_m)} \quad (\text{VIII.2})$$

Où :

N : Nombre total de points de la base de données considérée ;

$y_{p,i}$: la sortie du réseau ;

$y_{exp,i}$: la valeur expérimentale; et y_m : la moyenne des sorties RNA.

VIII.3. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline

La base de données utilisée pour la mise en œuvre du RNA est constituée de 448 exemples de couples de vecteurs Entrées/Sorties. 336 exemples sont utilisés pour l'apprentissage du réseau, 56 exemples pour le test et 56 exemples pour la validation. Le choix des trois groupes d'exemples a été fait de manière aléatoire. De plus, la base de données d'apprentissage couvre la totalité de la gamme de variation du paramètre considéré (concentration initiale du polluant, pH initial de la solution, la quantité de TiO_2 utilisée ainsi que le temps d'irradiation). Le développement du modèle neuronal a été effectué à l'aide de Matlab2011 et de la boîte à outils 'Neural Network'. Cette dernière présente de nombreux avantages : définition simple des architectures, choix des critères d'arrêt, choix des fonctions de transfert, choix des algorithmes d'optimisation.

VIII.3.1. Architecture adoptée

L'architecture, optimisée, est présentée sur la figure VIII.1. Le PMC est constitué d'une couche d'entrées, une seule couche cachée avec un nombre de neurones optimisé et une seule sortie. Le PMC utilise 4 informations d'entrée qui sont : la concentration initiale du polluant, le pH initial de la solution, la quantité de TiO_2 utilisée et le temps d'irradiation. La sortie de RNA testée est le taux de dégradation. Un neurone dit, de biais, est généralement ajouté sur la couche de sortie et la couche cachée afin d'améliorer la convergence lors de la phase d'apprentissage. Au sein du réseau de neurones, chaque neurone de biais est uniquement connecté à la couche en aval de sa couche d'appartenance comme le montre la figure VIII.1. L'architecture du PMC a été optimisée selon une procédure de type "test-et-erreur". Cette procédure consiste à tester différentes architectures et à retenir l'architecture la plus efficace au regard d'un objectif de performance fixé.

VIII.3.2. Nombre de neurones de la couche cachée

Les neurones de la couche cachée permettent d'augmenter le nombre de paramètres internes du réseau, et donc le caractère non linéaire du modèle. Avec les propriétés de la fonction f utilisée (fonction sigmoïde), l'utilisation d'une seule couche cachée est suffisante pour approcher n'importe quelle fonction non linéaire [330]. Par conséquent, les réseaux utilisés dans cette étude sont constitués de trois couches. Le nombre de neurones de la couche cachée n'est pas fixé a priori. Il est déterminé pendant l'apprentissage.

Pour mieux mettre en évidence l'influence du nombre de neurones cachés sur le résultat du réseau, vingt-quatre réseaux à une couche cachée de un à 24 neurones ont été testés afin de définir la meilleure architecture. Pour chaque apprentissage, la division des données dans les trois séries était identique. L'optimisation des poids est réalisée sur la base d'apprentissage.

Dans nos travaux, cet apprentissage est conduit pendant un nombre d'itérations donné égal à 1000 itérations. Les résultats, correspondant aux coefficients de régression (R^2) ainsi qu'à l'erreur quadratique moyenne (MSE), sont présentés dans le tableau VIII.1.

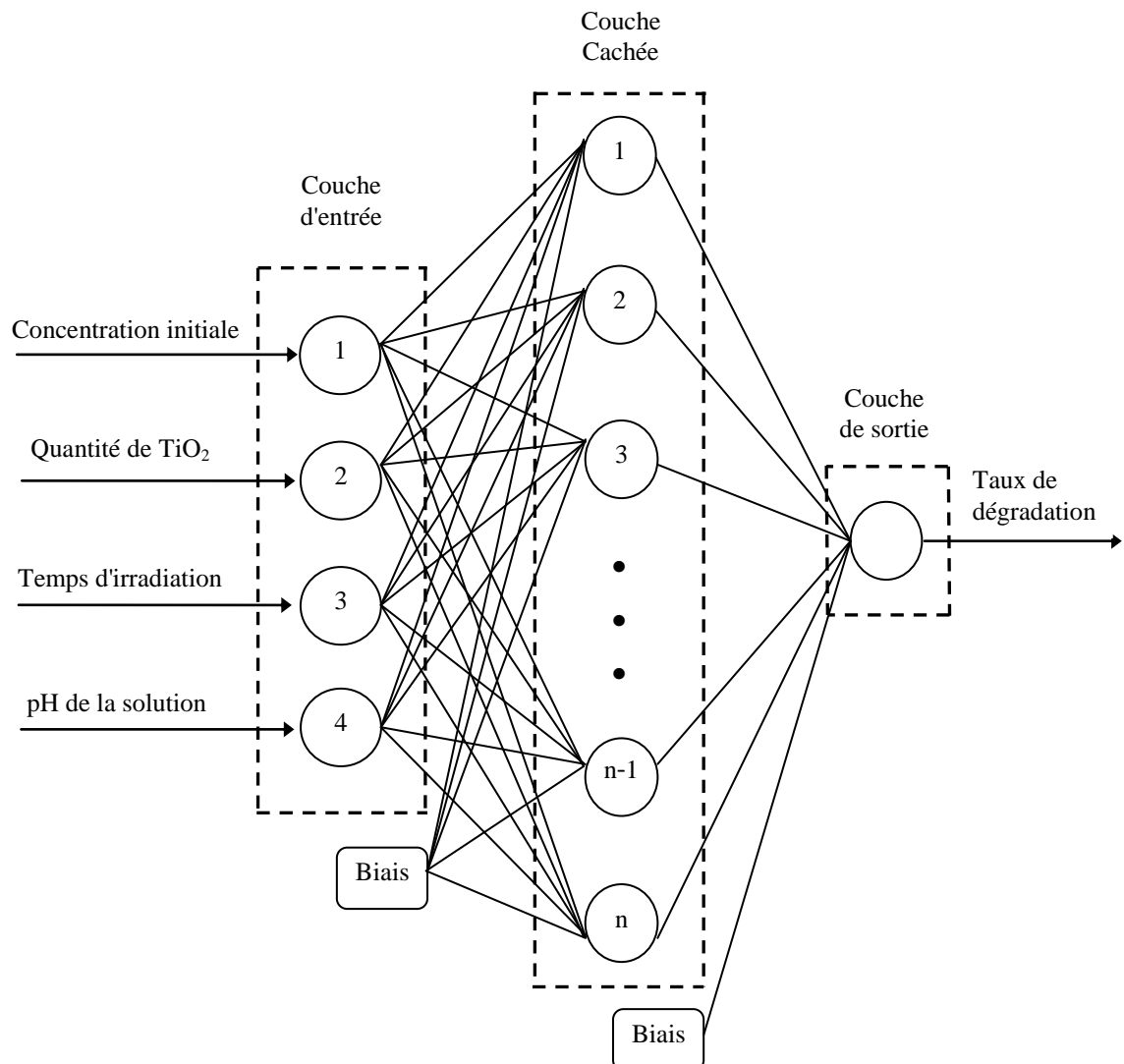


Figure VIII. 1 : Schéma du réseau de neurones artificiels utilisé.

Les résultats du tableau VIII.1 montrent que le coefficient de régression ainsi que l'erreur quadratique moyenne varient en fonction du nombre de neurones cachés. Nous remarquons aussi que le coefficient de régression s'améliore lorsque le nombre de neurones augmente jusqu'à environ 18 où le coefficient de régression atteint une valeur de 0,9978. A partir de ce nombre de neurones en couche cachée, une stabilisation des performances est notée.

L'évolution de l'erreur quadratique moyenne (MSE) en fonction du nombre de neurones en couche cachée est présentée sur la figure VIII.2 (architecture à une couche cachée). La comparaison entre l'erreur recueillie à la sortie des réseaux, nous permet de conclure que cette

erreur est plus petite ($7.504E-04$) pour un nombre de neurones dans la couche cachée égal à dix-huit.

Tableau VIII. 1 : Variation des coefficients de régression (R^2) ainsi que l'erreur quadratique moyenne (MSE) en fonction du nombre de neurones cachés.

Nombre de neurones	R^2	MSE	Nombre de neurones	R^2	MSE
1	0,7272	0,0315	13	0,9868	0,0013
2	0,9121	0,0093	14	0,9860	0,0026
3	0,9480	0,0074	15	0,9902	0,0021
4	0,9650	0,0043	16	0,9877	0,0025
5	0,9594	0,0056	17	0,9891	0,0016
6	0,9821	0,0030	18	0,9978	7,504e-04
7	0,9688	0,0042	19	0,9584	0,0035
8	0,9645	0,0023	20	0,9901	0,0025
9	0,9806	0,0036	21	0,9825	0,0017
10	0,9841	0,0035	22	0,9805	0,0031
11	0,9792	0,0032	23	0,9790	0,0032
12	0,9884	0,0026	24	0,9866	0,0033

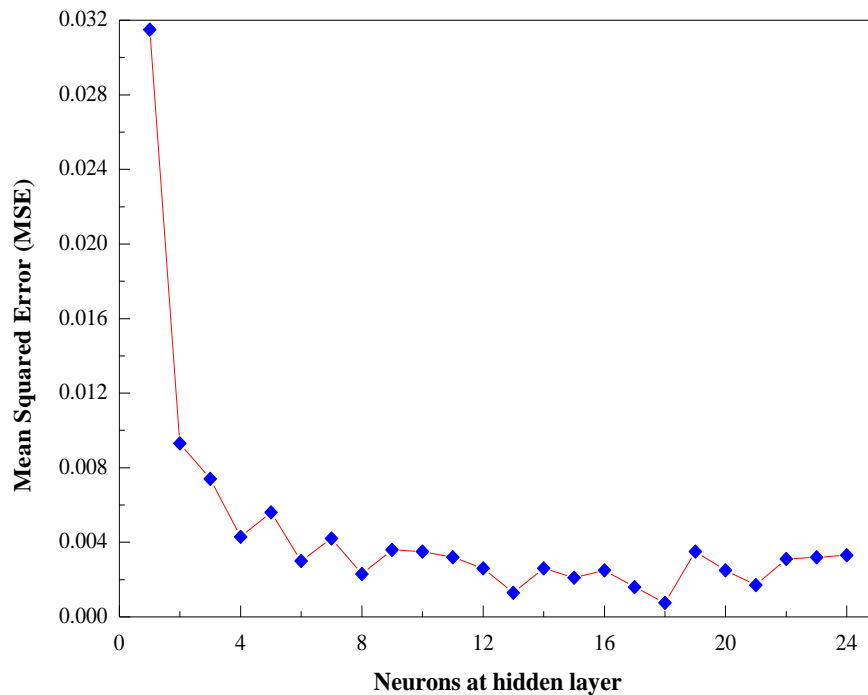


Figure VIII. 2 : Effet du nombre de neurones dans la couche cachée sur les performances du RNA.

Pour mieux comparer, nous avons observé l'erreur quadratique moyenne sur les sorties du réseau pour la base d'apprentissage, de test et de validation en fonction du nombre d'itérations (Figure VIII.3).

Sur cette figure, nous pouvons distinguer les courbes de l'erreur quadratique moyenne appelée aussi l'erreur d'apprentissage normalisée (MSE) sur les données d'entraînement (Train), de validation (Validation) et de test (Test). L'algorithme d'apprentissage utilisé est l'algorithme de Levenberg-Maquardt avec la fonction 'sigmoïde' en tant que fonction d'activation de la couche cachée. Au début de l'apprentissage, pour les premières itérations, l'erreur sur les trois bases est grande, étant donné que les poids initiaux sont choisis aléatoirement. L'erreur sur la base d'apprentissage diminue ensuite avec le nombre d'itérations pour atteindre un minimum après 43 itérations. Nous avons constaté que 18 neurones étaient optimisés pour réaliser le minimum de l'erreur quadratique moyenne qui est 0,0007504 sur les données d'entraînement, validation et de test comme le montre la Figure VIII.3.

Les deux critères d'évaluation de performances (coefficient de régression ainsi que l'erreur quadratique moyenne) montrent que les meilleures performances des RNA sont données par une architecture qui contient 18 neurones dans la couche cachée. Le réseau 4-18-1 semble donc être le réseau le plus approprié pour la prédiction de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline et sera donc retenu pour la suite des analyses.

Une fois que l'algorithme est optimisé, les poids retenus sont ceux qui correspondent à l'erreur minimale sur la base d'apprentissage (tableau VIII.2).

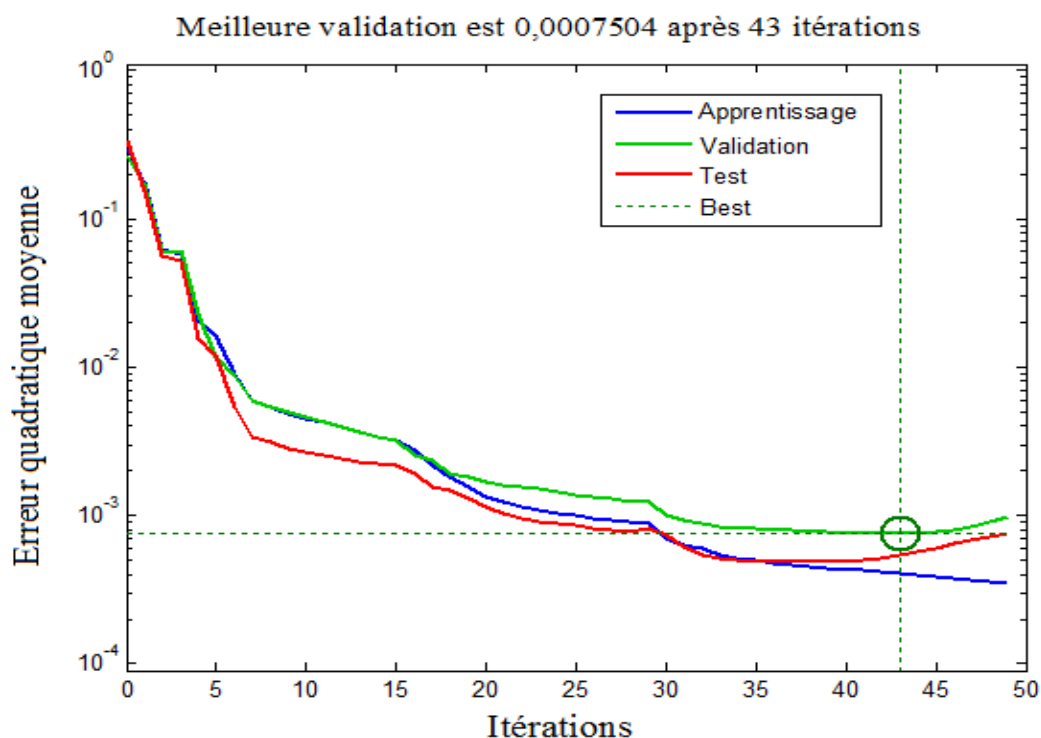


Figure VIII. 3 : Evolution de l'erreur quadratique moyenne pour les trois bases, d'apprentissage, de validation et de test, en fonction du nombre d'itérations.

Tableau VIII. 2 : Poids synaptiques et biais de l'architecture optimisée pour la prédiction de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline.

w_1				w_2	b_1	b_2
$x(1)$	$x(2)$	$x(3)$	$x(4)$			
-9,1623	-4,4703	0,0389	6,6506	-2,7141	-12,261	8,3944
2,6629	-5,618	0,966	1,0483	-2,0155	-4,7853	
2,2725	-3,5879	-1,0199	-3,2354	0,4406	-5,9591	
2,9705	0,3565	-3,8294	-2,0867	1,3457	-0,6024	
3,9241	-3,3822	-0,5971	1,4636	2,0595	-3,2177	
-3,6324	4,0706	0,0252	-1,8476	2,2241	2,2693	
-0,0124	0,9307	14,2795	-0,0875	-8,0901	14,309	
-0,1843	4,3144	5,2989	6,3068	-3,3051	1,2609	
0,2918	-5,8279	-9,9219	0,9280	-2,2085	-3,3124	
-0,4099	4,5858	3,4056	6,4729	3,5941	0,8083	
-0,4137	-2,8091	3,4247	-1,5025	-0,5647	1,2692	
-1,1672	-4,3848	2,105	2,596	3,5142	-5,0405	
1,9256	0,5828	-3,6491	-2,3463	-2,0332	-0,1841	
-7,7105	-0,1419	-0,5099	-0,9629	0,7735	-5,5992	
3,7739	1,1939	3,7909	0,8962	0,3586	6,3907	
6,2795	3,9198	-3,978	4,1991	-2,1664	7,8506	
1,5687	-2,6576	2,1884	5,2203	-1,2519	4,557	
-25,7053	-0,41855	-0,1217	0,5015	16,6521	-27,96	

Avec:

$$ANN_{output} = Purelin(w_2 * logsig(w_1 * [x(1); x(2); x(3); x(4)] + b_1) + b_2) \quad (VIII.3)$$

$x(1)$, $x(2)$ et $x(3)$ représentent les données de la couche d'entrée ;

w_1 et b_1 représentent respectivement les poids et les biais de la couche cachée;

w_2 et b_2 représentent les poids et le biais de la couche de sortie.

VIII.3.3. Nombre de couches cachées

Après avoir défini le nombre de neurones optimal pour une architecture à une couche cachée, deux PMC ayant respectivement une et deux couches cachées à 18 neurones par couche ont été testés afin d'évaluer l'apport d'une couche supplémentaire en termes de performance.

Les tableaux VIII.3-A et VIII.3-B présentent la comparaison de ces 2 architectures sur le coefficient de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne (MSE) mesurés sur les

données d'apprentissage, de validation et de test. Il n'y a pas d'apport significatif de la 2^{ème} couche cachée concernant l'erreur quadratique moyenne (MSE). Par contre, les comparaisons portant sur le coefficient de corrélation, montrent clairement que le PMC à 2 couches cachées est moins performant sur la base de test.

Tableau VIII. 3.A : Erreur quadratique moyenne (MSE) en fonction du nombre de couche cachée à 18 neurones par couche.

PMC à	Erreur quadratique moyenne (MSE)		
	Apprentissage	Test	Validation
Une couche cachée	$7,5.10^{-4}$	$5,67.10^{-4}$	$4,14.10^{-4}$
Deux couches cachées	$9,98.10^{-4}$	$7,651.10^{-3}$	$3,67.10^{-4}$

Tableau VIII.3.B: Coefficient de corrélation (R^2) en fonction du nombre de couche cachée à 18 neurones par couche.

PMC à	Coefficient de corrélation R^2		
	Apprentissage	Test	Validation
une couche cachée	0,998	0,997	0,996
deux couches cachées	0,998	0,954	0,994

VIII.3.4. Algorithme d'apprentissage

Après avoir testé les performances des différents algorithmes d'apprentissage en termes de temps de calcul et de qualité des solutions, nous avons retenu l'algorithme de Levenberg-Marquardt. L'avantage observé de l'algorithme de Levenberg-Marquardt réside dans la réduction du temps de calcul, les erreurs étant du même ordre de grandeur que celles produites par les autres algorithmes testés (descente de gradient, BFGS).

VIII.3.4.1. Fonction de transfert

La fonction de transfert (ou fonction d'activation) applique une transformation linéaire ou non linéaire aux valeurs sommées. Les RNA peuvent utiliser n'importe quelle fonction différentiable comme fonction de transfert. Dans notre étude, après avoir testé plusieurs configurations, nous avons sélectionné une combinaison de fonctions de transfert : *logsig* en couche cachée et *purelin* en couche de sortie.

1. La fonction log-sigmoïde (*logsig*) : la plus fréquente

$$a = \frac{1}{1+e^{-n}} \quad (\text{VIII.4})$$

Il s'agit d'une fonction non linéaire qui génère des sorties entre 0 et 1 (figure VIII.4.A).

Un traitement préalable des variables de la fonction sigmoïde est indispensable pour la prise en compte des totalités des valeurs (faibles et fortes) et pour éviter la saturation des sigmoïdes avec les fortes valeurs de la base de données [331,332]. Ce traitement consiste à normaliser toutes les valeurs de la base de données entre 0 et 1. Cela se fait à travers l'équation suivante :

$$\bar{X} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (\text{VIII.5})$$

2. La fonction tan-sigmoïde (*tansig*)

$$a = \frac{2}{(1 + e^{-2n}) - 1} \quad (\text{VIII.6})$$

La fonction non linéaire *tansig* est aussi fréquemment utilisée surtout si l'on souhaite normaliser les sorties entre -1 et 1 (figure VIII.4.B).

3. La fonction linéaire (*purelin*)

$$a = n \quad (\text{VIII.7})$$

La fonction *purelin* est une fonction linéaire parfois utilisée dans les RNA à rétropropagation quand on veut que les sorties ne se limitent pas à un domaine précis, car cette fonction génère des sorties pouvant prendre n'importe quelle valeur (figure VIII.4.C).

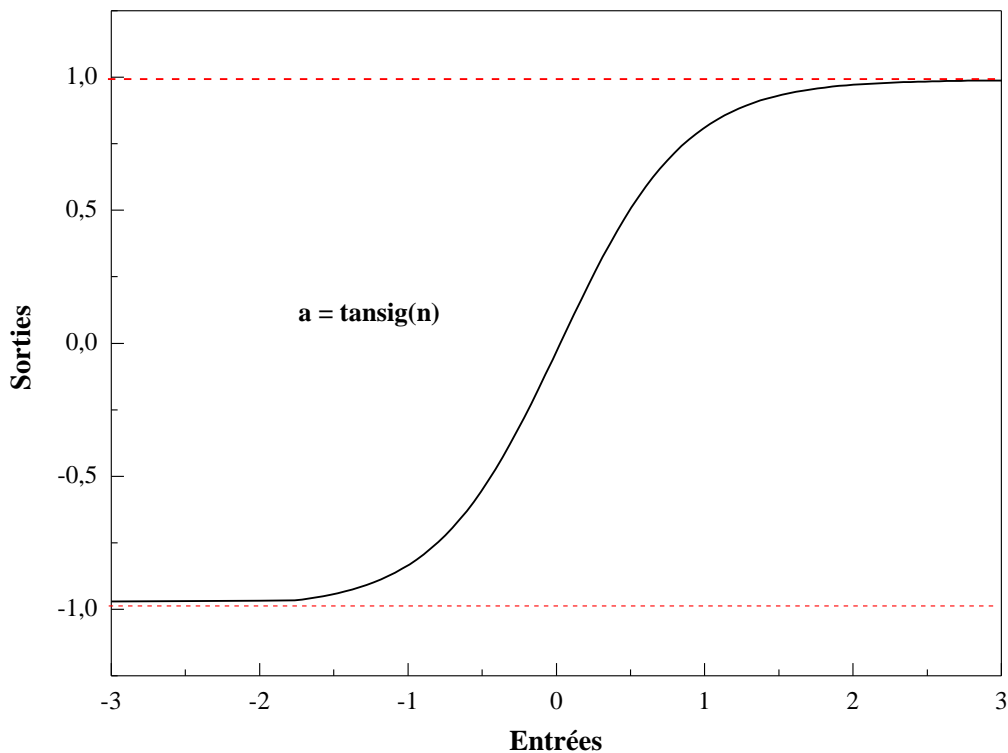


Figure VIII. 4.A : Graphe caractéristique de la fonction tan-sigmoïde (*tansig*)

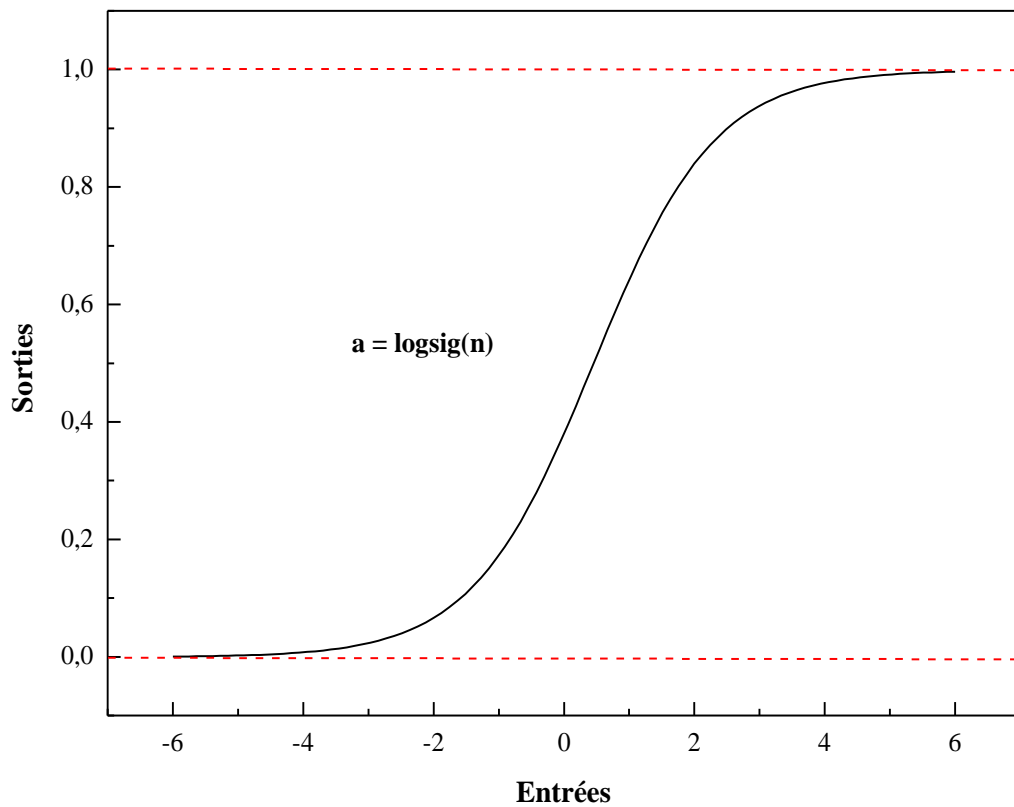


Figure VIII.4.B : Graphe caractéristique de la fonction log-sigmoïde (logsig)

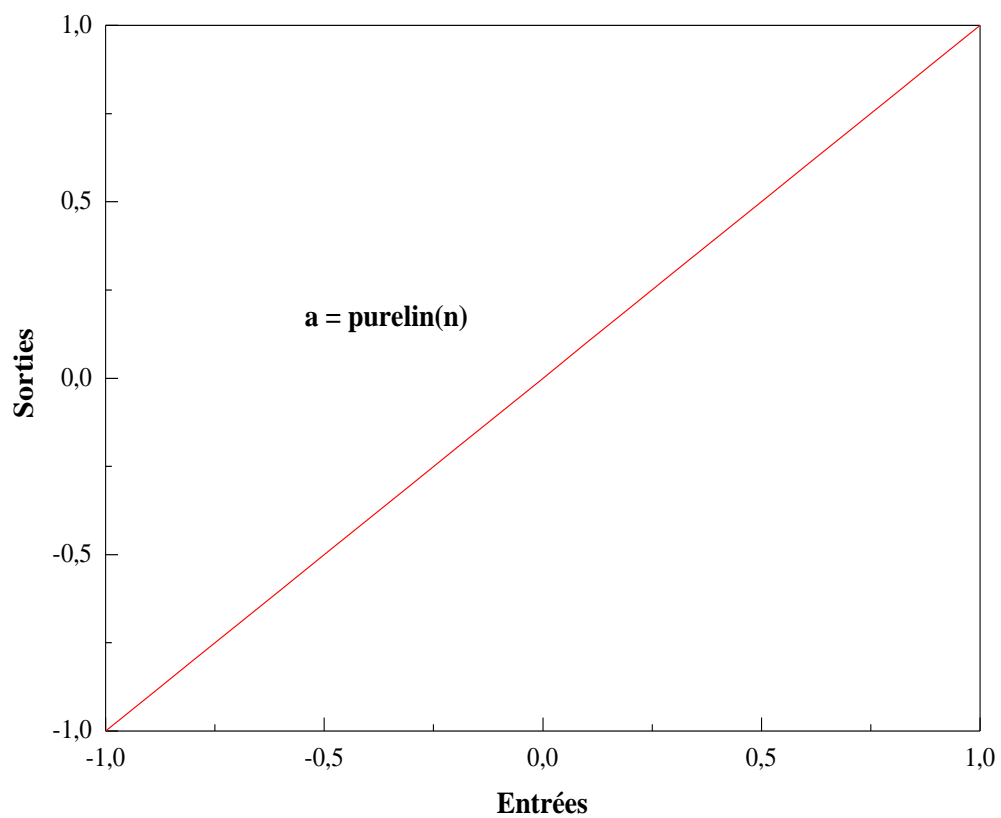


Figure VIII.4.C : Graphe caractéristique de la fonction pureline.

VIII.3.5. Validation du modèle neuronal

L'un des paramètres essentiels qui permettent de juger sur la validation d'un réseau de neurone réalisé, est la corrélation entre les deux sorties: celle obtenue par le réseau et celle désirée et ceci pour les deux ensembles : l'ensemble d'apprentissage et l'ensemble de validation. Un moyen de faire cela est d'effectuer la régression linéaire. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure VIII.5:

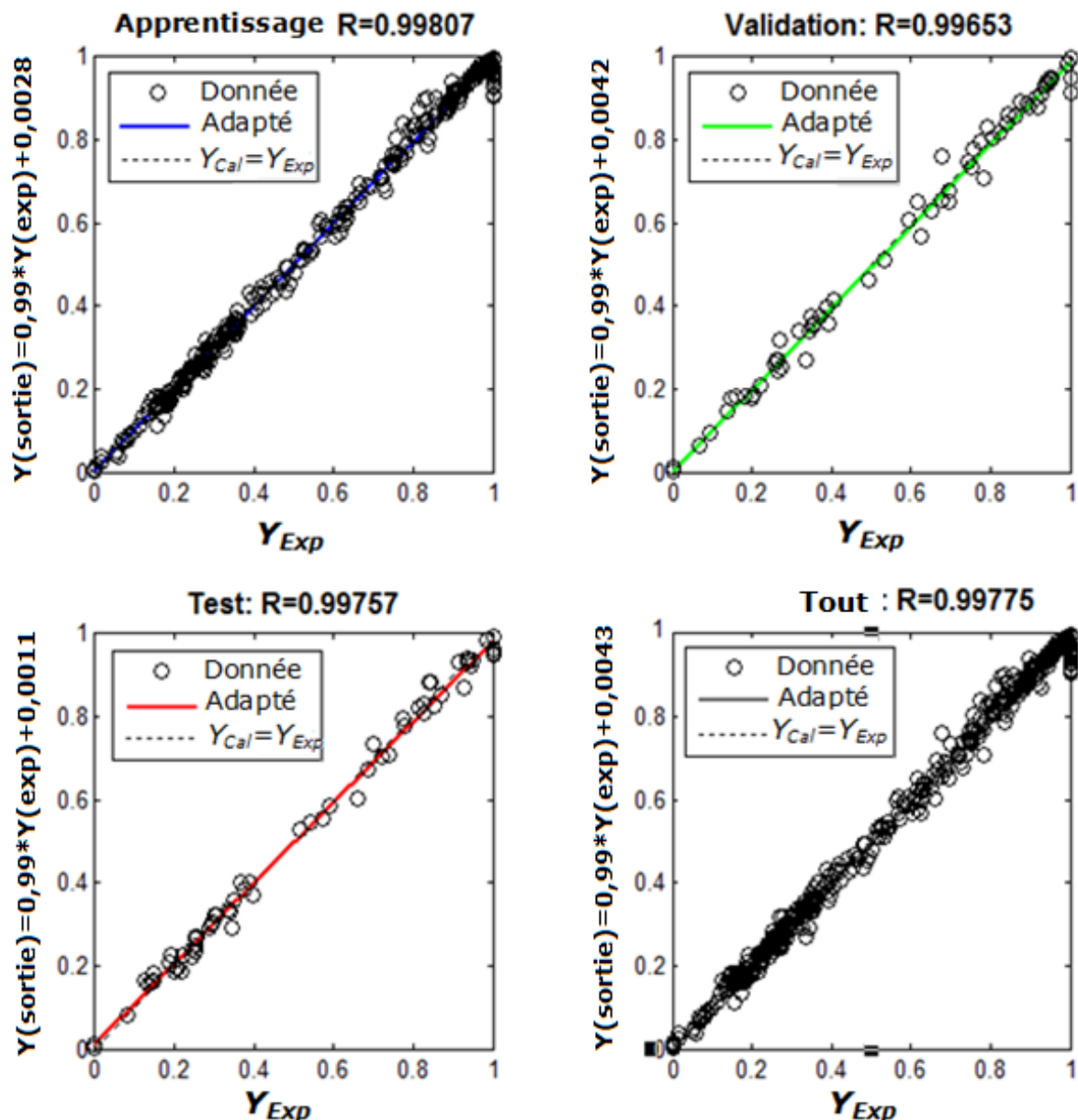


Figure VIII. 5 : Corrélations entre les taux de dégradation de l'oxytétracycline expérimentaux et calculés par RNA pour les trois bases: apprentissage, validation et test.

Sur la figure VIII.5, nous montrons la corrélation existant entre les taux d'élimination mesurés et calculés par le modèle PMC. Concernant la base d'apprentissage, cette figure montre clairement que le modèle prédit le taux d'élimination de l'oxytétracycline avec une bonne précision (coefficient de corrélation égal à 0,99808 et un écart moyen de 1,77%). En

effet, Sur les 336 essais, 84,5 % des points sont prédits avec un écart inférieur à 3%, ce nombre passe à 91% pour une erreur absolue inférieure à 4 %. Concernant la base de test, Sur les 56 essais qui composent cette banque de données, l'erreur absolue mesurée est inférieure à 3 et 5% pour respectivement 91% et 95% des points. Sur la base de validation, le coefficient de corrélation (R^2) est égal à 0,99807 alors que l'erreur absolue mesurée sur 86% des exemples est inférieure à 4%. Sur ces données, nous notons également une erreur moyenne de 2,57%. Ces résultats témoignent donc également des qualités de généralisation du PMC.

VIII.3.6. Résultats

Sur la figure VIII.6, une comparaison a été faite entre les résultats expérimentaux et les courbes obtenues par simulation. Pour chaque expérience, les profils de concentration (C/C_0) relatifs à différentes conditions opératoires (concentration initiale de l'OTC pour la figure 6.VIII.A, la masse du catalyseur pour la figure 6.VIII. B et le pH de la solution pour la figure 6.VIII.C) ont été tracés : les courbes lissées correspondent aux résultats de la simulation et les symboles isolés ont été extraits des résultats expérimentaux.

Les figures ci-dessous montrent une bonne adéquation entre les points expérimentaux et ceux obtenus par simulation, témoignant ainsi de la qualité de l'apprentissage. Le Perceptron Multi Couches, mis au point pour la modélisation de la dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline en mode discontinu est donc parfaitement validé.

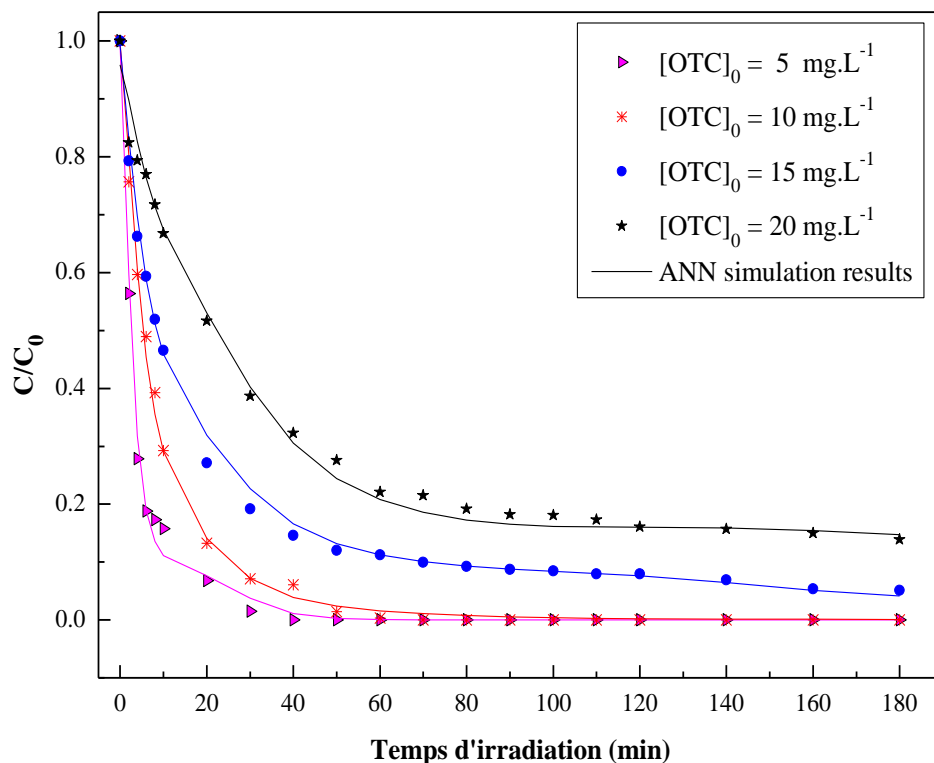


Figure VIII. 6.A: Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation de l'OTC et ceux de la simulation par RNA pour différentes concentrations initiales en OTC.

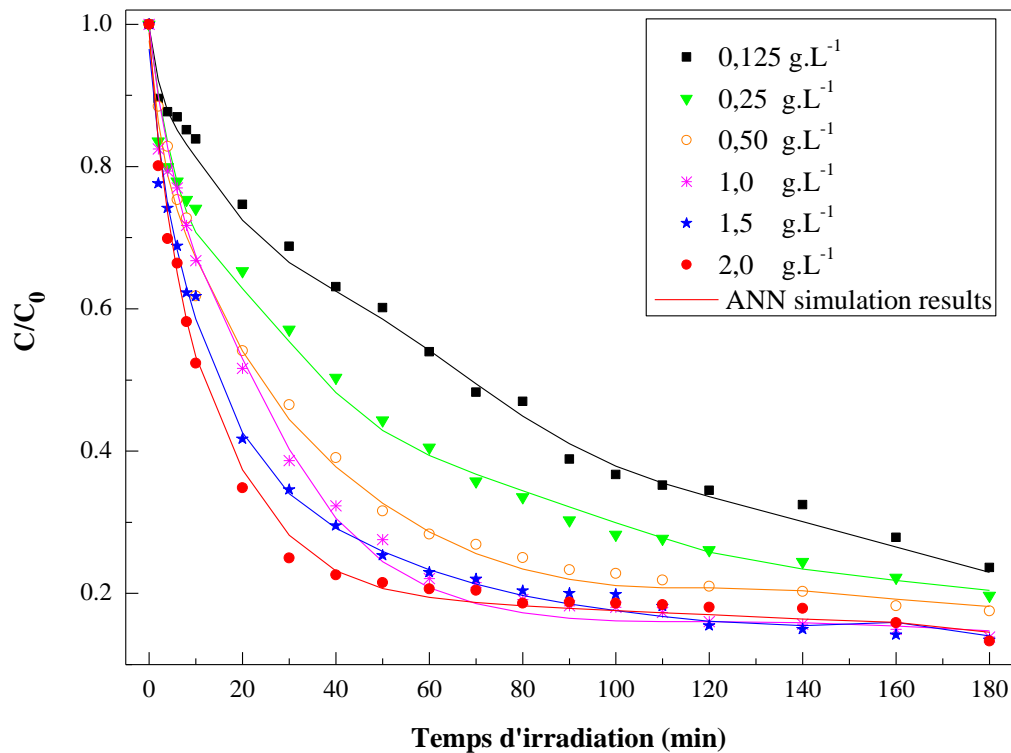


Figure VIII.6.B : Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation de l'OTC et ceux de la simulation par RNA pour différents concentrations du catalyseur TiO_2 .

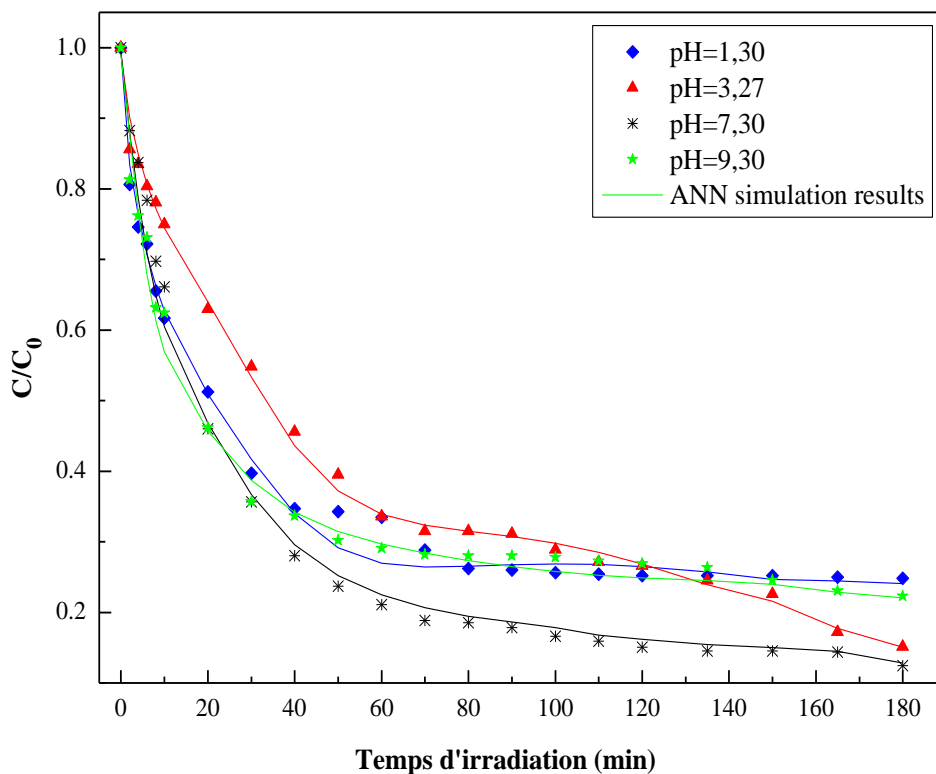


Figure VIII. 6. C: Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation de l'OTC et ceux de la simulation par RNA pour différents pH.

VIII.3.7. Analyse de la sensibilité

L'analyse de sensibilité est une approche utilisée pour analyser les effets de variation des variables d'entrée (ou des paramètres) sur les sorties du modèle. Elle consiste à faire varier ces variables (ou paramètres) dans un intervalle donné et observer les effets sur les sorties correspondantes. L'analyse de sensibilité est utilisée pour identifier les variables auxquelles le modèle est le plus sensible et qui sont les plus significatives pour son fonctionnement. Aussi, elle est utile dans chacune des phases d'un projet de modélisation (développement, validation, et calibration). Elle est fréquemment utilisée au niveau des techniques d'optimisation des paramètres d'un modèle [333].

L'analyse de sensibilité peut permettre de mieux appréhender et comprendre le phénomène modélisé, en éclairant les relations entre les variables d'entrée.

pour les réseaux de neurones, bon nombre d'équations ont été proposées par J.D. Olden et al.[334], pour déterminer l'importance relative de chaque variable d'entrée, parmi lesquelles on trouve l'équation de Garson(Eq.VIII.7) [335]. Cette dernière utilise les poids de connexions pour déterminer l'importance relative de chaque paramètre d'entré.

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} (|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{h0}|}{\sum_{k=1}^{N_i} \{ \sum_{m=1}^{N_h} (|W_{km}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{h0}| \}} \quad (\text{VIII.8})$$

Où:

I_j : l'importance relative du variable d'entré j_{th} sur la variable de sortie.

N_i : Nombre d'entrée;

N_h : Nombre de couches cachées.

W_s : les poids des connexions, les exposants i , h et o se réfèrent aux couches d'entrée, cachée et de sortie, respectivement, alors que les indices k , m et n se réfèrent aux neurones d'entrée, cachés et de sortie, respectivement.

L'injection des poids de connexions de notre modèle (tableau VIII.2) dans l'équation de Garson nous a donné les résultats du tableau VIII.4.

Tableau VIII. 4 : Importance relative des variables d'entrées sur le taux de dégradation de l'oxytétracycline (OTC).

Variable d'entrée	Importance relative (%)
Concentration initiale	13,424
quantité du catalyseur utilisée	21,450
Temps d'irradiation	52,940
pH initial de la solution	12,186

Comme le tableau VIII.4 l'indique, toutes les variables étudiées (concentration initiale de l'OTC, quantité de catalyseur, pH initial de la solution et le temps d'irradiation) ont des effets significatifs sur l'efficacité de dégradation d'OTC. Le temps d'irradiation et la quantité de

catalyseur sont les paramètres les plus influents dans le processus de dégradation photocatalytique de l'oxytétracycline avec une importance relative de 52,94% et de 21,45%, respectivement, suivis par la concentration initiale de l'OTC et le pH initial avec une importance relative de 13,424% et 12,186 %, respectivement. Par conséquent, aucun des paramètres étudiés dans ce travail ne peut être négligé.

VIII.4. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène

L'optimisation de l'architecture des différents PMC présentés dans la suite de la thèse a été réalisée selon la procédure présentée dans la partie VIII.3 concernant le PMC de l'oxytétracycline. Afin d'alléger le manuscrit, les détails d'optimisation de ces PMC ne seront pas fournis et leurs architectures seront présentées directement.

VIII.4.1. Optimisation de l'architecture

La base de données utilisée pour la mise en œuvre du RNA est constituée de 380 exemples de couples de vecteurs Entrées/Sorties. 70% sont utilisés pour l'apprentissage du réseau, 15% pour le test et 15 % pour la validation. Le choix des trois groupes d'exemples a été fait de manière aléatoire. (Concentration initiale en Ibuprofène, pH initial de la solution, la quantité de TiO_2 utilisée, le temps d'irradiation ainsi que le taux de dégradation de l'ibuprofène).

VIII.4.1.1. Nombre de neurones de la couche cachée

Pour mettre en évidence l'influence du nombre de neurones cachés sur le résultat du réseau, vingt-cinq réseaux à une couche cachée de un à 25 neurones ont été testés afin de définir la meilleure architecture. Pour chaque apprentissage, la division des données dans les trois séries était identique. L'optimisation des poids est réalisée sur la base d'apprentissage qui sera conduit pendant un nombre d'itérations égal à 1000. Les résultats correspondants aux coefficients de régression (R^2) ainsi qu'à l'erreur quadratique moyenne (MSE) sont présentés dans le tableau VIII.5.

Les résultats du tableau VIII.5 montrent que les performances globales des réseaux varient peu en fonction du nombre de neurones cachés. Les performances les plus faibles sont observées pour les réseaux qui ont le nombre de neurones cachés inférieur à 5. Les deux réseaux qui présentent les meilleures performances moyennes sont les réseaux à 14 et 17 neurones cachés (Tableau VIII.5) avec une erreur absolue inférieure à 1% pour 92% des exemples qui composent la base de test et inférieure à 0,77% pour la série de validation. Etant donné qu'à performance égale, il est préférable de privilégier le réseau le moins complexe. Le réseau 4-14-1 semble donc être le réseau le plus approprié pour la simulation de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène et il sera retenu pour la suite des analyses. Ainsi, les caractéristiques du PMC pour la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène sont :

- Une couche de sortie à un neurone (taux de dégradation de l'ibuprofène);

- Une seule couche cachée ;
- 14 neurones en couche cachée ;
- Combinaison de fonctions de transfert (*logsig* en couche cachée et *purelin* en sortie) ;
- Algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt.

Tableau VIII. 5 : Variation des coefficients de régression (R^2) ainsi que l'erreur quadratique moyenne (MSE) en fonction du nombre de neurones cachés.

Nombre de	apprentissage		test		validation	
	MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2
1	0,02549	0,8779	0,01938	0,8785	0,01634	0,9158
2	0,01931	0,8993	0,01998	0,8906	0,01696	0,9132
3	0,00435	0,9777	0,00482	0,9747	0,00495	0,9791
4	0,00235	0,9885	0,00182	0,9918	0,00198	0,9873
5	0,00121	0,9938	0,00142	0,9930	0,00137	0,9935
6	0,00084	0,9958	0,00090	0,9960	0,00595	0,9969
7	0,00042	0,9978	0,00058	0,9975	0,00047	0,9979
8	0,00041	0,9980	0,00095	0,9947	0,00043	0,9978
9	0,00024	0,9988	0,00036	0,9984	0,00033	0,9984
10	0,00022	0,9989	0,00056	0,9972	0,00031	0,9986
11	0,00036	0,9982	0,00045	0,9980	0,00048	0,9976
12	0,00121	0,9939	0,00130	0,9940	0,00155	0,9936
13	0,00024	0,9988	0,00028	0,9983	0,00053	0,9976
14	0,00010	0,9995	0,00018	0,9992	0,00015	0,9992
15	0,00012	0,9994	0,00029	0,9983	0,00035	0,9983
16	0,00010	0,9995	0,00037	0,9981	0,00039	0,9983
17	0,00009	0,9995	0,00024	0,9989	0,00029	0,9987
18	0,00009	0,9995	0,00024	0,9989	0,00024	0,9987
19	0,00017	0,9991	0,00023	0,9989	0,00016	0,9993
20	0,00011	0,9995	0,00027	0,9987	0,00031	0,9986
21	0,00010	0,9995	0,00026	0,9988	0,00022	0,9989
22	0,00013	0,9993	0,00024	0,9991	0,00031	0,9985
23	0,00025	0,9990	0,00035	0,9988	0,00018	0,9991
24	0,00009	0,9995	0,00026	0,9986	0,00016	0,9994
25	0,00008	0,9996	0,00022	0,9990	0,000310	0,9989

Une fois que l'algorithme est optimisé, les poids retenus sont ceux qui correspondent à l'erreur minimale sur la base d'apprentissage (tableau VIII.6).

Tableau VIII. 6 : Poids synaptiques et biais de l'architecture optimisée pour la simulation de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène.

w_1				w_2	b_1	b_2
$x(1)$	$x(2)$	$x(3)$	$x(4)$			
-1,4927	5,0712	5,0248	-3,1746	-3,0604	3,9614	2,979
2,1877	5,0876	4,8505	4,3982	4,9340	-4,4389	
-1,0252	-5,9541	-6,6249	-0,8443	2,4358	6,2564	
4,0132	6,2416	6,0196	5,5934	-2,0241	-5,5899	
-5,4709	-0,38642	1,2711	-0,39231	0,1305	0,38924	
2,0112	-1,4662	4,1706	10,064	-1,3481	4,7986	
0,16159	3,4717	7,0406	-6,0153	4,2858	3,0217	
5,1411	-0,79539	-1,6452	-10,9401	-0,4802	1,0881	
2,3902	1,8578	-2,4596	-4,6189	-2,2332	2,6095	
-0,82397	5,879	-2,2102	-6,2731	1,4585	2,92	
-5,6874	0,77185	7,6556	-3,4704	0,5639	-5,5541	
0,82349	0,73086	6,0424	-2,7400	-4,5230	4,2764	
3,6599	3,0613	-2,6158	-3,9259	-3,5634	6,8301	
-3,9898	-5,481	1,9305	2,6638	2,9346	11,782	

VIII.4.2. Validation du modèle

La figure VIII.7 illustre les corrélations entre les taux de dégradation de l'ibuprofène expérimentaux et prédits par réseaux de neurones artificiels pour les bases d'apprentissage de test et de validation.

Nous notons que le modèle prédit le taux de dégradation avec une bonne précision (coefficient de corrélation supérieur à 0,999 pour les trois bases). Nous notons également que:

- l'erreur moyenne sur l'ensemble des données est de 0,84% ;
- 10 % des exemples sont prédits avec une erreur absolue supérieure à 2 % ;
- 3,11 % des exemples sont prédits avec une erreur absolue supérieure à 3 % ;
- l'erreur maximale, observée sur moins de 0,6% des exemples, est égale à 4%.

Concernant la base de test, l'erreur absolue mesurée est inférieure à 1% pour 92% des exemples qui composent cette banque de données, et l'erreur maximale de l'ordre de 2,5 % est observée sur moins de 1,7% des exemples. Pour la base de validation, l'erreur moyenne est inférieure à 0,77%, sur les 57 exemples qui composent cette banque de données, l'erreur absolue mesurée est inférieure à 2% pour 94% des exemples et l'erreur maximale de l'ordre de 3,6 % est observée sur moins de 4% des exemples.

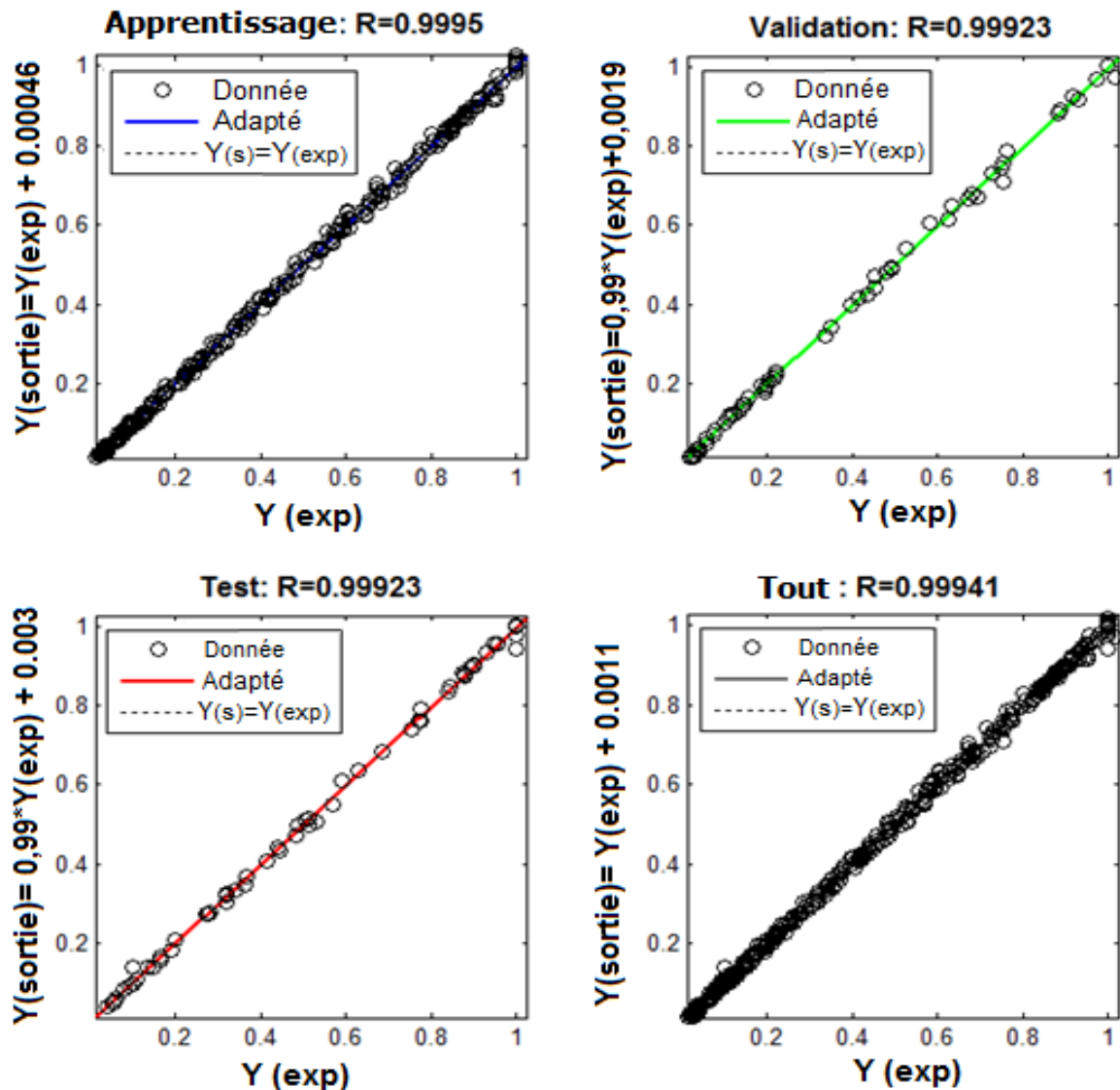


Figure VIII. 7: Corrélations entre les taux de dégradation de l'ibuprofène expérimentaux et calculés par RNA pour les trois bases: apprentissage, validation et test.

VIII.4.3. Résultats

Après avoir validé le modèle neuronal utilisé pour la prédiction de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène, une comparaison a été faite entre les résultats expérimentaux et les courbes obtenues par simulation. Les profils de concentration (C/C_0) relatifs à différentes conditions opératoires (concentration initiale en ibuprofène, le pH de la solution et la masse du catalyseur) ont été tracés (figure VIII.8) : les courbes lissées correspondent aux résultats de la simulation et les symboles isolés ont été extraits des résultats expérimentaux.

D'après les figures ci-dessous (Figure VIII.8.A, B et C), nous remarquons que le modèle neuronal reproduit parfaitement l'allure de ces courbes, et ceci quelque soit la valeur du paramètre testé. Ces résultats témoignent donc des qualités de généralisation du PMC.

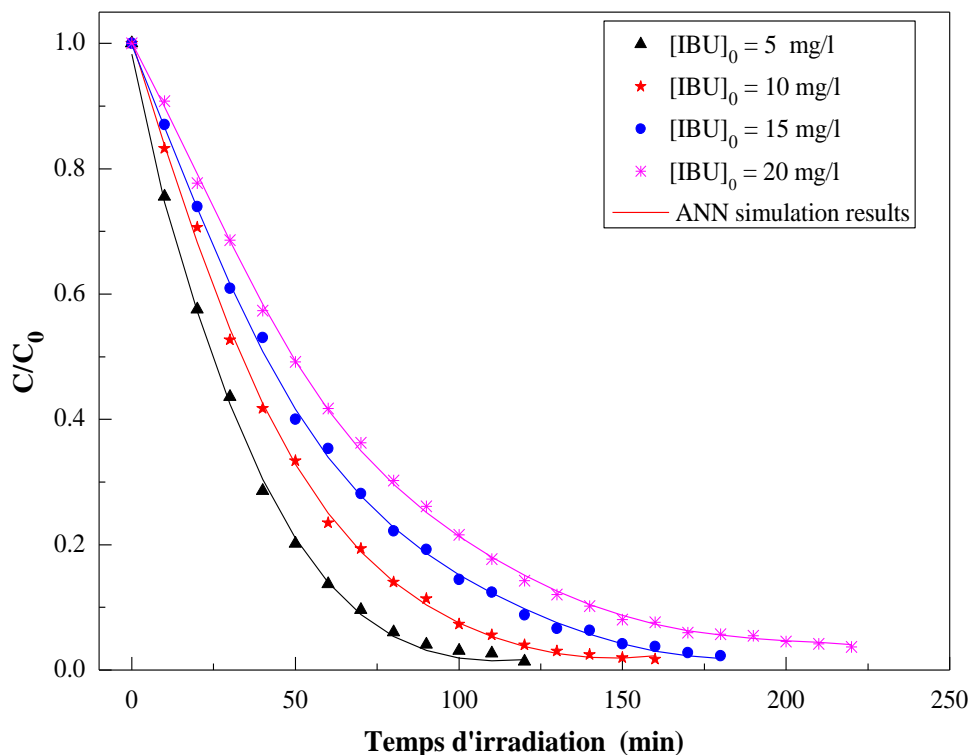


Figure VIII. 8.A : Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation de l'ibuprofène et ceux de la simulation par RNA pour différentes concentrations initiales.

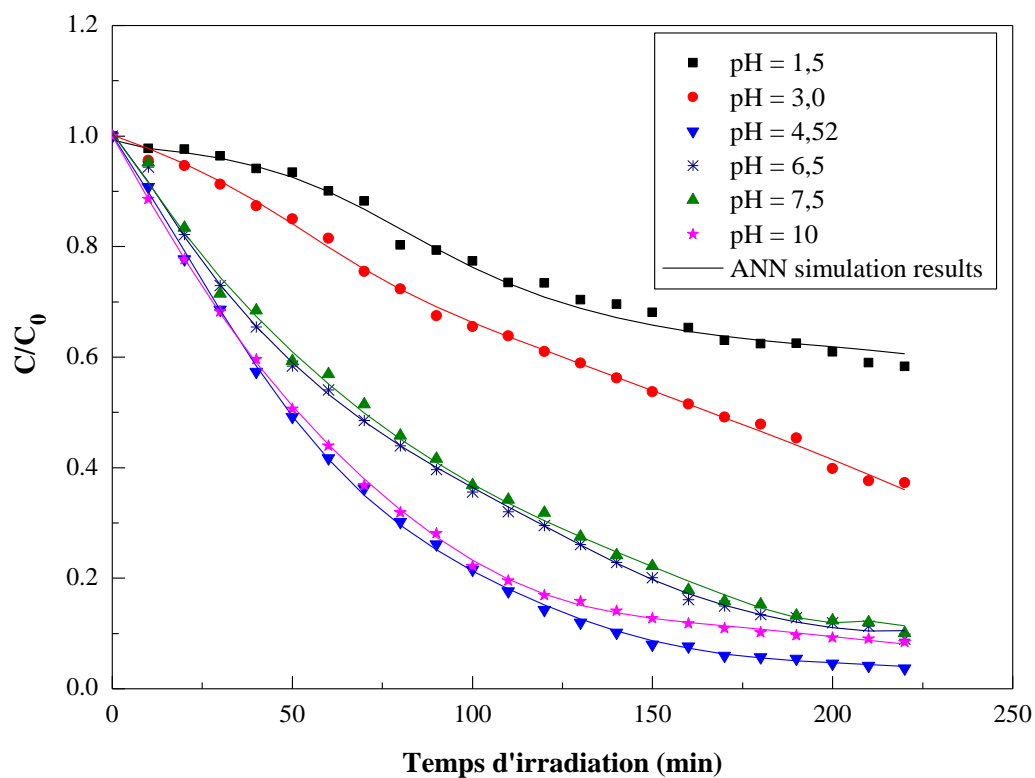


Figure VIII.8.B: Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène et ceux de la simulation par RNA pour différents pH.

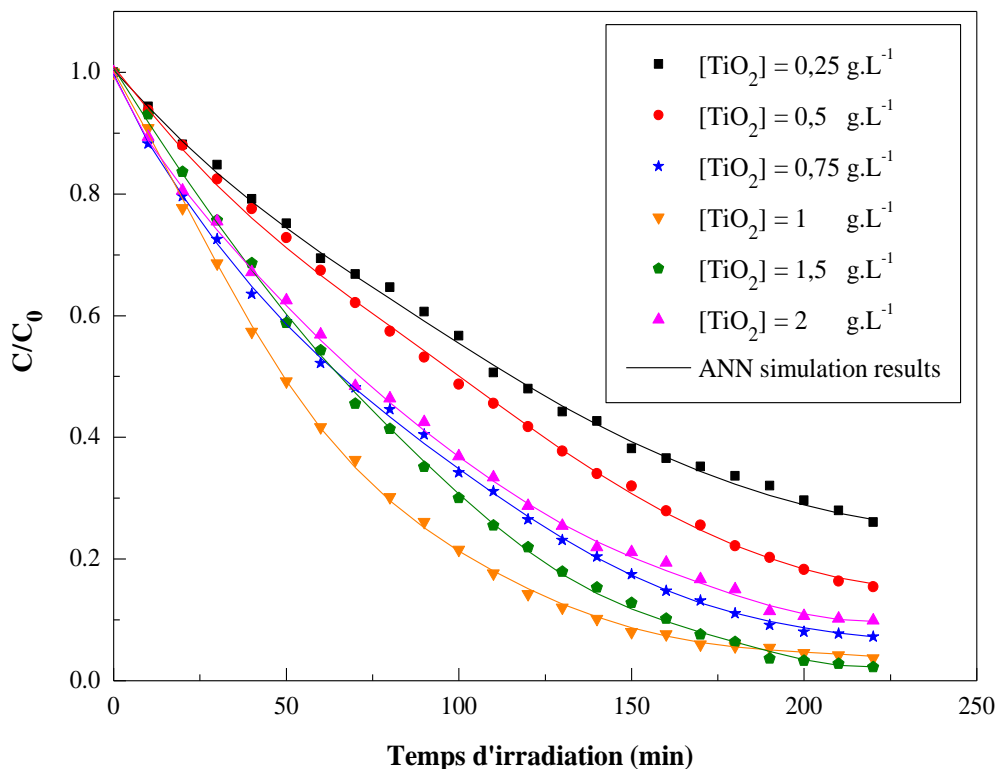


Figure VIII.8.C : Comparaison entre les résultats expérimentaux de la dégradation de l'ibuprofène et ceux de la simulation par RNA pour différentes concentrations du TiO_2 .

VIII.4.4. Analyse de la sensibilité

Afin d'évaluer l'importance relative des variables d'entrée sur la variable de sortie (taux de dégradation de l'ibuprofène). Un processus d'évaluation a été employé. Ce dernier a été basé sur la matrice de poids de connexions (Tableau VIII.6) et l'équation de Garson (Eq.VIII.7). Les résultats, obtenus, sont regroupés dans le tableau VIII.7.

Tableau VIII. 7 : Importance relative des variables d'entrées sur le taux de dégradation de l'ibuprofène.

Variable d'entrée	Importance relative (%)
Concentration initiale	29,22
quantité du catalyseur utilisée	28,20
Temps d'irradiation	19,15
pH initial de la solution	23,43

Comme le tableau VIII.7 l'indique, toutes les variables étudiées (concentration initiale en ibuprofène, quantité de catalyseur, pH initial de la solution et le temps d'irradiation) ont des effets significatifs sur l'efficacité de dégradation de l'ibuprofène. La concentration initiale en ibuprofène et la quantité de catalyseur utilisée sont les paramètres les plus influents dans le processus de dégradation de l'ibuprofène avec des importances relatives de 29,22% et de

28,20%, respectivement, suivis du pH et du temps d'irradiation avec des importances relatives de 23,43% et de 19,15%, respectivement.

VIII.5. Mise en œuvre de réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de la photodégradation de la molsidomine

VIII.5.1. Optimisation de l'architecture

La base de données utilisée pour la mise en œuvre du RNA pour la simulation de la dégradation de la molsidomine par photolyse directe est constituée de 260 exemples de couples de vecteurs Entrées/Sorties. 182 exemples sont utilisés pour l'apprentissage du réseau, 39 exemples pour le test et 39 exemples pour la validation. Le choix des trois groupes d'exemples a été fait de manière aléatoire. De plus, la base de données d'apprentissage couvre la totalité de la gamme de variation du paramètre considéré (concentration initiale de la molsidomine, pH initial de la solution, le temps d'irradiation ainsi que le taux de dégradation du polluant organique).

VIII.5.1.1. Nombre de neurones de la couche cachée

L'évolution du coefficient de corrélation (R^2) ainsi que l'erreur quadratique moyenne en fonction du nombre de neurones en couche cachée pour la photolyse directe de la molsidomine sont présentés sur le tableau VIII.8 (architecture à une couche cachée). Ces résultats montrent que pour un nombre de neurones entre 17 et 19, une bonne corrélation est enregistrée sur les bases d'apprentissage, de test et de validation. Par exemple, pour un nombre de neurones égal à 17, les coefficients des trois bases sont respectifs égaux à 0,999, 0,999 et 0,989.

Sur le tableau VIII.8, nous pouvons constater également que les MSE mesurées sur les bases d'apprentissage, de test et de validation commencent à se stabiliser à partir de 17 neurones en couche cachée. Au-delà de ce nombre de neurones, les MSE atteignent des valeurs de $4,65 \cdot 10^{-4}$ sur l'apprentissage, $3,25 \cdot 10^{-3}$ sur le test et $6 \cdot 10^{-4}$ sur la validation. Les deux critères montrent que la performance des RNA s'améliore lorsque le nombre de neurones augmente jusqu'à environ 17. A partir de ce nombre de neurones en couche cachée, une stabilisation des performances est notée. Nous conservons alors l'architecture la plus simple générant le niveau de performance optimal, soit 17 neurones en couche cachée.

Donc, les caractéristiques du PMC pour la dégradation de la molsidomine par photolyse directe sont :

- Trois entrées (Concentration initiale, pH de la solution et la durée d'exposition aux rayons UV).
- Une couche de sortie à un neurone (taux de dégradation de la molsidomine);

- Une seule couche cachée composée de 17 neurones;
- Combinaison de fonctions de transfert (*logsig* en couche cachée et *purelin* en sortie) ;
- Algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt.

Une fois que l'algorithme est optimisé, les poids retenus sont ceux qui correspondent à l'erreur minimale sur la base d'apprentissage (tableau VIII.9).

Tableau VIII. 8 : Variation des coefficients de régression (R^2) ainsi que l'erreur quadratique moyenne (MSE) en fonction du nombre de neurones cachés.

Nombre de	apprentissage		test		validation	
	MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2
1	0,0158	0,918	0,0565	0,791	0,0249	0,883
2	0,0033	0,986	0,0034	0,954	0,0025	0,985
3	0,0017	0,992	0,0034	0,988	0,0009	0,992
4	0,00167	0,992	0,0012	0,994	0,0025	0,986
5	0,00289	0,987	0,0016	0,990	0,0035	0,986
6	5,43E-04	0,997	8,81E-04	0,996	0,0012	0,996
7	3,79E-04	0,998	4,07E-04	0,997	0,0004	0,998
8	2,36E-04	0,999	3,05E-01	0,998	0,0006	0,997
9	2,72E-04	0,998	9,70E-04	0,996	0,0002	0,999
10	3,52E-04	0,998	1,60E-03	0,992	0,0008	0,996
11	6,23E-04	0,996	1,97E-03	0,994	0,0008	0,997
12	1,61E-04	0,999	2,97E-02	0,909	0,0003	0,998
13	1,79E-04	0,991	4,18E-04	0,998	0,0003	0,998
14	1,22E-04	0,999	5,85E-03	0,980	0,0019	0,993
15	2,67E-04	0,998	8,60E-04	0,997	0,0004	0,998
16	1,26E-04	0,999	5,23E-04	0,998	0,0005	0,997
17	1,41E-04	0,999	6,50E-04	0,999	1,1E-04	0,9994
18	4,65E-04	0,998	3,25E-03	0,990	0,0006	0,996
19	1,63E-04	0,999	1,71E-04	0,999	1,8E-04	0,9989
20	4,42E-04	0,998	1,12E-03	0,995	0,0006	0,997
21	4,34E-04	0,997	5,20E-04	0,997	0,0005	0,997
22	2,80E-04	0,998	5,88E-04	0,997	0,0005	0,997
23	2,85E-04	0,998	8,10E-03	0,954	0,0009	0,996

Tableau VIII. 9 : Poids synaptiques et biais de l'architecture optimisée pour la prédiction de la photolyse directe de la molsidomine.

w1			w2	b1	b2
x(1)	x(2)	x(3)			
3,1256	4,6265	-1,4846	-1,3847	-5,5804	3,5748
2,6936	-0,0729	-4,8126	1,0827	-1,2523	
-1,3004	8,935	-2,5928	-3,6143	2,9259	
2,0694	2,803	-3,8044	-2,7047	-0,5688	
2,4903	5,6036	-5,0443	3,9969	-2,4792	
2,087	2,0581	9,1494	4,0651	-4,0469	
-0,0989	7,3011	-5,3616	7,7357	2,7119	
-4,6879	6,3559	-0,0454	0,7729	-2,2818	
1,7911	-1,6438	3,8211	-1,2997	0,6338	
-1,175	-6,901	-0,1691	4,5702	-0,5079	
-17,4768	-9,0503	3,6084	11,0303	-27,8651	
1,1041	5,8559	1,7024	-3,0402	0,732	
4,5157	-0,5278	0,2348	2,3054	6,6327	
5,3844	-2,0411	1,0004	-1,4116	5,8481	
4,3632	-0,2209	-0,5706	-8,9442	7,8407	
-6,7324	0,3513	-0,4765	5,7037	-7,7643	
-6,4551	2,7599	-5,4528	-5,7751	-8,1854	

VIII.5.2. Validation du modèle neuronal

La figure VIII.9 présente les corrélations entre les taux d'élimination de la molsidomine expérimentaux et prédits par les réseaux de neurones artificiels.

Concernant la base d'apprentissage. D'après cette figure, la corrélation est bonne puisque le coefficient de corrélation (R^2) s'élève à 0,999. Sur les 182 essais, nous notons que 94% des exemples sont prédits avec une erreur absolue inférieure à 1,5% et 98% des exemples sont prédits avec une erreur absolue inférieure à 3 %.

Pour les données de la base de test, sur les 39 essais qui composent cette banque de données, nous notons : 95% des exemples prédits avec une erreur inférieure à 1%, 98 % des exemples prédits avec une erreur inférieure à 1,5% et une erreur maximale de 3 % observée pour moins de 2 % des exemples. Enfin, pour la base de validation, sur les 39 essais, 94 % des exemples prédits avec une erreur inférieure à 0,6%, 98% des exemples sont prédits avec une erreur absolue inférieure à 1,1 %. Ces résultats témoignent donc également des qualités de généralisation des RNA.

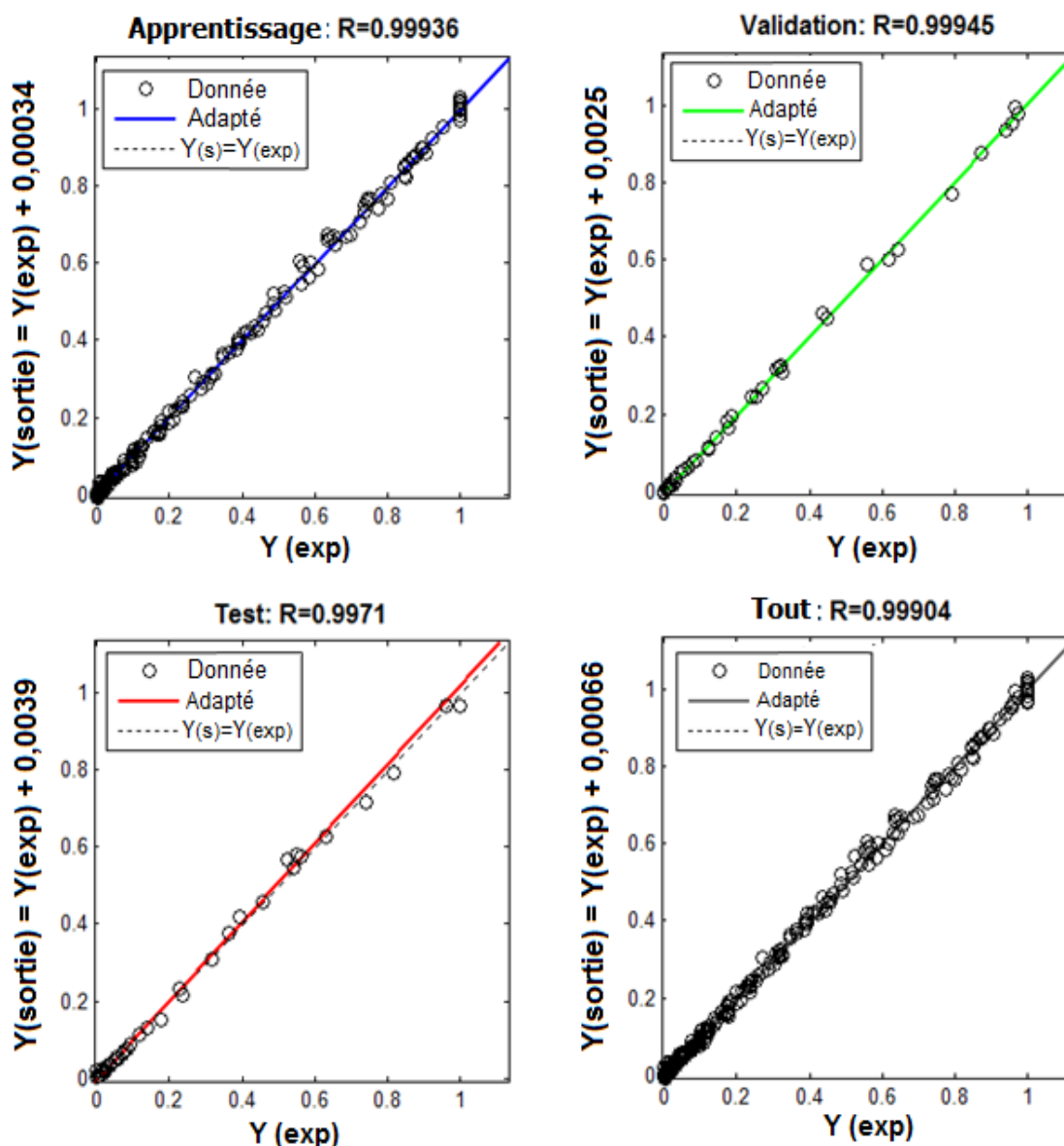


Figure VIII. 9: Corrélations entre les taux de dégradation de la molsidomine expérimentaux et calculés par RNA pour les trois bases: apprentissage, validation et test.

VIII.5.3. Analyse de la sensibilité

Pour évaluer l'importance relative des variables d'entrée sur la variable de sortie (taux de dégradation de la molsidomine). Un processus d'évaluation a été employé. Ce dernier a été basé sur la matrice de poids de connexions (Tableau VIII.9) et l'équation de Garson (Eq.VIII.7). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII.10.

Comme le tableau VIII.10 l'indique, le temps d'irradiation est le paramètre le plus influent dans la photolyse directe de la molsidomine avec une importance relative de 41,48 %, suivi par la concentration initiale en polluant à dégrader avec une importance relative de 34,54 %, alors que le pH de la solution vient en dernier lieu avec 23,97%.

Tableau VIII. 10 : Importance relative des variables d'entrées sur le taux de dégradation de la molsidomine.

Variable d'entrée	Importance relative (%)
Concentration initiale	34,54
Temps d'irradiation	41,48
pH initial de la solution	23,97

VIII.6. Conclusion

L'utilisation des réseaux de neurones comme approximateur universel est une voie d'investigation intéressante. Ils permettent de fournir des résultats fiables dans les cas où de nombreux paramètres sont à prendre en compte.

L'emploi d'un modèle neuronal pour la simulation de la réaction de dégradation photocatalytique impose d'effectuer un certain nombre de choix concernant, par exemple, le nombre de couches cachées, le nombre de neurones dans la (les) couche(s) cachée(s), les fonctions d'activation utilisées par les neurones des couches cachée(s) et de sortie... .

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la détermination des poids initiaux du réseau de neurone, au choix de l'algorithme d'apprentissage et également au choix du critère à minimiser. Pour cela, nous avons élaboré un modèle à partir de réseaux de neurones selon deux axes : d'une part l'architecture est définie en fonction des constituants et des conditions opératoires sensibles (température, catalyseur, pH, concentration initiale...) et d'autre part les valeurs des paramètres (poids) sont identifiées à partir d'un ensemble de données disponibles.

L'objectif n'est donc pas d'expliquer les phénomènes physiques mis en jeu mais d'élaborer un modèle permettant la simulation de la réaction de dégradation photocatalytique de façon à optimiser les conditions opératoires.

Du point de vue du modèle neuronal, nous avons développé une architecture originale, pour la modélisation de la réaction de dégradation photocatalytique des trois polluants pharmaceutiques étudiés (molsidomine, ibuprofène et oxytétracycline) à partir de résultats expérimentaux de la dégradation photocatalytique des trois polluants en mode batch. Les entrées du modèle sont: la quantité de TiO_2 , le pH de la solution, le temps d'irradiation et la concentration initiale. L'apprentissage est réalisé en mode non bouclé sur un ensemble de points de type (entrées, sorties).

Les résultats présentés montraient clairement, notamment sur les bases de données de validation, que les modèles développés présentaient des aptitudes certaines vis-à-vis des objectifs visés (la simulation ainsi que la prédiction du taux de dégradation). De plus, l'analyse de sensibilité utilisée pour identifier les variables auxquelles le modèle est le plus sensible a montré qu'aucun des paramètres étudiés dans ce travail ne peut être négligé.

***Conclusion Générale
&
Perspectives***

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs, initialement, fixés lors du démarrage de la thèse ont été atteints. Au niveau expérimental en laboratoire, les mises en place d'un procédé photocatalytique en suspension aqueuse opérant dans un réacteur en batch, ainsi que d'un procédé en lit fixe (support Ahlström, 1048) travaillant en recirculation ont pu être réalisées et maîtrisées. La compréhension des phénomènes fondamentaux a constitué également une grande part de notre travail et les résultats obtenus sont prometteurs.

Dans le chapitre relatif à la photolyse directe, l'étude a montré que la vitesse de dégradation est tributaire de la structure moléculaire du polluant à dégrader. En effet, plus le polluant est condensé en cycle insaturé, en noyaux phénols et en structure de double liaison, plus il devient délicat de le faire dégrader d'où le faible taux de dégradation de l'oxytétracycline par rapport à la molsidomine qui contient des liaisons N-N et C-N qui sont très sensibles au rayonnement UV, et leur rupture est plus facile par rapport à la double liaison (C=C) et la liaison simple (C-C). Concernant l'ibuprofène, la photolyse directe a montré que ce produit est insensible aux rayonnements UV, émis entre 300 et 400 nm, en raison de l'absence des groupes chromophores dans la structure chimique de la molécule.

Dans un second temps, l'étude de la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène a été réalisée par photocatalyse hétérogène. Il a été vu que la photocatalyse est un procédé émergent et efficace pour le traitement et la minéralisation des effluents pollués par les deux composés pharmaceutiques. Le catalyseur TiO₂ Degussa-P25 en poudre utilisé a montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis des deux polluants étudiés. La cinétique de dégradation de l'oxytétracycline et de l'ibuprofène a été suivie, via certains paramètres tels que, la masse du catalyseur, l'intensité d'irradiation, la concentration du polluant, le pH et la température de la solution. Ainsi nous avons pu vérifier différentes hypothèses:

- La dégradation photocatalytique dépend de la concentration initiale en polluant à dégrader et que le temps nécessaire pour la dégradation augmente à mesure que la concentration initiale du polluant augmente;
- Le pH est un paramètre à prendre en considération. Pour l'oxytétracycline l'efficacité de dégradation est meilleure pour les valeurs de pH supérieures au point isoélectrique du TiO₂ alors que pour l'ibuprofène une disparition presque totale est constatée à pH=4,52 (inférieur au point isoélectrique du TiO₂) après 180 min d'irradiation à cause des forces électrostatiques attractrices entre les molécules d'Ibuprofène, négativement chargées et la charge positive de la surface de TiO₂;
- La vitesse initiale de dégradation augmente de manière graduelle avec l'augmentation de la charge en TiO₂ dans le système réactionnel, jusqu'à atteindre un maximum à 1 g/l

indiquant une progressive saturation de l'absorption photonique pour un flux incident donné.

- L'intensité lumineuse agit sur la vitesse de dégradation selon une loi de puissance, comme cela est habituellement indiqué dans la littérature.
- L'oxytétracycline et l'ibuprofène suivent une cinétique de dégradation du type Langmuir Hinshelwood. Une modélisation de la vitesse par une loi mono-moléculaire (prise en compte uniquement du polluant) représente de manière satisfaisante les points expérimentaux à la fois pour l'étude en réacteur batch et celle en réacteur dynamique.

Dans le cas du catalyseur supporté, le papier Alström a montré des propriétés de durabilité. En effet, les quatre essais de reproductibilité effectués sur le même papier ont montré qu'il pouvait être utilisé plusieurs fois sans perte notable de son activité photocatalytique. L'activité photocatalytique du catalyseur supporté a été quantifiée et comparée à celle d'un catalyseur de référence en suspension. Le catalyseur supporté (papier Alström) s'est révélé un peu plus efficace pour la dégradation de l'oxytétracycline que le catalyseur Degussa-P25 en suspension. Ainsi, l'utilisation de catalyseur immobilisé peut être une solution alternative intéressante aux surcoûts qu'occasionnerait l'étape de filtration des particules de TiO_2 en vue d'une utilisation industrielle du procédé.

Pour la géométrie considérée, le débit de recirculation imposée a peu d'effet sur la vitesse de dégradation de l'oxytétracycline. Toutefois, il a été montré que cette absence apparente d'influence du débit est liée au fonctionnement du réacteur en multi-passages. Un réacteur à simple passage aurait une efficacité de traitement qui diminuerait avec l'augmentation du débit, du fait de la diminution du temps de contact entre les molécules à dégrader et le photocatalyseur.

Enfin, les réseaux de neurones artificiels ont été mis en œuvre pour modéliser et optimiser l'activité photocatalytique des trois polluants pharmaceutiques étudiés. Ce modèle a été appliqué au réacteur batch, puis validé par comparaison des simulations et résultats expérimentaux. Les résultats obtenus ont montré une bonne adéquation entre les points expérimentaux et ceux obtenus par simulation, témoignant ainsi de la qualité de l'apprentissage. L'analyse de sensibilité utilisée pour identifier les variables auxquelles le modèle est le plus sensible a montré qu'aucun des paramètres étudiés dans ce travail ne peut être négligé. Ainsi, au terme de ce chapitre, nous disposons d'un modèle à base de réseaux de neurones qui permet de prédire l'évolution de la réaction de dégradation photocatalytique lors d'expériences menées en batch.

En perspectives, nous proposons d'effectuer des essais photocatalytiques sous irradiation solaire afin de vérifier si le rendement de dégradation de la photocatalyse solaire serait assez performant pour permettre l'élimination des polluants récalcitrants. En

effet, l'utilisation de la photocatalyse solaire permettrait notamment de réduire les coûts opératoires liés à la consommation électrique.

Pour se rapprocher des conditions réelles, l'évaluation de l'efficacité de la photocatalyse pourrait être menée sur une matrice complexe. En effet, comme il a été montré dans la littérature, de nombreux polluants organiques sont présents dans les eaux à traiter. Il serait alors judicieux d'évaluer l'efficacité de la photocatalyse dans le cas des mélanges de molécules cibles. Il serait intéressant d'effectuer des essais photocatalytiques à des concentrations de l'ordre du ng/l dans le but de constater la viabilité du procédé dans cette gamme de concentrations.

Compte tenu des résultats obtenus et des remarques que nous venons de formuler, la voie de la modélisation de la dégradation photocatalytique à l'aide des réseaux de neurones mérite d'être approfondie, et peut certainement être exploitée dans le cadre de la conception des réacteurs pilotes.

***Références
Bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] H.-R. Buser, M.D. Muller, N. Theobald. Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibrac Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 188-192.
- [2] S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Huhnerfuss. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibrac acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment* 295 (2002) 131-141.
- [3] B. Halling-Sorensen S.N. Nielsen. P.F. Lanzky. F. Ingerslev. H.C. Holten Lutzhoft. S.E. Jorgensen. Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36 (1998) 357-393.
- [4] J. Garric, B. Ferrari, B. Fraysse, R. Mons, B. Vollat. Effects of some human pharmaceutical on freshwater organisms. *Environnement, Risques et Sante* 5 (2006):290-295.
- [5] R. Hirsch T. Ternes. K. Haberer. K.L. Kratz. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 225 (1999) 109-118.
- [6] M.D. Hernando. M. Mezcuca. A.R. Fernandez-Alba and D. Barcelo. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69 (2006) 334-342.
- [7] Friedrich Adam Sätürner, Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr.
- [8] Frédéric Gerhardt C., Hoffmann F. , Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr.
- [9] Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr.
- [10] Genopole®, www.genopole.fr.
- [11] Q. Vivens. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg. 2002.
- [12] D. Yala, A.S. Merad, D. Mohamedi, M.N. Ouar Korich. Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb*, 2001, n°91.
- [13] Berogne Bérézin et Dellamonica. *Antibiotique en pratique clinique*, 2^{ème} édition. 1995, ISBN 2-225-85691-5.
- [14] T. Heberer. Occurrence. Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131 (2002) 5-17.
- [15] F.T. Sacher, Lange, H.J. Brauch, I. Blankenhorn. *Journal of Chromatography A*, 938 (2001) 199-210.
- [16] T.E. Doll. F.H. Frimmel. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrac acid and iomerol with P25 and Homikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Research*. 39 (2005) 403- 411.

- [17] S. Kim, J. In Cho, S. Kim B.J. Vanderford, S.A Snyder. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface. drinking. and waste waters. *Water Research* 41 (2007) 1013 – 1021.
- [18] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 355 (2000) 1789-1790.
- [19] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environmental Technology* 22 (2001) 1383-1394.
- [20] K. Kümmerer. Drugs in the environment: emission of drugs. Diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45 (2001) 957-969.
- [21] T.A. Ternes, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 20 (2001) 419-434.
- [22] D. Calamari, E. Zuccato. S. Castiglioni. R. Bagnati, R. Fanelli. A strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 1241-1248.
- [23] B. Ferrari, N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine. clofibrac acid. and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) 359-370.
- [24] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Muller. Occurrence and Fate of Carbamazepine. Clofibrac Acid. Diclofenac. Ibuprofen. Ketoprofen. and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 1061-1068.
- [25] N. Paxeus. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). gemfibrozil. carbamazepine. beta-blockers. trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology*. 50 (2004) 253-260.
- [26] C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kuhler. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part 1: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment* 364 (2006) 67-86.
- [27] M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo. Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (2006) 941-952.
- [28] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Hühnerfuss. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*. 56 (2004) 583-592.
- [29] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50 (2003) 1319-1330.

- [30] T.E. Doll, F.H. Frimmel. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV- light. *Chemosphere*. 52 (2003) 1757-1769.
- [31] M. Della Greca, A. Fiorentino, M. Isidori, M. Lavorgna, L. Previtiera, M. Rubino, F. Temussi. Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms. *Chemosphere*. 54 (2004) 629-637.
- [32] A. Joss, H. Andersen, T. Ternes, P.R. Richle, H. Siegrist. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimisation. *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 3047-3055.
- [33] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39 (2005) 4797-4807.
- [34] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments 387 (2007) 1225–1234.
- [35] Ternes T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (1998) 3245-3260.
- [36] Jones O.A.H. Voulvoulis N. Lester J.N. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environmental Technology* 22 (2001) 1383-1394.
- [37] Kolpin, D. W. Furlong, E. T. Meyer, M. T. Thurman, E. M. Zaugg, S. D. Barber, L. B. Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams. 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 1202-1211.
- [38] W. Giger, A.C. Alder, E.M. Golet, H.P.E. Kohler, C.S. McArdell, E. Molnar, H. Siegrist, M.J.F. Suter. Occurrences and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewater, sewage sludges, and surface waters. *Chimia* 57 (2003) 485-491.
- [39] K.A. Fent, A. Weston, D. Caminada. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122-159.
- [40] Z. Moldovan. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*. 64 (2006) 1808-1817.
- [41] T.A. Ternes, A. Joss. *Human Pharmaceuticals. Hormones and Fragrances-The challenge of micropollutants in urban water management*. ed. IWA Publishing 2006. London.
- [42] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of The Total Environment*, 407 (2009) 2711-2723.
- [43] F. Gagne, C. Blaise, C. Andre. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 64 (2006) 329-336.

- [44] K.V. Thomas, C. Dye, M. Schlabach, K.H. Langford. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *Journal of Environmental Monitoring*, 9 (2007) 1410-1418.
- [45] M. Gros, M. Petrović, D. Barcel. Tracing Pharmaceutical Residues of Different Therapeutic Classes in Environmental Waters by Using Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Automated Library Searching. *Analytical Chemistry*. 81 (2009) 898-912.
- [46] G. Huschek, P.D. Hansen, H.H. Maurer, D. Krenzel, A. Kayser. Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology*. 19 (2004) 226-240.
- [47] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70 (2006) 678-690.
- [48] J. Feitosa-Felizzola et S. Chiron. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364, (2009) 50-57.
- [49] AFSSA. Synthèse des résultats de campagnes d'analyses de résidus de médicaments dans les eaux effectuées par les DRASS dans trois bassins pilotes (2009).
- [50] J.-U. Mullot. Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers. Faculté de pharmacie de Chatenay-Malabry, Thèse Université Paris-Sud 11. (2009).
- [51] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (2003) 1319-1330.
- [52] K. Reddersen, T. Heberer, U. Dunnbier. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*. 49 (2002) 539-544.
- [53] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnology*. 23 (2005) 163-167.
- [54] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J.V. Tarazona. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 543-551.
- [55] D. Kolpin, E. Furlong, M. Meyer, M. Thurman, S. Zaugg, L. Barber, H. Buxton. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 1202-1211.
- [56] M. Lindsey, M. Meyer, E.M. Thurman. Analysis of Trace Levels of Sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solid-Phase

- Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 4640-4646.
- [57] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, M.-F. Grenier-Loustalot. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9 (2009) 103-114.
- [58] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*. 355 (2000) 1789-1790.
- [59] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy. Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1161 (2007) 132-145.
- [60] D. Bendz, N. Paxéus, T. Ginn, F. Loge. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*. 122 (2005) 195-204.
- [61] D.J. Sanderson, T. Johnson, R.A. Reitsma, C. Brain, J. Wilson, K.R. Solomon, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39 (2004) 158-183.
- [62] Y. Emmanuel, G. Perrodin, G. Keck J-M. Blanchard, P. Vermande. Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. *Journal of Hazardous Materials*, 117 (2005) 1-11.
- [63] C. Zwiener, F. H. Frimmel. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, 34 (2000) 1881-1885.
- [64] J. Staehelin, J. Hoigné. Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16 (1982) 676-681.
- [65] A. Imamura, K. Hirao. A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and $\bullet\text{OH}$ radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287-292.
- [66] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\bullet/\text{O}\bullet^-$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 513-886.
- [67] L.M. Dorfman, G.E. Adams. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat Bur. Stand.* 46, (1973) (USA).
- [68] E.J. Land, M. Ebert. Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Transactions of the Faraday Society* 63 (1967) 1181-1190.
- [69] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)* 85th edition, 2003. CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.

- [70] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, J.L.P. Payawan, M. Strawb, M. Worner, A.M. Braun. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 5542-5550.
- [71] K.P.C. Vollhardt, N. Schore. *Traité de chimie organique*, 2^e Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.
- [72] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pesticide Science*, 55 (1999) 558-562.
- [73] L. Wojnárovits, E. Takács. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (2008) 255-244.
- [74] M.A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, I. Sirés. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, 54 (2008) 173-182.
- [75] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal, M.A. Oturan. Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by Electro-Fenton process. *Journal of Environmental Engineering & Management*, 19 (2009) 291-297.
- [76] M. Murati, N. Oturan, E.D. Van Hullebusch, M.A. Oturan. 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 (2009) 29- 36.
- [77] S.R. Cater, K.G. Bricher, R.D.S. Stevens. A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceeding of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air*, Toronto Canada, 1990.
- [78] R.W. Haag, C.C. David Yao. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26 (1992) 1005-1013.
- [79] A. Aleboyeh, H. Aleboyeh, Y. Moussa. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments* 57 (2003) 67–75
- [80] J. Hoigne, H. Bader. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 10 (1976) 377-386.
- [81] J. Hoigne, H. Bader. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *Progress in Water Technology* 10 (1978) 657-671.
- [82] J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevalle. New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water. *Water Supply* 8 (1990) 465-474.

- [83] 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.
- [84] H.J.H. Fenton. Oxidation of Tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899-910.
- [85] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environmental Science & Technology* 26 (1994) 1389-1383.
- [86] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer. Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 99 (1996) 57-66.
- [87] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, F.J. Rubio, A.I. Leal. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*. 35 (2001) 1338-1343.
- [88] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
- [89] F. Haber, J. Weiss. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section A* 134 (1934) 332-351.
- [90] F. Haber, J.J. Weiss. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society London Series A* (1943) 332.
- [91] W.H. Koppenol, J. Butler, J. Van Leeuwen. The Haber-Weiss cycle. *Photochemistry and Photobiology*, 28 (1978) 655-660.
- [92] G. Czapski, Y.A. Ilan. On the generation of the hydroxylation agent from superoxide radical. Can the Haber-Weiss reaction be the source of OH[•] radicals. *Photochemistry and Photobiology*, 28 (1978) 651-653.
- [93] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.J. Arudi, A.B. Ross. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 14 (1985) 1041-1100.
- [94] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I, The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47 (1951) 462-500.
- [95] A.D. Vallero. *Environmental contaminants: assessment and control*. Elsevier Academic Press. 2004, 410.
- [96] P.M. Badot, G. Crini. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Université Franche-Comté. 2007, 339.

- [97] Organisation for Economic Co-operation and Development. Phototransformation de produits chimiques dans l'eau – Photolyse directe. Ligne Directrice de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. 2008.
- [98] J. Harris. Rates of Direct Aqueous Photolysis. Handbook of Chemical Property Estimation Methods .Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill Publishers, New York, U.S. 1982.
- [99] M. Theodore. Predicting photoreaction rates in surface waters. Chemosphere 38 (1999) 1379-1390.
- [100] R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 135-145.
- [101] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. Journal Hazardous Materials 92 (2002) 33-50.
- [102] P. K. Malik, S. K. Sanyal. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. Separation and Purification Technology 36 (2004) 167-175.
- [103] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. Chemical Review 93 (1993) 671- 698.
- [104] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez. Kinetics of Fenuron Decomposition by Single-Chemical Oxidants and Combined Systems. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (2002) 4225-4232.
- [105] J.J. Pignatello, Y. Sun. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. Water Research, 8 (1995) 1837-1844.
- [106] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, L. Liu. Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions. Electrochimica Acta 53 (16) 5155-5161.
- [107] Y. Zuo, Y. Hoigné. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. Environmental Science & Technology 26 (1992) 1014-1021.
- [108] M. Kaneko, I. Okura. Photocatalysis, Springer, Tokyo (2002) 18-27.
- [109] J.-M. Herrmann, P. Pichat, in "Photocatalysis - Fundamental and Applications". N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons (New-York) Chap. 8 (1989) 217-250.
- [110] A. Mills, S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 108 (1997) 1-35.
- [111] J.-M. Herrmann. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. Applied Catalysis B: Environmental, 99 (2010a) 461-468.

- [112] J.-M. Herrmann. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010b) 85-93.
- [113] J.-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [114] S.Ahmed, M.G. Rasul, R.Brown, M.A. Hashib. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330.
- [115] U.I. Gaya, H.A. Abdul Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1-12.
- [116] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [117] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21 (1995) 61-69.
- [118] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon. Characterization of textile wastewaters-a review. *Environmental Technology* 15 (1994) 917-929.
- [119] C. Raghavacharya, *Chemical Engineering World* 32 (1997) 53-54.
- [120] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, 70 (1996) 1-9.
- [121] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [122] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD) Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [123] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, 19 (1998) 3.
- [124] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [125] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler. Field efficacy of a morantel sustained release bolus for control of gastrointestinal nematodes in yearling steers. 17 (1985) 229-238.
- [126] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55 (2004) 35-43.

- [127] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1, (2000).
- [128] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92 1 (1991) 178-190.
- [129] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, (2003) 53-229.
- [130] R.R. Bacsa, J. Kiwi. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of *p*-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 16 (1998) 19-29.
- [131] D.S. Muggli, L. Ding. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32 (2001) 181-194.
- [132] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 82-86.
- [133] Y.J.M. Montgomery. Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [134] Susan E. Powers, W.J. Weber Jr, P.M. McGinley, L.E. Katz. Correction to Theoretical Study of the Significance of Nonequilibrium Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Subsurface Systems. *Water Research*. 25 (1991) 499-528.
- [135] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu. Mise au point bibliographique - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants *The annals of agronomy* 31 (1980) 385-427.
- [136] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [137] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu. Adsorption des pesticides par les sols et leurs contaminants. *The annals of agronomy* 31 (1980) 33-62.
- [138] J. Rasko, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO₂, CeO₂ and Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 252-260.
- [139] S.U. Khan. Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Elsevier, New York 5 (1980) 240.
- [140] N. Senesi, Y. Chen. Y. In, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, B. Yaron. Interactions of Toxic Organic Chemicals with Humic Substances. Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989) 37-90.

- [141] C. FRÖHLICH, Solar Radiation and its variation in time. *Solar Physics*. 74 (1981) 209-215.
- [142] A.L. Linsebigler, G. LU, J.T. YATES, Photocatalysis on TiO₂ surfaces Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735-758.
- [143] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, tome 270 (1970) 138-141.
- [144] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air (2001) (en ligne) disponible sur: http://www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html
- [145] M.I. Franch, J.A. Ayllon, J. Peral, X. Domenech. Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids. *Catalysis Today* (2002) 76-221
- [146] H.R. Schulten, B. Plage, M. Schnitzer. Chemical structure for humic substances. *Naturwissenschaften* 78 (1991) 311-312.
- [147] F.L. Palmer, B.R. Eggins, H.M. Coleman. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, volume 148 (2002) 137-143.
- [148] M. Beckbölet, G. Ozkosemen, *Water Research*, 33, (1996) 189 -194.
- [149] J. Wisniowski, D. Robert, J. Surmacz Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, 152 (2002) 267-273.
- [150] D.S. Muggli, L. Ding. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 181-194.
- [151] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science* 167 (2000) 51-58.
- [152] D. Chen, A.K. Ray. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 23, (1999) 143-157.
- [153] K.-H. Wang, Y.-H. Hsiey, M.-Y. Chou, C.-Y. Chang. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 1-8.
- [154] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: the effects of varying TiO₂ concentration and light wavelength. *J. Catal.* 167 (1997) 25-32.
- [155] M.A. Fox, M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Review* 93, (1993) 341-357.
- [156] J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J.Pérez Peña. High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use. *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 1-10.

- [157] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway. *Applied Catalysis A* 334 (2008) 386–393.
- [158] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Water Research* 31 (1997) 1728-1732.
- [159] V.B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater : toxicity of photodegradation products. *Water Research* 26, (1992) 1035-1038.
- [160] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460-467.
- [161] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone. Dependence on chemical structure of the production of NH₄⁺ and/or NO₃⁻³ ions during the photocatalyzed oxidation of nitrogen-containing substances at the titania/water interface. *Catalysis Letters*. 36 (1996) 115-118.
- [162] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J. M. Herrmann. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 183-194.
- [163] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove. Titanium dioxide mediated heterogenous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: parameter study and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 93-106.
- [164] M. Sökmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench. Photocatalytic oxidative degradation of 2-Methylthiophene in suspensions of TiO₂: identification on intermediates and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 141 (2001) 63-67.
- [165] R.L. Ziolli, W.F. Jardim. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters. A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 243-252.
- [166] M.A. Abdel-Wahab, A.E.A.M. Gaber. TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 114 (1998) 213-218.
- [167] E. Moctezuma, E. Leyva, G. Palestino, H. de Lasa. Photocatalytic degradation of methyl parathion: reaction pathways and intermediate reaction products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186 (2007) 71–84.

- [168] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75-90.
- [169] M. Mrowetz, C. Pirola, E. Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 247-254.
- [170] M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer. Semiconductor-mediated photocatalytic degradation of anazo dye, chrysoidine Y in aqueous suspensions. *Desalination* 171 (2005) 185-193.
- [171] M. Faisal, M. Abu Tariq, M. Muneer. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. *Dyes Pigments* 72 (2007) 233-239.
- [172] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. *Journal Hazardous Materials B* 125 (2005) 113-120.
- [173] W.S. Kuo, P.H. Ho. Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO₂ film. *Dyes Pigments* 71 (2006) 212-217
- [174] M. Muruganandham, M. Swaminathan. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 81 (2004) 439–457.
- [175] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 83–93.
- [176] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal Hazardous Materials B* 89 (2002) 303–317.
- [177] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes Pigments* 66 (2005) 189-196.
- [178] C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung. Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 181 (2006) 120–125.
- [179] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur, S. Sikarwar. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2007) 464-469.
- [180] W.S. McCulloch, W. Pitts. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, *Bulletin of Math. Biophysics*, 5 (1943) 115-133.
- [181] D.O. Hebb. *The organisation of behavior*, Wiley, New-york, (1949).

- [182] F. Rosenblatt, The perceptron: a probabilistic model for information storage and organisation in the brain, *Psychological Review*, 65 (1958) 386-408.
- [183] B. Widrow et D.E. Hoff, adaptative switching circuits, *IRE Western Electric Show and convention Record*, 4 (1960) 96-104.
- [184] J. Hopfield. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 79 (1982) 2554-2558.
- [185] D. PARKER. « Learning Logic ». Tech report tr-47, Center for Computational Research in Economics and Management Science, MIT, Describes the package natbib. Cambridge, 1985.
- [186] D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, et R. J. Williams. « Learning internal representations by error propagation». In *Parallel Distributed Processing*, Cambridge, MA: MIT Press, 1(1986) 318–362.
- [187] Y. Le CUN. « Une Procédure d’Apprentissage pour Réseau à Seuil Asymétrique ». Dans *Cognitiva 85 : A la Frontière de l’Intelligence Artificielle des Sciences de la Connaissance des Neurosciences*, (1985) 599–604.
- [188] R. Ndoundam. Contribution à l’étude de la dynamique des réseaux d’automates. Université de Yaoundé 1, Thèse d’état, 2005.
- [189] M. Cosnard, M. Tchunte, G. Tindo. Sequences generated by neuronal automata with memory. *Complex Systems*, 6 (1992) 13–20.
- [190] G. Dreyfus, J.-M. Martinez, M. Samuelides, M.B. Gordon, F. Badran, S. Thiria. *Apprentissage statistique*. Eyrolles, 2008.
- [191] G. Cybenko. Approximations by superpositions of sigmoidal functions. *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, 2 (1989) 303–314.
- [192] K. Hornik, M. Stinchcombe, and H. White. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural Network*, 2 (1989) 359-366.
- [193] K. Joarder and S.M. Aziz. A note on activation function in multilayer feedforward learning. *Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks: IJCNN’02*, 1 (2002) 519-523.
- [194] F. Piekiewicz, L. Tybicki. Visual comparison of performance for different activation functions in MLP networks. *Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks: IJCNN’04*, 4 (2004) 2947-2952.
- [195] G. Arulampalam, A. Bouzerdoum. A generalized feedforward neural network architecture for classification and regression. *Neural Networks*, 16 (2003) 561-568.
- [196] E. Artyomov, O. Yadid-Pecht. Modified high-order neural network for invariant pattern recognition. *Pattern Recognition Letters*, 26 (2005) 843-851.
- [197] I.S Isa, Z. Saad, S. Omar, M.K. Osman, and K.A. Ahmad. Suitable MLP network activation functions for breast cancer and thyroid disease detection. *Proceedings of*

- Second International Conferend on Computational Intelligence, Modelling and Simulation (CIMSIM) (2010) 39-44.
- [198] G. Dreyfus, Y. Idan, The Canonical Form of Nonlinear Discrete-Time Models. *Neural Computation* Vol. 10, n°1, 1998.
- [199] K. Hornik. Some new results on neural network approximation, *Neural Networks*, 6 (1993) 1069-1072.
- [200] D.E. Rumelhart, G.E. Hinton, and R.J. Williams. Learning internal representations by error propagation. In D. E. Rumelhart and J. L. McClelland, editors, *Parallel Distributed Processing : Explorations in the Microstructure of Cognition*. Bradford Books/MIT Press, Cambridge, Mass, 1986.
- [201] J. E. Dennis and R. B. Schnabel. Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, (1983) 354.
- [202] M. T.Hagan, H. B. Demut and M. H. Beale. *Neural Network Design*. Boston : PWS Publishing, (1996) 344.
- [203] J. J. More. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory. In: Watson, G. A. *Numerical Analysis, Lecture Notes in Mathematics* 630. Heidelberg: Springer Verlag, (1977) 105-116.
- [204] L. K. A. Siou, A. Johannet, V. Borrell, S. Pistre. Complexity selection of a neural network model for karst flood forecasting: The case of the Lez basin (southern France). *Journal of Hydrology* 403 (2011) 367-380.
- [205] G. Castellano, A. M. Fanelli et M. Pelillo. An iterative pruning algorithm for feedforward neural networks; *Neural Networks, IEEE Transactions on*, 8 (1997) 519-531.
- [206] G. Bebis et M. Georgiopoulos. Feed-forward neural networks: Potentials. *Institute of Electrical and Electronics Engineers* 13 (1994) 27-31.
- [207] K. Hornik. Approximation capabilities of multilayer feedforward networks, *Neural Networks*, 4 (1991) 251-257.
- [208] A. Maren, C. Harston, R. Pap. *Handbook of Neural Computing Applications*. Academic Press, San Diego, CA (1990).
- [209] R. Hecht-Nielsen. *Neurocomputing*. Addison-Wesley, Reading, M A. Kuo-Lin Hsu, H. V. Gupta et S. Sorooshian, (1995). Artificial neural network modeling of the rainfallrunoff process, 31(1990) 2517-2530.
- [210] K. Fakhreddine, M. Cabassud, M.V. Le Lann et J.P. Couderc. Application des réseaux de neurones à la modélisation des réacteurs de LPCVD : dépôt de silicium dopé in situ au bore, *Chemical Engineering Journal*, 72 (1999) 171-182,
- [211] S. Thiria, Y. Lechevallier, O. Gascuel and S. Canu. *Statistique et méthodes neuronales*. Paris: Dunod, (1997) 311.

- [212] T. J. Hastie and R. J. Tibshirani, Generalized additive models. Chapman and Hall., (1990) 320.
- [213] G. Cybenko. Institute of Electrical and Electronics Engineers, and IEEE Computer Society. Neural networks. Los Alamitos, CA: IEEE Computer Society, (1996).
- [214] M. T.Hagan, H. B. Demut and M. H. Beale. Neural Network Design. Boston: PWS Publishing, (1996) 344.
- [215] G. Deco and D. Obradovic, An Information-Theoretic Approach to Neural Computing. New York : Springer-Verlag, (1996) 322.
- [216] B. D. Ripley. Pattern recognition neural networks. Cambridge university press, 1996.
- [217] J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti. Neural networks for modelling of kinetic reaction data applicable to catalyst scale up and process control and optimisation in the frame of combinatorial catalysis. Applied Catalysis A: General. 254 (2003) 133-145.
- [218] E. S. Elmolla, M. Chaudhuria, M. M. Eltoukhy. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. Journal of Hazardous Materials. 179 (2010) 127-134.
- [219] E. Oguz, M. Ersoy. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling. Chemical Engineering Journal. 164 (2010) 56-62.
- [220] S. Elemen, E. P. A. Kumbasar, S. Yapar. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. Dyes and Pigments 95 (2012) 102-111.
- [221] S. Dutta, S. A. Parsons, C. Bhattacharjee, S. Bandhyopadhyay, S. Datta. Development of an artificial neural network model for adsorption and photocatalysis of reactive dye on TiO_2 surface. Expert Systems with Applications 37 (2010) 8634-8638
- [222] E. Oguz, A. Tortum, B. Keskinler. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network. Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 455-463.
- [223] A. Aleboyeh, M.B. Kasiri, M. E. Olya & H. Aleboyeh. Prediction of azo dye decolorization by UV/ H_2O_2 using artificial neural networks. Dyes and Pigments, 77 (2008) 288-294.
- [224] N. Daneshvar, A.R. Khataee, N. Djafarzadeh. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. Journal Hazardous Materials B; 137 (2006) 1788-1795.

- [225] D. Lipika, M. Uttam, B. Jayanta Kumar. The photocatalytic degradation of carbamazepine and prediction by artificial neural networks. *Process Safety and Environmental Protection* 92(2014) 888-895.
- [226] J. M. Serra, A. Corma, A. Chica, E. Argente et V. Botti, Can artificial neural networks help the experimentation in catalysis?, *Catalysis Today*, 81(2002) 393-403.
- [227] Simon Levente L., Fischer U. et Hungerbühler K., Modeling of a Three-Phase Industrial Batch Reactor Using a Hybrid First-Principles Neural-Network Model, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 7336-7343.
- [228] K. Fakhr-Eddine, M. Cabassud, M. V. Lann, J. P. Couderc. Application des réseaux de neurones à la modélisation des réacteurs de LPCVD : dépôt de silicium dopé in situ au bore. *Chemical Engineering Journal* 72 (1999) 171-182.
- [229] E.J. Molga, Neural network approach to support modelling of chemical reactors: problems, resolution, criteria of application, *Chemical Engineering and Processing*, 42 (2003) 675-695.
- [230] D.C. Psychogios et L.H. Ungar. A hybrid neural network-first principles approach to process modelling, *AIChE J.* 38 (1992) 2269-2276.
- [231] C. De Palma, R. Di Paola, C. Perrotta, E. Mazzon, D. Cattaneo, E. Trabucchi, S. Cuzzocrea, E. Clementi. Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects. *Pharmacological Research* 60 (2009) 221-228.
- [232] J.V. Aranda, R. Thomas. Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. *Seminars in Perinatology*, 30,(2006), 114-120.
- [233] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano. Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30 (2002) 499-509.
- [234] C.S. Yong, C.H. Yang, J-D. Rhee, B-J. Lee, D-C. Kim, D-D. Kim, C-K. Kim, J-S. Choi, H-G. Choi. Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol. *International Journal of Pharmaceutics* 269(2004) 169-176.
- [235] T. Scheytt, P. Mersmann, R. Lindstädt, T. Heberer. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60 (2005) 245-253.
- [236] A. Avdeef, O. Tsinman. PAMPA-A drug absorption in vitro model 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 28 (2006) 43-50.

- [237] C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch. Dissociation constants of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in isopropyl alcohol/water mixtures. *Analytica Chimica Acta* 350 (1997) 249-255.
- [238] A. Avdeef, K.J. Box, J.E.A. Comer, M. Gilges, M. Madley, C. Hibbert, W. Patterson, K.Y. Tam. PH-metric log P 11. pKa determination of water-insoluble drugs in organic solvent–water mixtures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 20 (1999) 631-641.
- [239] P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, A. Erto, DMusmarra. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 277 (2015) 360–367.
- [240] J.-M. Pépin. Impacts Ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke. Essai pour l'obtention du grade de maître en environnement (2006).
- [241] K. Takacs-Novak, K.J. Box, A. Avdeef. Potentiometric pKa determination of water-insoluble compounds: validation study in methanol/water mixtures. *International Journal of Pharmaceutics* 151 (1997) 235-248.
- [242] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [243] D. Bendz, N. Paxéus, T. Ginn, F. Loge. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005) 195-204.
- [244] J. Al-Rifai, C. Gabelish, A. Schaefer. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69 (2007) 803-815.
- [245] M. Kuster, M. Lopez de Alda, M. Hernando, M. Petrovic, J. Martin-Alonso, D. Barcelo. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358 (2008) 112-123.
- [246] M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte A.R. Fernández-Alba, A. Agüera. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66 (2007) 993-1002.
- [247] J. Siemens, G. Huschek, C. Siebe, M. Kaupenjohann. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research* 42 (2008) 2124-2134.
- [248] R. Delépée, «Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole», thèse de doctorat en chimie environnemental, université de Nantes.

- [249] C. Zhao, M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D.F-K. Dionysios, D. Dionysiou. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 134–135 (2013) 83– 92.
- [250] Y. Asahi, K. Shinozaki, M. Nagaoka. Chemical and kinetic study on stabilities of 3-morpholinosydnonimine and its N-ethoxycarbonyl derivative, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 19(1971) 1079-1088.
- [251] N.A. Alyoshina, A.V. Agafonov, E.V. Parfenyuk. Comparative study of adsorption capacity of mesoporous silica materials for molsidomine: Effects of functionalizing and solution pH. *Materials Science and Engineering C*. 40,(2014), 164-171.
- [252] K. Rajeshwar. Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067-1082.
- [253] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi. Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 76-84.
- [254] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195 (2008) 346-351.
- [255] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999.
- [256] J. TAP, IUT génie biologie CRETEIL, 2003.
- [257] S. Sharma, M. Mukhopadhyay, Z.V.P. Murthy. Rate parameter estimation for 4chlorophenol degradation by UV and organic oxidants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 (2012) 249-254.
- [258] C. Tan, N. Gao, S. Zhou, Y. Xiao, Z. Zhuang. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 253 (2014) 229-236.
- [259] K. Aguilar, A. Garvin, E. Azuara, A. Ibarz. Modelling of 5-hydroxymethylfurfural photo-degradation by UV irradiation. Influence of temperature and pH. *Food Research International*. 71 (2015) 165-173.
- [260] D. Schweich. *Traité de génie des procédés Génie de la réaction chimique*, Edition Lavoisier Technique et Documentation (2001).
- [261] N.A. Alyoshina, A.V. Agafonov, E.V. Parfenyuk. Comparative study of adsorption capacity of mesoporous silica materials for molsidomine: Effects of functionalizing and solution pH. *Materials Science and Engineering C*. 40 (2014) 164-171.
- [262] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Science* 20 (2008) 806–813.

- [263] D. Raphael, D. Maume, B. Le Bizec, H. Pouliquen. Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments, determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography fast atom bombardment mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 7485 (2000) 369–381.
- [264] I. Dálmazio, M.O. Almeida, R. Augusti, T.M.A. Alves. Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 18 (2007) 679–687.
- [265] C. Zhao, M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D.F-K. Dionysios, D. Dionysiou. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 134–135 (2013) 83–92.
- [266] T.P. Igor, N. Koprivanac, M.L.B. Ana, M.K. Hrvoje. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 477-484.
- [267] T. Oppenländer. *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH, 2003.
- [268] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun. Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [269] I.T. Peternel, K. Natalija, M.L. Ana, M.K. Hrvoje. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal Hazardous Materials*, 148 (2007) 477-84.
- [270] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt. Photo oxidation of an azoy dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: chemistry.* 140 (2001) 87-92.
- [271] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait Ichou. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibers. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1054 -1059.
- [272] S. Craig Turchi, D.F. Ollis. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* 122 (1990) 178-192.
- [273] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S. Tabrizi. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 159–164.
- [274] W.J. Weber, B.M Vanvlie,. Activated carbon adsorption of organic from aqueous phase. Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1. Vol. 1, Ann Arbor, Michigan, 1980.

- [275] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. *Water Research*. 23 (1989) 267-273.
- [276] O. Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, université de Limoges, 2003.
- [277] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, A. Suhas. comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes. *Separation Science and Technology* 38 (2003) 463-481.
- [278] C. Kuo, C. Wu, H. Lin. Photocatalytic degradation of bisphenol A in a visible light/TiO₂ system. *Desalination* 256 (2010) 37-42.
- [279] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252 (2010) 46-52.
- [280] C. Zhao, M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D. Fatta-Kassinos, D. Dionysiou. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 134-135 (2013) 83-92.
- [281] W. Tsai, M. Lee, T. Su, Y. Chang. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 269-275.
- [282] J. Zhong, J. Wang, L. Tao, M. Gong, L. Zhimin, Y. Chen. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO₂ /Sr₂CeO₄ : Preparation and photocatalytic behavior of TiO₂ /Sr₂ CeO₄. *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 200-204.
- [283] E. Pramauro, M. Vicenti, V. Augugliaro, L. Palmisano. Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous TiO₂ dispersions *Environmental Science & Technology* (1993) 27-1790.
- [284] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis, *Water Research*. 42 (2008) 3480-3488.
- [285] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 46 (2002) 905-912.
- [286] J. Grzechulska, A.W. Morawski. Photocatalytic decomposition of azo dye acid black1 in water over modified titanium dioxid, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 45-51.
- [287] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology., A: Chemistry*. 160 (2003) 195-201.
- [288] T.E. Doll, F.H. Frimmel. Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrac Acid, Iomeprol and Iopromide Assisted by Different TiO₂ Materials Determination of Intermediates and Reaction Pathways. *Water Research*. 38 (2004) 955-964.

- [289] C.C. Wong, W. Chou. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO_2 and UV sources. *Chemosphere*. 50 (2003) 981–987.
- [290] A. Mills, S. N. Morris. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 71 (1993) 75-83.
- [291] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray. Photocatalytic degradation of orange II by TiO_2 catalysts supported on adsorbents. *Catalysis Today*. 98 (2004) 431-439.
- [292] C.-M. Dai, X.-F. Zhou, Y.-L. Zhang, Y.-P. Duan, Z.-M. Qiang, T. C. Zhang. Comparative Study of the Degradation of Carbamazepine in Water by Advanced Oxidation Processes. *Environmental Technology* 33 (2012) 1101-1109.
- [293] M. Sylwia, M. Tomaszewska, W.A. Morawski. Photocatalytic degradation of azo dye Acid red 18. *Desalination* 185 (2005) 449–456.
- [294] S. Kaneco, M. Arifur Rahmana, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 163 (2004) 419–424.
- [295] S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 6705–6713.
- [296] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, S. Guittonneau. Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. *Journal of Water Science*. 20 (2007) 163-172.
- [297] B. Ohtani. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Separation Science and Technology C* 11 (2010)157–178.
- [298] S. Malato, P. Fernández-ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis : Recent Overview and Trends. *Catalysis. Today* 147 (2009) 1-59.
- [299] Z. Qiang, C. Adams. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water Research*, 38 (2004) 2874–90.
- [300] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat. Heterogeneous photocatalysis - an emerging technology for water-treatment. *Catal. Today* 17 (1993) 7–20.
- [301] J-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [302] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa . Cinétique et catalyse, Tec & Doc: Paris, 1996.
- [303] A. Laplanche. La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin* 60 (2005) 20-26.

- [304] D. Chen, A.K. Ray. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research* 32 (1998), 3223-3234.
- [305] X. Jin, H. Xu, S. Qiu, M. Jia, F. Wang, X. Jiang, A. Zhang. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332 (2017) 224–231.
- [306] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification, In *photocatalysis: fundamentals and Applications*, ed, N, Serpone and E, Pelizzetti, Wiley Interscience, New York, (1989) 603-637.
- [307] J.C. D'Oliveira, G. Al-sayyed, P. Pichat. Photodegradation of 2- and 3chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environmental Science & Technology* 24 (1990) 990-996,
- [308] G. Al-Sayyed, J-C. D'Oliveira, P. Pichat. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 58 (1991) 99-114.
- [309] E. Vulliet, J.M. Chovelon, C. Guillard, M.J. Herrmann. Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO₂ aqueous suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 71-79
- [310] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J-M. Laine. Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damkohler number. *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 1-16.
- [311] J. Shaojun, Z. Shourong, Y. Daqiang, W. Lianhong, C. Liangyan. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 806–813.
- [312] J.H.O.S. Pereira, A.C. Reis, D. Queirós, O.C. Nunes, M.T. Borges, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura. Insights into solar TiO₂ assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. *Science of the Total Environment* 463–464 (2013) 274–283.
- [313] J.H.O.S. Pereira, V.J.P. Vilar, M.T. Borges, O. González, S. Esplugas, R.A.R. Boaventura. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy* 85 (2011) 2732–2740
- [314] O.T. Woo, W.K. Chung, K.H. Wong, A.T. Chow, P.K. Wong. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1192–1199.
- [315] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson. Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂:

- simultaneous FTIR analysis of gas and surface species. *Journal of Catalysis* 219 (2003) 219-230.
- [316] C. Hu, J. Yu, C. Hao, Z.P.K. Wong. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47.
- [317] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Research* 42 (2008) 585–594.
- [318] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 202–208.
- [319] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano. Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30 (2002) 499–509.
- [320] M. Winkler, J.R. Lawrence, T.R. Neu, Selective degradation of ibuprofen and clofibrac acid in two model river biofilm systems. *Water Research*.35 (2001) 3197–3205.
- [321] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtsma. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research*. 39 (2005) 2654–2664.
- [322] C. Zwiener, S. Seeger, T. Glauner, F. Frimmel. Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372 (2002) 569–575.
- [323] E. Marco-Urrea, M. Pérez-Trujillo, T. Vicent, G. Caminal. Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere* 74 (2009) 765–772.
- [324] M. Stumpf, T.A. Ternes, K. Haberer, W. Baumann. Isolation of ibuprofen-metabolites and their importance as pollutants of the aquatic environment. *Vom Wasser* 91 (1998) 291–303.
- [325] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 319-332.
- [326] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu. Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering. *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 83-92.
- [327] Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.

- [328] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- [329] C. Raillard, A. Maudhuit, V. Hequet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins. Use of Experimental Designs to Establish a Kinetic Law for a Gas Phase Photocatalytic Process. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 12 (2014) 1–10.
- [330] I. Rivals, L. Personnaz, G. Dreyfus. *Modélisation, Classification et Commande par Réseaux de Neurones : Principes Fondamentaux, Méthodologie de Conception et Illustrations Industrielles, les réseaux de neurones pour la modélisation et la conduite des procédés*, J.-P. Corriou, Lavoisier Technique et Documentation, Paris(1995).
- [331] S. Elemen, E.P.A. Kumbasar, S. Yapar. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes Pigment* 95 (2012) 102-111.
- [332] F. Despagne, D.L. Massart. Variable selection for neural networks in multivariate calibration. *Chemom Intell Lab Syst* 40 (1998) 145-163.
- [333] C. Robert, O. Banton, P. LaFrance, J.-P. Villeneuve. Analyse de sensibilité paramétrique d'un modèle simulant le transport de pesticide dans le sol, *Revue des Sciences de l'Eau* 5 (1992) 197–210.
- [334] J.D. Olden, M.K. Joy, R.G. Death. An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data. *Ecological Modelling* 178 (2004) 389–397.
- [335] G.D. Garson, Interpreting neural-network connection weights. *AI Expert* 6(1991) 47-51.

Annexes

**Annexe A :
Courbes d'étalonnages**

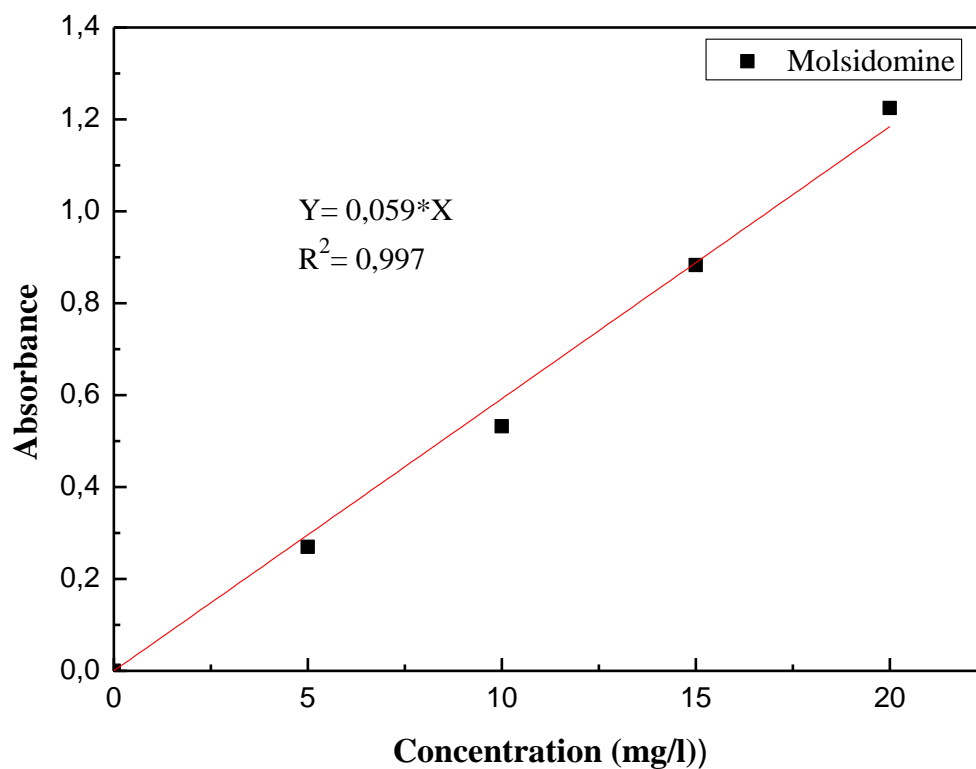


Figure A.1: Courbe d'étalonnage de la Molsidomine

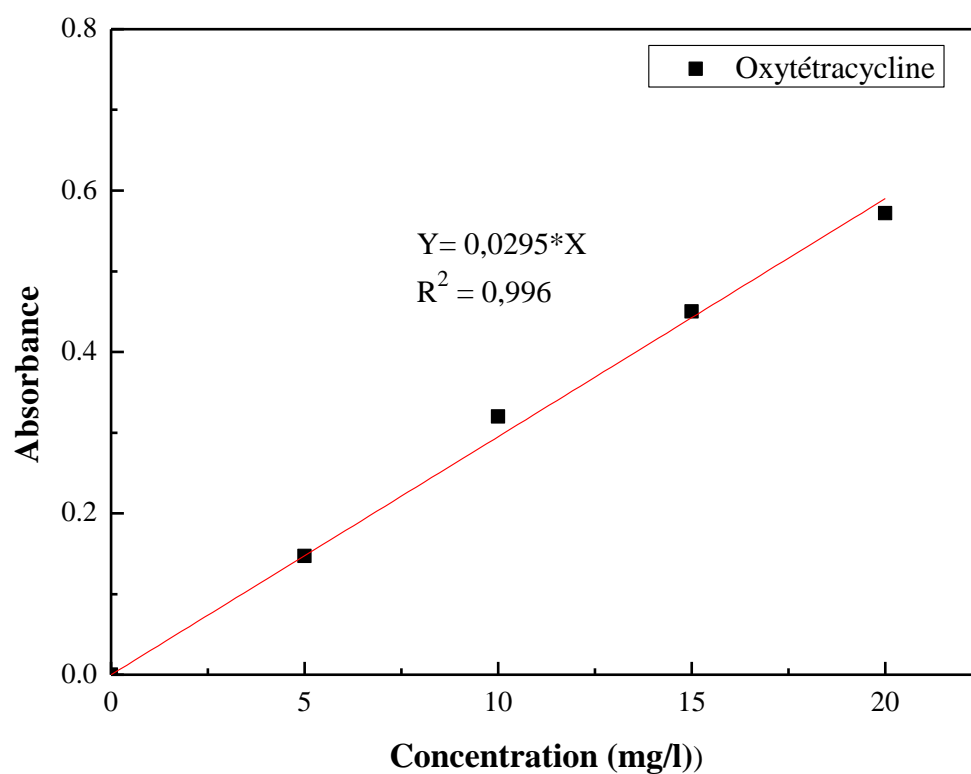


Figure A.2: Courbe d'étalonnage de l'Oxytétracycline

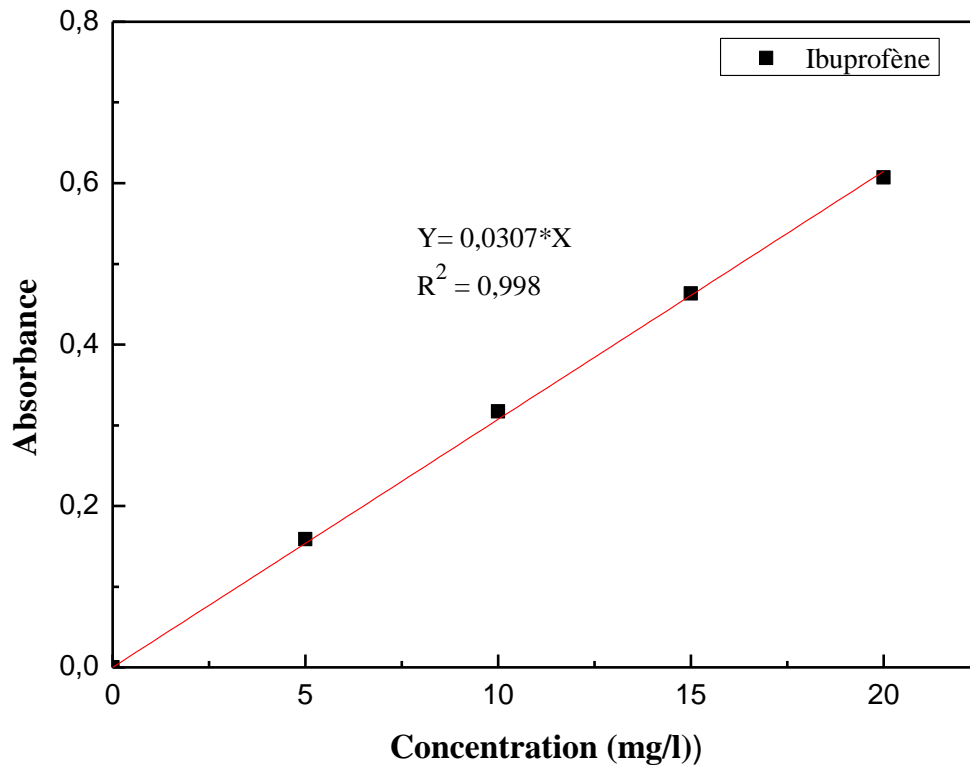


Figure A.3: Courbe d'étalonnage de l'Ibuprofène

Les concentrations de l'oxytétracycline, l'ibuprofène et la molsidomine sont facilement mesurées par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre UV-visible (Jasco V-530) avec une cellule optique en quartz (1 cm) tel que présenté à la figure A.4.



Figure A.4: Photographie du spectrophotomètre UV-visible utilisé pour quantifier les polluants pharmaceutiques étudiés

Annexe B : Photolyse directe

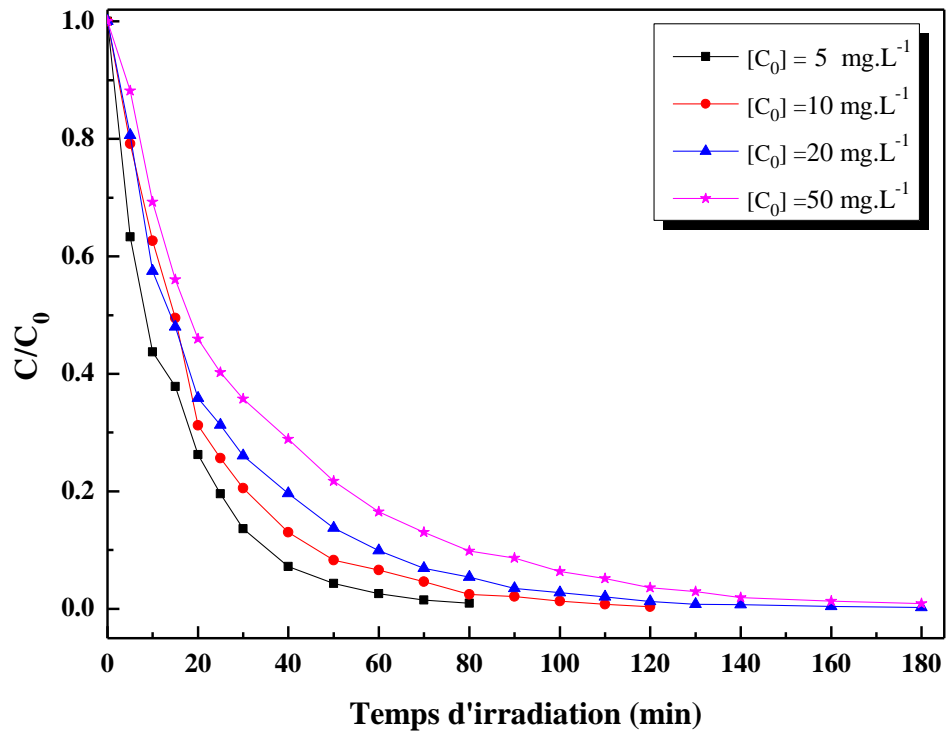


Figure B.1: Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dégradation de la molsidomine à un pH de 6,62 et à température ambiante.

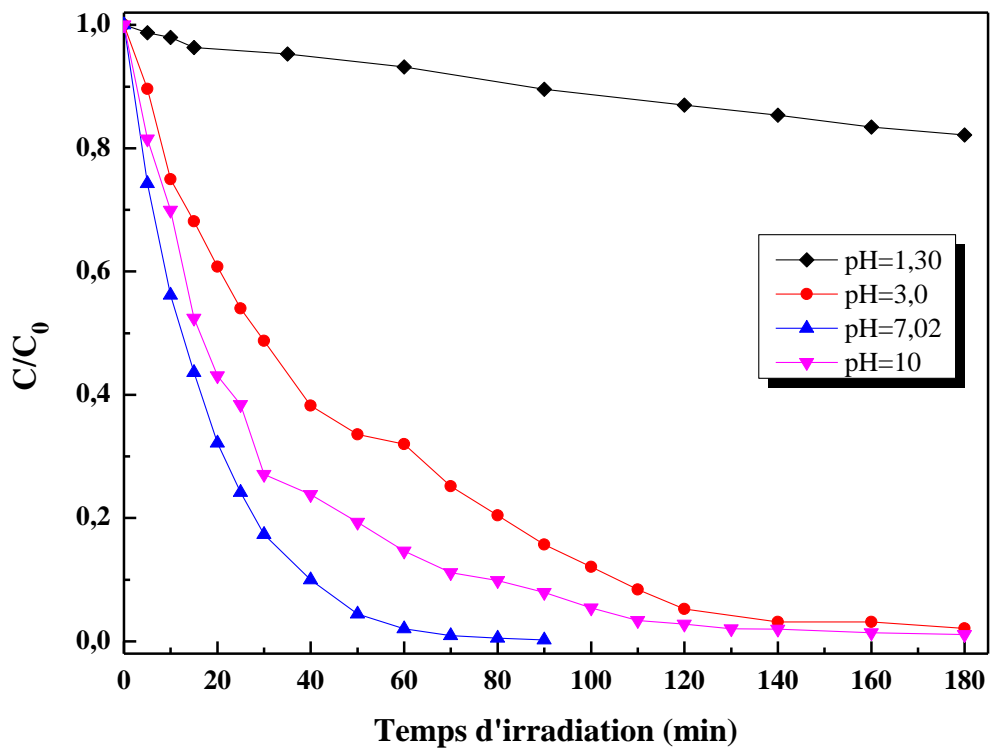


Figure B.2: Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation de la molsidomine lors de la photolyse, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$

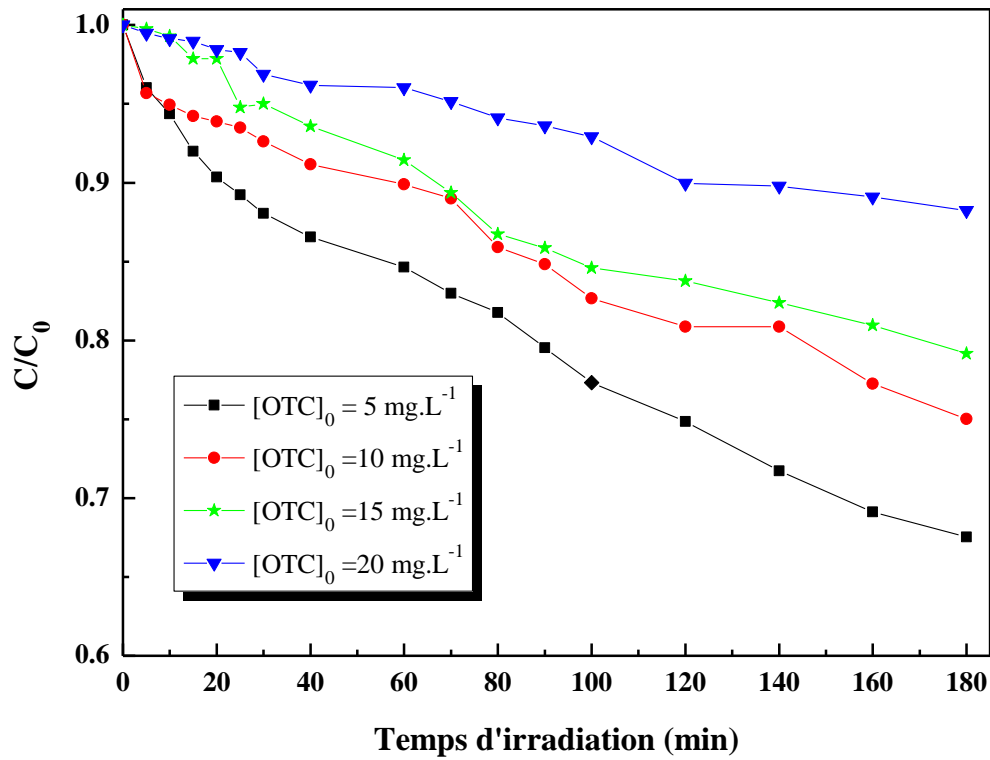


Figure B.3: Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline par le procédé UV seul à pH libre.

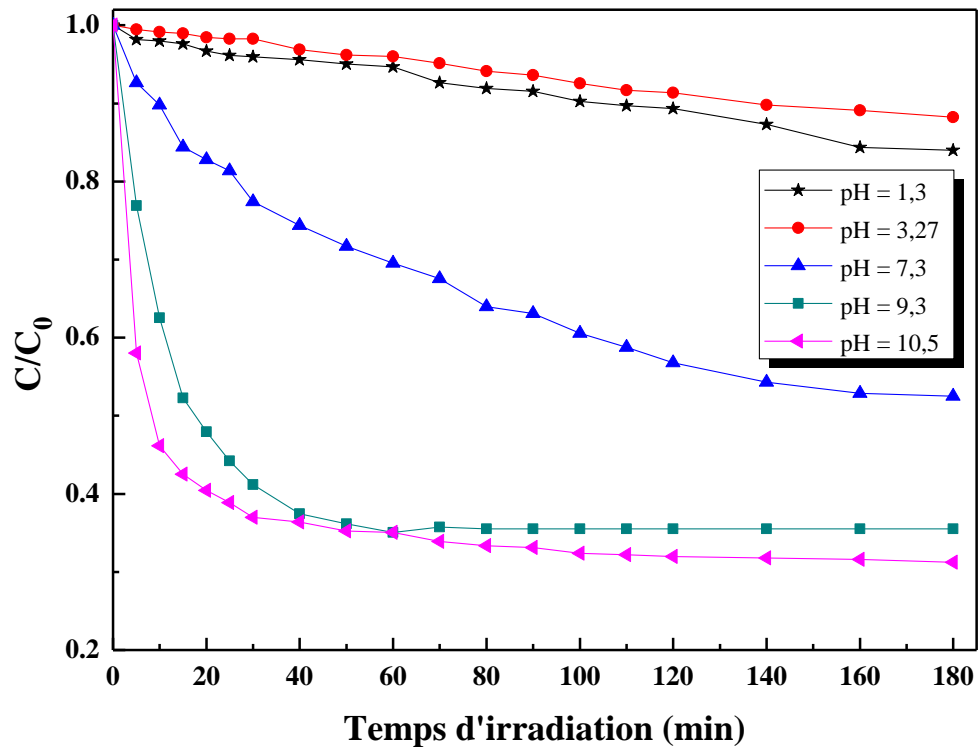


Figure B.4 : Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline lors de la photolyse des solutions aqueuses de 20 mg/L.

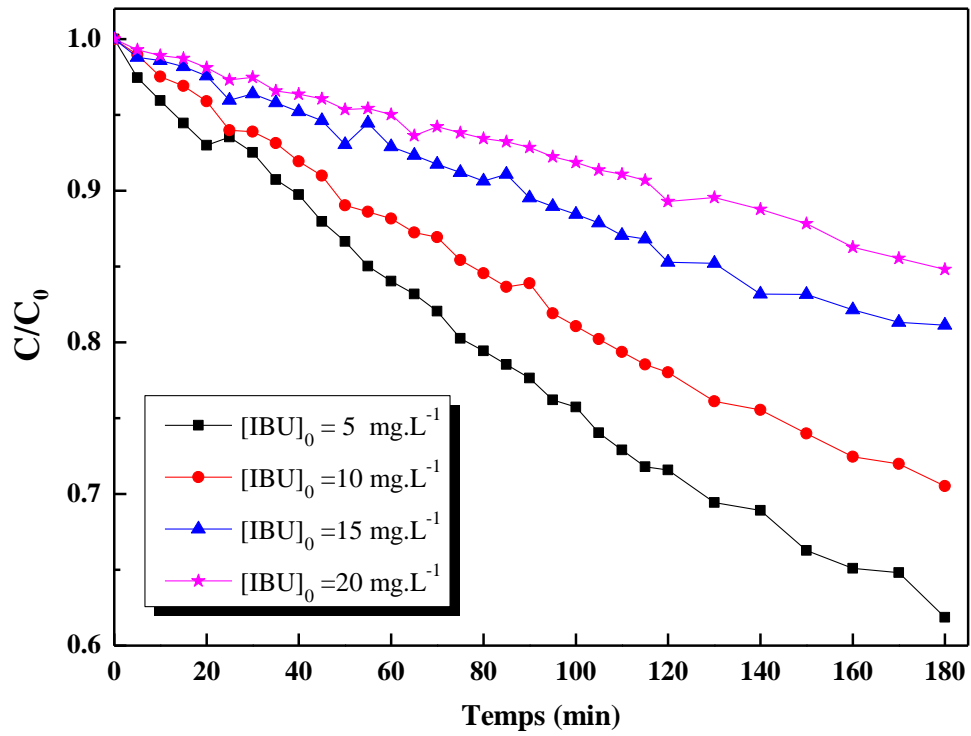


Figure: B.5 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène par le procédé UV seul à pH libre

Annexe C : Traitement photocatalytique

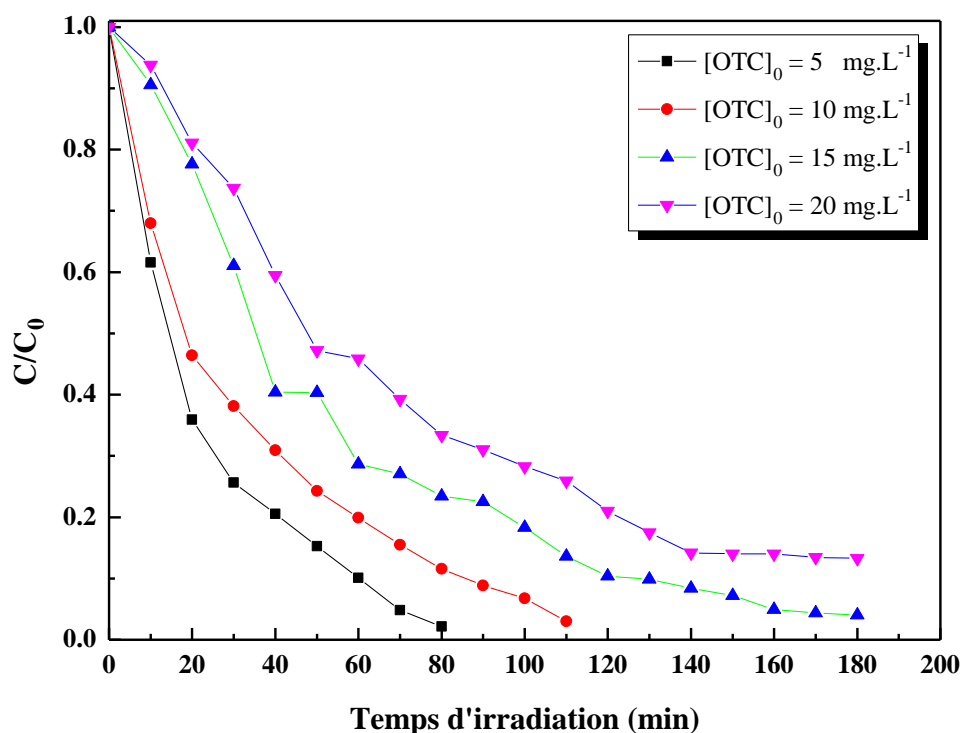


Figure C.1 : Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline sur la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation (pH libre, [TiO₂] = 1 g/L)

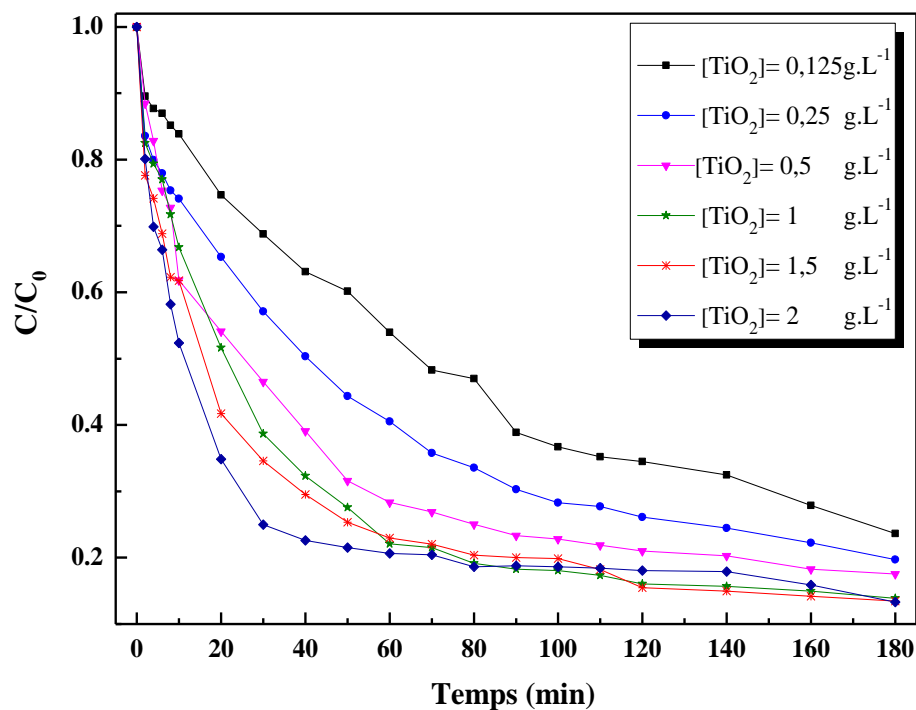


Figure C.2 : Effet de la concentration en TiO₂ sur la cinétique de dégradation de l'OTC par le procédé UV/TiO₂, [C₀]=20 mg/L, pH= 6,62, V= 700 tr/min, T=20 °C.

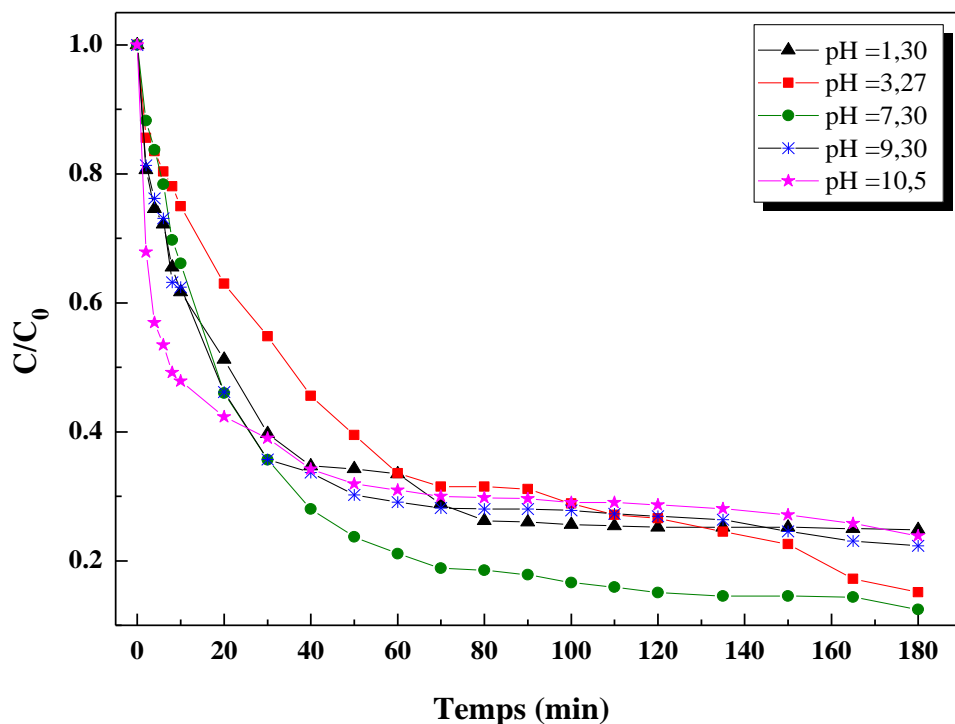


Figure C.3 : effet du pH initial sur les cinétiques de dégradation de l'OTC par le système TiO_2/UV ($[C_0]=20 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2]=1 \text{ g/L}$).

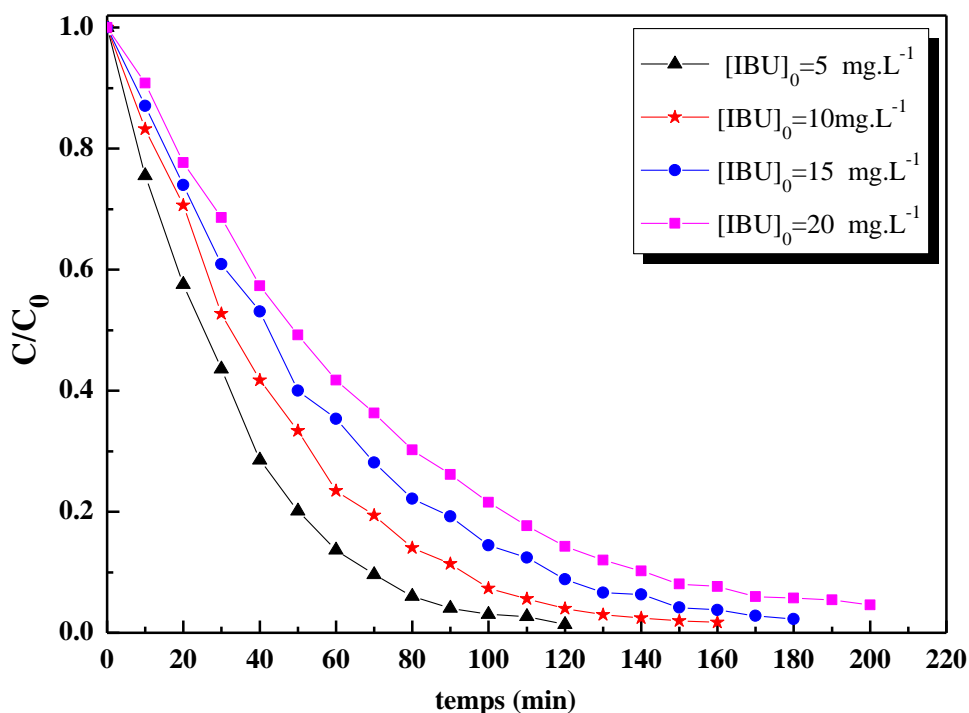


Figure C.4 : Effet de la concentration initiale en IBU sur la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation ($\text{pH}=4,52$, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$).

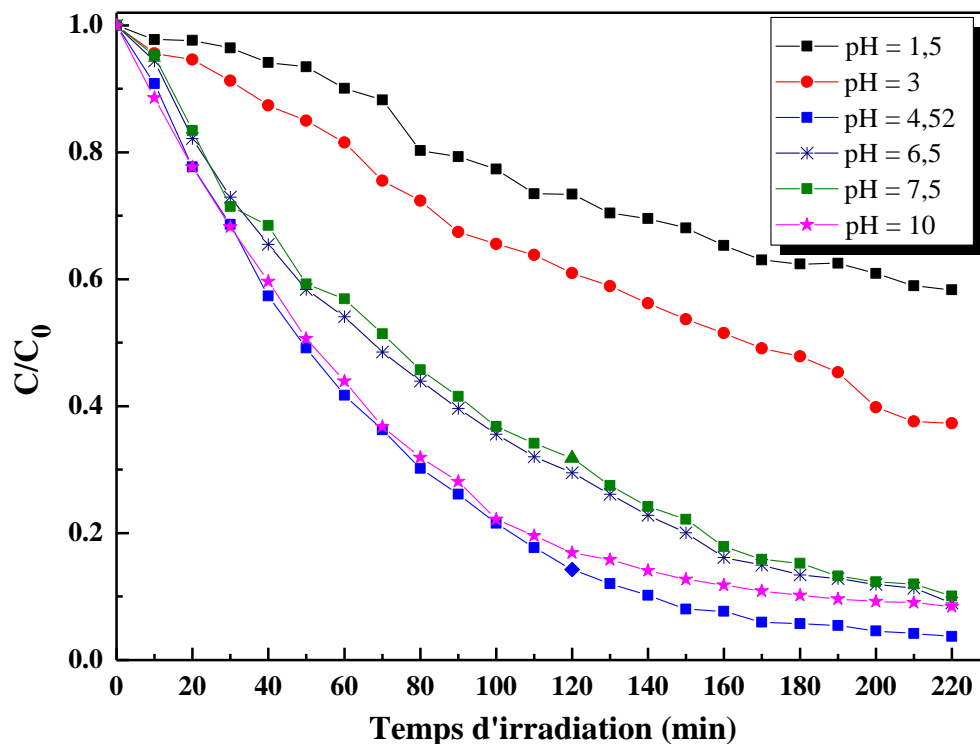


Figure C.5 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique de l'Ibuprofène, [IBU]=20 mg/l, [TiO₂]=1 g/L, V= 700 tr/min, T=20 °C.

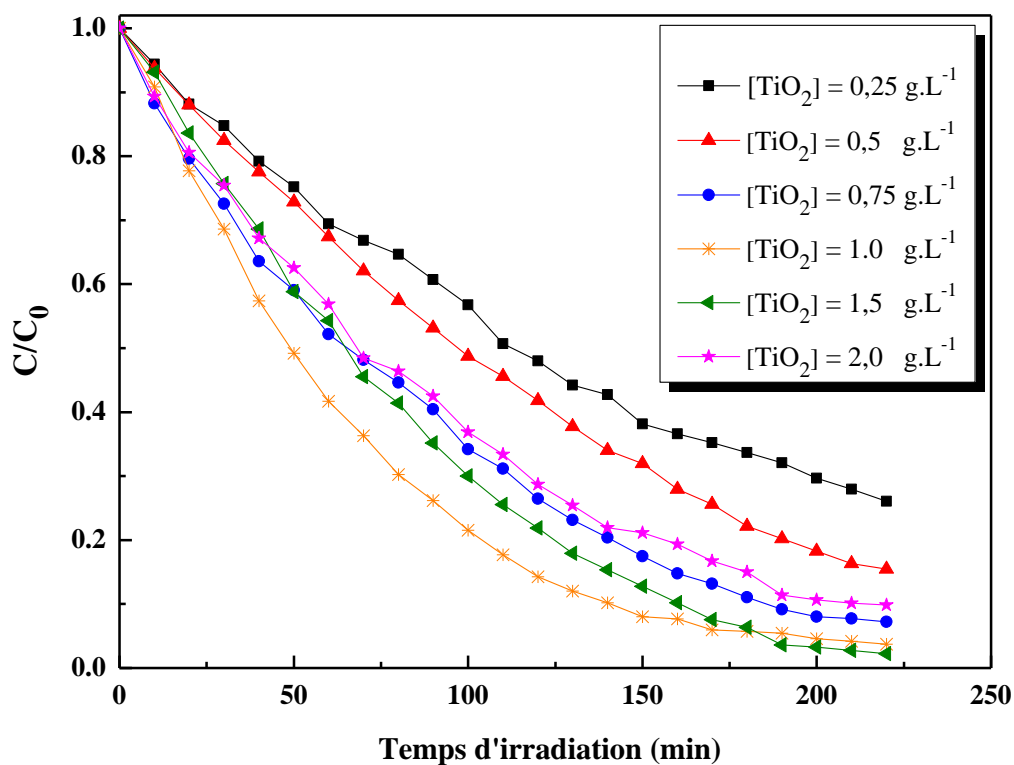


Figure C.6 : influence de la concentration en TiO₂ sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène, [IBU]=20 mg/L, pH= 4,52, V= 700 tr/min, T=20°C.

