

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



Thèse présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR
EN: GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Par : Djilali TASSALIT

THEME

**DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE
POLLUANTS ORGANIQUES DANS UNE
SUSPENSION AQUEUSE**

Soutenue publiquement le : 10/12 /2013, devant le jury composé de :

Mme BENMAILI Aicha
Mme BENTAHAR Fatiha
Mme KAOUAH Farida
Mr KHALAF Hussein
Mr NACEUR Wahib
Mme MOHELLEBI Faroudja
Mme KASBADJI MERZOUK Nachida
Mme LAOUFI Aicha Nadia

Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Professeur à l'Université de BLIDA
Professeur à l'Université de BLIDA
Maitre de Conférences /A, à l'ENP
Directrice de Recherche , à l'UDES
Maitre de Conférences /B, à l'USTHB

Présidente
Directrice de thèse
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinatrice
Invitée
Invitée

DÉDICACES

A la mémoire de celui qui me manquera toujours,
... mon père ;
Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer
le degré de respect et d'affection que j'éprouve pour toi.*

*Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes
études,
tu as toujours été présent à mes côtés pour me consoler quand il fallait.*

En ce jour mémorable, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance.

TASSALIT Djilali

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des phénomènes de transfert de la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) dirigé par le professeur Fatiha BENTAHAR que je tiens d'abord à remercier pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et en tant que directeur de thèse, pour son soutien. Je lui adresse ma gratitude de la confiance qu'elle m'a accordé et la liberté qu'il m'a donné afin d'aborder les différentes facettes de mon sujet. Je ne saurais jamais la remercier assez d'avoir mis à ma disposition son savoir, sa patience et ses conseils.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je remercie Madame le professeur BENSMAILI Aicha d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie Madame KAOUAH Farida professeur à l'Université Houari Boumediene, Madame MOHELLEBI Faroudja Maître de conférences à l'école nationale polytechnique à Alger, Messieurs les professeurs KHALAF Hussein et NACEUR Wahib de l'université Saad Dahleb de Blida d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les examinateurs.

Je remercie également Madame LAOUFI Nadia pour avoir accepté de faire part du jury en tant qu'invité et pour son encouragement et les conseils scientifiques qu'elle m'a prodigué.

J'adresse mes plus vifs remerciements à madame KASBADJI MERZOUK Nachida Directrice de l'unité de développement des équipements solaires UDES pour son encouragement et pour avoir accepté d'être invité et faire part du jury de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes collègues de travail à l'unité de développement des équipements solaires UDES et spécialement les membres de la division froid et traitement des eaux par énergies renouvelables FTEER, pour leur aide, leur bonne humeur et pour la super ambiance qui y règne.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à toute l'équipe du laboratoire de phénomènes de transfert à l'Université Houari Boumediene et l'équipe de traitement des eaux de rejets EVER (UDES) qu'ils ont énormément aidé pendant ces années.

Merci à Monsieur KERDJOUJ, Professeur à la faculté des sciences de la terre à l'université Houari Boumediene pour m'avoir permis d'effectuer les diffractogrammes de rayons X et pour avoir répondu à mes nombreuses questions.

J'adresse mes remerciements au professeur TRARI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire à la faculté de chimie pour effectuer des analyses U.V sur les catalyseurs.

Je tiens à remercier sincèrement la technicienne du laboratoire des phénomènes de transfert, Melle BENTOURKI Saliha Pour sa disponibilité et son aide considérable.

Un grand merci à ma famille pour m'avoir toujours encouragé et qui m'a particulièrement aidé dans les situations difficiles. Merci pour cette confiance sans laquelle je n'aurais jamais tenu le coup tout au long de ce parcours universitaire. J'aimerais adresser un remerciement particulier à ma fiancée Sarah pour son aide et son soutien tout au long de ces années.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

TASSALIT Djilali

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Problématique	3
I.2. Généralités sur l'eau	4
I.3. pollution de l'eau	5
I.3.1. Classification	5
I.3.2. Cas des effluents aqueux industriels.....	5
I.4. Techniques de traitement de l'eau	6
I.4.1. Traitements physiques	7
I.4.2. Traitements thermiques	7
I.4.3. Traitements biologiques	7
I.4.4. Traitements chimiques.....	7
I.4.5. Procédés hybrides	8
I.5. Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement.....	8
I.6. Constat de la contamination environnementale.....	9
I.7. Risques pour l'environnement.....	10
I.7.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres	10
I.7.2. Risques pour l'homme.....	11
I.8. Procédés d'oxydation avancée.....	12
I.8.1 Procédés basés sur la photolyse.....	13
I.8.2 Procédés basés sur l'ozonation	15
I.8.3 Procédés basés sur le réactif de Fenton	15
I.8.4 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs	15
I.9. Photocatalyse hétérogène.....	16
I.10. Réacteurs photocatalytiques.....	18
I.11. Etat de l'art et travaux antérieurs.....	21
CHAPITRE II INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE	
II.1. Installation expérimentale	26
II.2. Source d'irradiation.....	26
II.3. Préparation des solutions.....	27
II.3.1. Réactifs chimiques	27
II.3.2. Polluants et contaminants étudiés	27
II.4. Catalyseurs	29
II.5. Méthodes d'analyse	29
II.5.1. Structure du catalyseur	29
II.5.2. Détermination de la concentration des polluants	30
II.5.3. Mesure des différents paramètres.....	30
II.6. Procédure expérimentale	30
CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	
III.1. Etude Hydrodynamique	33
III.1.1. Détermination de régime d'écoulement.....	33
III.1.2. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour.....	34
III.1.3. Modélisation du réacteur	37
III.1.3.2. Modèle des mélangeurs en cascade.....	41
III.2. Caractérisation des photocatalyseurs	43
III.2.1. Analyse des spectres UV	43

III.2.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	46
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
III.3. Etude paramétrique de la dégradation des polluants.....	45
III.3.1. Photodegradation du tylosine.....	49
III.3.1.1. Effet de la vitesse d'écoulement.....	49
III.3.1.2. Influence de la quantité du catalyseur utilisée.....	51
III.3.1.3. Effet du pH de la solution.....	56
III.3.1.4. Influence de la concentration initiale en Tylosine.....	58
III.3.1.5. Influence du mélange de catalyseurs.....	61
III.3.2. Photodegradation de la Spiramycine.....	63
III.3.2.1. Influence de la quantité du catalyseur utilisée.....	64
III.3.2.2. Effet du pH de la solution.....	67
III.3.2.3. Influence de la concentration initiale en spiramycine.....	69
III.3.2.4. Photodegradation de la spiramycine en présence d'un mélange ZnO/TiO ₂	72
III.3.3. Etude de la codégradation.....	74
III.3.3.1. Effet de TiO ₂ sur la codégradation.....	74
III.3.3.2. Effet de ZnO sur la codégradation.....	77
III.4. Modélisation de la réaction de Photodégradation.....	80
III.4.1. Couplage de l'écoulement piston et du modèle de Langmuir-Hinshelwood....	80
III.4.1.1. Influence du débit de recirculation sur les paramètres du modèle.....	82
III.4.1.2. Influence de la concentration initiale en polluant sur les paramètres du modèle.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	84
Références .	
Annexe 1 Partie Bibliographique.	
Annexe 2 Courbe spectrale de la lampe U.V.	
Annexe 3 Courbes de distribution des temps de séjour DTS.	
Annexe 4 Courbes d'étalonnage de la pompe.	
Annexe 5 Courbe d'étalonnage de tylosine et de spiramycine pour le spectrophotomètre	
Annexe 6 Photolyse de la tylosine et de spiramycine seules et en codégradation.	
Annexe 7 Lénéarisation de la courbe de dégradation de la spiramycine et la tylosine sous différentes conditions.	

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Lettres latines

C	Concentration	mg/L ou mmol/L
C_c	Concentration du catalyseur	g/L
C_0	Concentration initiale	mg/L ou mmol/L
C_{Spi}	Concentration en spiramycine	mg/L ou mmol/L
C_{Tyl}	Concentration en tylosine	mg/L ou mmol/L
d	Diamètre du réacteur	cm
D_a	Coefficient de dispersion axiale	m^2/s
E	Fonction de distribution des temps de séjour	-
F	Fonction de distribution cumulative des temps de séjour	-
I	Fonction de distribution des âges internes	-
K	Constante d'adsorption	L/mmol
k	Constante de vitesse	mmol/L.s
k_{app}	Constante apparente de vitesse	min^{-1}
L	Longueur du tube de réacteur	m
Pe	Nombre de Péclet	-
Q	Débit	mL/s
r	Vitesse de dégradation	mmol/L.min
Re	Nombre de Reynolds	-
r_s	Vitesse de dégradation rapportée à l'unité de surface du réacteur ou du catalyseur	mmol/L.min. m^2
S	Surface radiale du tube de réacteur	m^2
T	Température	$^{\circ}C$
t	temps	min
t_s	temps de séjour moyen	min
U	vitesse de l'écoulement	m/sec
V	Volume du réacteur	mL
X	Taux de dégradation	%

Lettres grecques

Λ	Fonction intensité	-
μ	viscosité dynamique de la solution	kg/m.s
ν	viscosité cinématique de la solution	m^2/s
ρ	Masse volumique de la solution	kg/ m^3
τ	temps de passage	min
σ^2	Variance	min^2
θ	temps adimensionnel	-

ABREVIATIONS

BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller (mesure de la surface spécifique)
CAP	Chloramphénicol
COVs	Composés Organiques Volatils
CP	Collecteurs paraboliques
CPC	Collecteurs paraboliques composés
DTS	Distribution de Temps de Séjour
Ec	Energie de la bande de conduction
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
Ev	Energie de la bande de valence
FBC	Facteur de Bio-Concentration
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IBP	Ibuprofène
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
SCP	Sulfachlopyridazine
Spi	Spiramycine
STEP	ST ation d' EP uration des eaux usées
TC	Tétracycline
TFFBR	Thin Film Fixed Bed Reactor
TOC	Carbone Organique Total
Tyl	Tylosine
U.V.	Ultra-violets

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Distribution de l'eau dans le monde	4
Figure I.2. Disponibilité en eau douce dans le monde.....	4
Figure I.3. Applications des technologies en fonction de la teneur en matières organiques et du débit.....	6
Figure I.4. Schéma simplifié des voies de contamination des eaux et des sols par les médicaments à usage humain.	8
Figure I.5. Principe de la photocatalyse par un semiconducteur.	17
Figure I.6. Distribution des temps de séjour DTS.....	20

CHAPITRE II INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE

Figure II.1. Installation expérimentale.....	26
Figure II.2. Molécule de la Spiramycine.....	28
Figure II.3. Molécule de la Tylosine.....	28
Figure II.4. Spectre UV de la tylosine et de la spiramycine.....	30

CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Figure III.1. Courbes de distribution du tempsde séjour. ($Q= 2,171 \text{ mL.s}^{-1}$).....	34
Figure III.2. Courbes de distribution du tempsde séjour. ($Q=2,959 \text{ mL.s}^{-1}$).....	34
Figure III.3. Courbes de distribution du tempsde séjour. ($Q= 3,787 \text{ mL.s}^{-1}$).....	35
Figure III.4. Courbes de distribution du tempsde séjour. ($Q= 4,579 \text{ mL.s}^{-1}$).....	35
Figure III.5. Courbes de distribution du tempsde séjour. ($Q= 5,389 \text{ mL.s}^{-1}$).....	35
Figure III.6. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ pour les différents débits.....	36
Figure.III.7. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=2,171 \text{ mL/s}$	38
Figure.III.8. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=2,959 \text{ mL/s}$	39
Figure.III.9. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=3,787 \text{ mL/s}$	39
Figure.III.10. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=4,579 \text{ mL/s}$	40
Figure.III.11. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=5,389 \text{ mL/s}$	40
Figure III.12. Modélisation de la courbe de DTS correspondant aux différents débits étudiés.....	41
Figure III.13. Comparaison entre les courbes de DTS théorique et expérimentale pour les différents débits	42
Figure III.14. Diagramme de Pareto, E expérimentale en fonction E théorique	43
Figure III.15 Spectres d'absorbance du dioxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO).....	44
Figure III.16. Détermination du gap d'énergie de ZnO	45
Figure III.17. Détermination du gap d'énergie de TiO_2	45
Figure III.18 Photographie des grains de TiO_2 et de ZnO obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	46
Figure III.19. Spectre de diffraction RX du TiO_2 , ZnO et du mélange de $\text{ZnO}+\text{TiO}_2$...	48
Figure III.20. Evolution du spectre de la tylosine au cours de la photodégradation.....	49
Figure III.21. Evolution temporelle de la concentration de Tylosine pour différents débits de recirculation, $C_{\text{tyl}}= 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2/\text{L}$	50
Figure III.22. Evolution temporelle de la concentration réduite de Tylosine, $C_{\text{tyl}}= 10 \text{ mg/L}$, $Q=3, \text{ mL/s}$	52

Figure III.23. Evolution temporelle de (C/C_0) , $C_{tyl} = 10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$	52
Figure III.24. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur (TiO_2).....	53
Figure III.25. Evolution temporelle du taux de dégradation de la tylosine, $C_{tyl}= 10\text{ mg L}^{-1}$, $Q=3,787\text{ mL.s}^{-1}$, pH libre.....	54
Figure III.26.Evolution de la DCO au cours de la photocatalyse de tylosine $C_{tyl}=10\text{mg/L}$, $C_{\text{ZnO}}=0.05\text{g/L}$	55
Figure III.27. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration en catalyseur, $C_{tyl}= 10\text{mg L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$	56
Figure III.28. Evolution temporelle de la concentration réduite en tylosine, $C_{0\text{ tyL}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$	56
Figure III.29. Evolution temporelle de la concentration du tylosine, $C_{tyl}= 10\text{mg L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$, $\text{ZnO}=0,1\text{g.L}^{-1}$	57
Figure III.30. Evolution temporelle du pH de la solution en présence de TiO_2 et ZnO $C_{0\text{ tylosine}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{ZnO}}=0,1\text{g/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{ g /L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$	57
Figure III.31. Evolution temporelle de la concentration réduite de tylosine pour différentes concentrations initiales, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,05\text{g/L}$	59
Figure III.32. Evolution temporelle de la concentration de tylosine, $\text{ZnO}=0,1\text{g.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre.....	59
Figure III.33. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration initiale en tylosine, $C_{\text{ZnO}}=0,1\text{g/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$	60
Figure III.34. Influence du mélange des catalyseurs sur la dégradation du tylosine, $C_{tyl} = 10\text{ mg L}^{-1}$, $Q=3,787\text{ mL s}^{-1}$	61
Figure III.35. Effet du rapport en catalyseurs sur la dégradation du tylosine, $C_{tyl} = 10\text{ mg.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$	62
Figure III.36. Evolution des spectres de spiramycine au cours de la photodégradation.....	64
Figure III.37. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine pour différentes concentration de TiO_2 , $C_{spi} = 10\text{ mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$	64
Figure III.38. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine, $C_{spi} = 10\text{ mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$, pH libre.....	65
Figure.III.39. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations de ZnO , $C_{spi} = 10\text{ mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$	66
Figure.III.40. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration en catalyseur, $C_{0\text{spi}}=10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$	67
Figure.III.41. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine $C_{0\text{ spi}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$	68
Figure III.42. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine, $C_{0\text{ spi}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{ZnO}}=0,05\text{ g/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$	68
Figure III.43. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,05\text{g/L}$, pH libre	70
Figure.III.44. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{\text{ZnO}} = 0,05\text{g/L}$, pH libre.....	70
Figure III.45. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration initiale en spiramycine, $C_{\text{ZnO}}=0,1\text{g/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$	71
Figure III .46. Influence du mélange de catalyseurs sur la dégradation de la spiramycine, $C_{spi} = 10\text{mg.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre.....	72
Figure III.47. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$, $C_{spi} = 10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$	73
Figure III.48. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapport $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$, $C_{spi} = 10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{ml/s}$, pH libre.....	73

Figure III.49. Dégradation du tylosine pour différents rapports de catalyseurs, $C_{TiO_2}=0,05g.L^{-1}$, $Q=3,787mL.s^{-1}$, pH libre	75
Figure III.50. Dégradation de la spiramycine pour différents rapports C_{spi}/C_{tyl} , $C_{TiO_2}=0,05g.L^{-1}$, $Q=3,787mL.s^{-1}$, pH libre.....	75
Figure III.51. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapports de polluants. C_{spi}/C_{tyl} , $Q=3,787mL/s$, $C_{TiO_2}=0,05g.L^{-1}$, pH libre.....	77
Figure III.52. Dégradation du tylosine pour différents rapports C_{tyl}/C_{spi} , $C_{ZnO}=0,05g.L^{-1}$, $Q=3,787mL.s^{-1}$, pH libre.....	77
Figure III.53. Dégradation du spiramycine pour différents rapports C_{tyl}/C_{spi} , $C_{ZnO}=0,05g.L^{-1}$, $Q=3,787mL.s^{-1}$, pH libre	78
Figure III.54. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapports de polluants. C_{spi}/C_{tyl} , $Q=3,787mL/s$, $C_{TiO_2}=0,05g.L^{-1}$, pH libre.....	79
Figure III.55. Schéma de principe d'un réacteur piston.....	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1. Différents essais effectués au cours de la présente étude et conditions opératoires.....	32
Tableau III.2. Tableau récapitulatif des valeurs des débits et les nombres de Reynolds.....	33
Tableau III.3. Valeurs du temps de séjour moyen t_s et de temps de passage τ	37
Tableau III.4. Valeurs des constantes Pe , D_a calculées pour les différents débits étudiés.....	37
Tableau III.5. Valeurs de la variance σ^2 et du nombre de réacteurs en cascade pour les différents débits étudiés.....	41
Tableau III.6. Valeurs des tailles des grains de TiO_2 et de ZnO	47
Tableau III.7. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la tylosine pour différents débits de circulation.....	51
Tableau III.8. Valeurs des constantes de vitesse, vitesses initiales et temps de demi-réaction de dégradation du tylosine des quantités de TiO_2 différentes	53
Tableau III.9. Constants cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales de dégradation du tylosine en présence de ZnO	55
Tableau III.10. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour différents pH, cas de la tylosine (Effet de la concentration de catalyseur).....	58
Tableau III.11. Constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales pour différentes concentrations initiales du tylosine (Effet de la concentration initiale).....	60
Tableau III.12. Constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales pour différents rapports C_{ZnO}/C_{TiO_2}	62
Tableau III.13. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation du spiramycine pour différentes concentration ZnO et de TiO_2	66
Tableau III.14. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de la réaction dégradation du spiramycine à différents pH.....	69
Tableau III.15. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour différentes concentration de spiramycine.....	71
Tableau III.16. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la spiramycine pour différents C_{ZnO}/C_{TiO_2}	73

Tableau III.17. Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation.....	74
Tableau III.18. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la tylosine en présence de TiO_2 pour différents C_{spi}/C_{tyl}	76
Tableau III.19. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de spiramycine en présence de TiO_2 pour différents C_{spi}/C_{tyl}	76
Tableau III.20. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de tylosine présence de ZnO pour différents C_{tyl}/C_{spi}	78
Tableau III.21. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de spiramycine en présence de ZnO pour différents C_{tyl}/C_{spi}	79
Tableau III.22. Valeurs de k et K en fonction de la concentration initiale en tylosine.....	82
Tableau III.23. Valeurs de k et K pour différentes concentrations initiales en polluant.....	83

ملخص

التلوث الناشئ من وجود الملوثات الدوائية و تراكم ها في المياه الطبيعية يؤدي إلى خلل في النظام البيئي وعرقلة تكاثر الكائنات المائية مثل الأسماك. تتمحور هذه الدراسة حول تطبيق عملية الأكسدة المتقدمة لمعالجة المياه الملوثة من قبل هذه الملوثات الثابتة. يهدف هذا العمل الى تصميم مفاعل ضوئي كيميائي ذات لفائف حلزونية مزدوجة. يستخدم ه ذا المفاعل لعلاج النفايات السائلة التي تحتوي على ملوثات عضوية صعبة التحلل بيولوجيا . تم اجراء دراسة تطبيقية على التحلل الضوئي للملوثات الصيدلانية . الأهداف الرئيسية للبحث ه ي تصنيف المفاعل من خلال الدراسة الهيدروديناميكية للمفاعل و دراسة حركية تحلل الملوثات الدوائية (تايلوزين و سبيراميسين) باستخدام المحفزات المختلفة .

تم تطهير المياه الملوثة بتايلوزين و سبيراميسين من خلال عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة بوجود محفز أكسيد التيتان TiO_2 و أكسيد الزنك ZnO تحت الأشعة فوق البنفسجية الاصطناعية . هناك العديد من العوامل المؤثرة في تركيز المحفز. تم الحصول على أفضل النتائج بتحلل كامل ليتايلوزين في أقل من 60 دقيقة بسرعة تدفق تعادل 3,787 مل / ثانية و تركيز المحفز يعادل 0,05 جرام / لتر . معدل ثابت سرعة التحلل للملوثين زاد بسرعة أكبر عند انخفاض التركيز الأولي للملوثين و يتراوح بين $0,023 \text{ د}^{-1}$ من اجل 30 ملغ / لتر و $0,135 \text{ د}^{-1}$ من اجل 5 ملغ/لتر من التايلوزين . تم انحلال التايلوزين بمعدل إزالة 99% بعد 25 دقيقة بتركيز يساوي 0,1 جرام/لتر .. الهزيج من المحفز أكسيد الزنك و TiO_2 يؤخر حركية تحلل التايلوزين . نسب تركيز المحفزات C_{ZnO}/C_{TiO_2} التي تساوي 0,025 / 0,025 و 0,025/0,075 قدمت أفضل معدل ل تحلل الأولي . أظهرت النتائج أن حركية التحلل الضوئي من سبيراميسين كان أكثر فعالية للقيم القريبة من درجة الحموضة الحرة (6,5 الى 6,9). زيادة التركيز الأولي للملوثات له تأثير كاجح بشكل خاص على التحلل وزيادة من كمية المحفز (TiO_2 و أكسيد الزنك) يزيد من معدل تحلل سبيراميسين.

كلمات البحث: عمليات الأكسدة المتقدمة ، التحفيز الضوئي، معالجة المياه ، الملوثات الدوائية، تايلوزين ، سبيراميسين ، TiO_2 و أكسيد الزنك ، ضوء الأشعة فوق البنفسجية.

Résumé

La présence et l'accumulation des polluants pharmaceutiques dans les eaux naturelles constituent une source de pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et représentant un obstacle à la reproduction des espèces aquatiques telles que les poissons. Cette étude porte sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par ces polluants persistants, le travail consiste en la conception et la caractérisation d'un nouveau réacteur photochimique de type hélicoïdal à double serpentin utilisé pour le traitement des effluents liquides contenant des polluants organiques récalcitrants à la biodégradation. Une étude d'application sur la photodégradation des polluants pharmaceutiques a été effectuée. Les principaux objectifs de cette recherche portent sur la caractérisation du nouveau réacteur par une étude hydrodynamique et son utilisation lors de la cinétique de dégradation des polluants pharmaceutiques tels que (la tylosine et la spiramycine) en employant différents catalyseurs.

La dégradation des eaux polluées par la tylosine et la spiramycine a été effectuée par un procédé photocatalytique hétérogène, en présence du TiO_2 et du ZnO comme catalyseurs sous un rayonnement U.V. artificiel. Le traitement a été influencé par de nombreux facteurs tels que le débit de la solution, la concentration du polluant et la concentration du catalyseur. La cinétique de la réaction suit une loi apparente du pseudo premier ordre. Les meilleurs résultats ont été obtenus à un débit de 3,787mL/s; une concentration en catalyseur de 0,05g/L était suffisante pour obtenir une dégradation totale de tylosine en moins de 60 minutes. La constante de vitesse d'élimination des deux polluants a augmenté plus rapidement lors de la diminution de la concentration initiale en polluant. Elles varient entre $0,023\text{min}^{-1}$ pour 30mg/L et $0,135\text{min}^{-1}$ pour 5mg/L en tylosine. La tylosine a été rapidement détruite au bout de 25 minutes en utilisant $0,1\text{ g.L}^{-1}$, ce qui représente un taux d'élimination de 99%. Un mélange de TiO_2 et ZnO retarde la cinétique de dégradation de la tylosine. Les rapports de concentration en catalyseurs $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$ égaux à 0,025/0,025 et 0,025/0,075 ont donné la meilleure vitesse initiale de dégradation. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de la photodégradation de la spiramycine a été plus efficace pour des valeurs plus proches du pH libre (6,5 à 6,9). L'augmentation de la concentration initiale de ce polluant a un effet inhibiteur sur sa dégradation et la quantité du catalyseur soit TiO_2 ou bien ZnO accroît la vitesse de dégradation de la spiramycine.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, Photocatalyse, traitement des eaux, polluants pharmaceutiques, Tylosine, Spiramycine, TiO_2 , ZnO , lumière ultraviolet.

Summary of doctorate thesis project

The presence and accumulation of pharmaceutical pollutants in natural waters are an emerging source of pollution leading to the disruption of ecosystems and a low reproduction of aquatic species such as fish. This study focuses on the application of advanced oxidation processes for the treatment of water contaminated by these persistent pollutants, this work includes the design and characterization of a new helical photochemical reactor with a double coil used for the liquid effluents treatment containing recalcitrant organic pollutants. An application study on the pharmaceutical pollutants photodegradation was conducted. The main objectives of this research are the characterization of the new reactor by hydrodynamic study and its use in the degradation kinetics of pharmaceutical pollutants such as (tylosin and spiramycin) by using different catalysts.

The degradation of polluted water by tylosin and spiramycin was performed by a heterogeneous photocatalytic process in the presence of TiO_2 and ZnO as catalysts under artificial U.V. radiation. The treatment was influenced by many factors such as the solution flow rate, the pollutant concentration and the catalyst concentration. The best results were obtained by using a rate of 3.787 mL/s and a catalyst concentration of 0.05 g/L was sufficient for complete degradation of tylosin in less than 60 minutes. The rate constant for the elimination of two pollutants has increased more rapidly when lowering the initial pollutant concentration. They range from 0.023 min^{-1} for 30 mg/L and 0.135 min^{-1} for 5 mg/L tylosin. The reaction kinetics follows a pseudo-first order. Tylosin was quickly destroyed after 25 minutes by using 0.1g/L, this represents a removal rate of 99%. A mixture of TiO_2 and ZnO delays the degradation kinetics of the tylosin. The concentration ratios equal to 0.025/0.025 and 0.025/0.075 of catalysts $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$ gave the best initial degradation rate. The results showed that the photodegradation kinetics of spiramycin was more effective for values closer to the free pH (6.5 to 6.9). Increasing the initial concentration of the pollutant have an inhibitory effect on photodegradation. The amount of catalyst TiO_2 or ZnO increases the degradation rate of spiramycin.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, photocatalysis, water treatment, pharmaceutical pollutants, tylosin, spiramycin, TiO_2 , ZnO , ultraviolet light.

INTRODUCTION GENERALE

Un nombre élevé de molécules pharmaceutiques sont consommées en Algérie et peuvent contaminer le compartiment aquatique (eaux de surface, eaux souterraines, eaux potables) ; ce qui conduit les gestionnaires et le public à s'interroger sur la présence et l'impact des substances médicamenteuses dans l'environnement. Cette interrogation s'inscrit dans un contexte plus général de préservation de l'environnement et des ressources en eau. Parmi les milliers de substances chimiques développées pour les usages les plus divers, se trouvent plusieurs familles de médicaments. Consommées aujourd'hui par une bonne partie de la population à diverses fins et à des fréquences variables, ces substances ne sont pas totalement absorbées et métabolisées par l'organisme et sont rejetées plus ou moins transformées par les voies naturelles [1]. De plus, l'élimination inappropriée des médicaments dans les sanitaires contribue également à accroître leur présence dans les eaux usées. Elles peuvent alors subir des transformations durant leur séjour dans les égouts municipaux, être complètement ou partiellement retirées des eaux usées lors du traitement ou se retrouvent inchangées dans le milieu aquatique [2].

Les médicaments sont des substances développées spécialement dans le but de produire un effet biologique et de persister suffisamment longtemps dans l'organisme avant d'être éliminées. Les quantités se retrouvant dans les eaux usées sont relativement faibles comparativement à beaucoup d'autres substances chimiques. Malgré cela, leurs caractéristiques en font des composés d'intérêt susceptibles d'entraîner, même à petites doses, des effets néfastes sur l'Homme et sur la faune aquatique. Certains d'entre eux s'apparentent en cela aux substances suspectées d'être des perturbateurs endocriniens, ou reconnues pour telles, dont font partie les hormones naturelles éliminées quotidiennement par les humains [3].

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie promulgue des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux basés principalement sur des procédés biologiques pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement, ce qui nécessite d'améliorer ces unités ou de trouver de nouveaux procédés efficaces au traitement des eaux polluées par des produits organiques récalcitrants à la biodégradation et aux traitements ordinaires.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO₂ et autres composés minéraux. La photocatalyse, objet de notre étude, fait partie de ces techniques [4]. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques [4].

Ce présent travail entre dans le cadre de la continuité des travaux de recherche du laboratoire de phénomènes de transfert qui est la dépollution des eaux polluées par les produits pharmaceutiques, largement utilisés et produits en Algérie. Pour cela, il consiste en la conception et la caractérisation d'un nouveau réacteur photochimique de type hélicoïdal à double serpentin utilisé pour le traitement des effluents liquides contenant des polluants organiques récalcitrants à la biodégradation. Une étude d'application sur la photodégradation des polluants pharmaceutiques a été effectuée. Les principaux objectifs de recherche portent sur les points suivants :

- La réalisation d'un nouveau réacteur pour le traitement des eaux polluées et sa caractérisation par une étude hydrodynamique.
- L'étude de la cinétique de dégradation des polluants pharmaceutiques modèles (la tylosine et la spiramycine) afin de trouver les meilleures conditions pour les minéraliser.
- L'étude de l'efficacité de ce réacteur en utilisant différents catalyseurs et différents polluants.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres principaux et une annexe.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental, les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) où nous détaillerons le principe, la mise en œuvre et quelques applications de la photocatalyse. Nous dresserons à la fin de ce chapitre un état de l'art sur les différents types de réacteurs photocatalytiques existants.

Le second chapitre est consacré à la description de l'installation et des méthodes de mesures. Les modes opératoires, réactifs et les catalyseurs utilisés y seront également présentés.

Nous présenterons dans le chapitre 3, l'étude des phénomènes hydrodynamiques du transport des substances dans le réacteur et le type d'écoulement de la suspension. Une partie de ce chapitre est consacré aux résultats obtenus par la mise en œuvre du nouveau type de photoréacteur pilote développé au cours de ce travail. Il sera caractérisé en termes d'efficacité cinétique de dégradation de la tylosine et de la spiramycine en utilisant différents catalyseurs à savoir : le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le mélange des deux semi-conducteurs. L'influence de plusieurs paramètres sera présentée dans ce chapitre : l'influence de concentration initiale du polluant, la quantité du catalyseur utilisée, l'effet du pH et du débit de circulation ainsi que la présence d'un composé perturbateur (codégradation). Nous détaillerons, par la suite, la modélisation des résultats de la réaction de dégradation et le couplage de l'écoulement piston et du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

En conclusion, une synthèse des travaux sera présentée, en donnant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives technologiques et scientifiques proposées.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Problématique

De nos jours, plusieurs écosystèmes aquatiques sont sujets à une pression toujours grandissante des activités humaines et sont susceptibles d'être contaminés par une multitude de substances toxiques. Cette contamination des milieux aquatiques peut avoir de sérieuses répercussions sur la santé de nos écosystèmes et des êtres qui y habitent. De plus, même une exposition à de faibles concentrations de polluants peut entraîner des effets néfastes sur la santé des êtres aquatiques. Ces effets néfastes peuvent parfois être très subtils et se développer à long terme. Les conséquences en sont d'autant plus importantes [5, 6]. Au cours des dernières années, la présence de produits pharmaceutiques dans nos environnements aquatiques a été mise à l'avant-plan comme une problématique environnementale émergente. Bien que ces produits sont utilisés depuis longtemps par les humains, ce n'est qu'avec les récents développements technologiques que nous commençons à les détecter dans l'environnement [7].

Les sources d'émissions possibles de substances médicamenteuses dans l'environnement s'étendent de la production des médicaments jusqu'à leur utilisateur. Les industries chimiques, pharmaceutiques, mais aussi les différents élevages industriels d'animaux et piscicole jusqu'aux établissements hospitaliers sont tous susceptibles de rejeter des substances pharmaceutiques dans le milieu naturel. Les déjections animales de manière directe dans les champs, le fumier, les purins, l'épandage des boues de stations d'épuration, les déversements accidentels sont autant de sources de contamination de l'eau et du sol.

Il y a environ 4000 médicaments disponibles actuellement. Les principes actifs contenus dans ces médicaments font partie de la vie quotidienne, mais seule une partie d'entre eux est métabolisée dans les organismes (êtres humains et animaux). Le reste, ainsi d'ailleurs que les métabolites, est finalement rejeté dans l'environnement par différentes voies [8,9,10,11] : l'excrétion directe par l'Homme et l'animal, via les eaux usées (plus ou moins traitées; les eaux de ruissellement des champs après épandage de fumier de bétail et de boues urbaines plus ou moins stabilisées [10,11]; les eaux usées industrielles; le transfert par infiltration entre les eaux de surface fortement contaminées et les eaux souterraines [10,11] et les lixiviats de décharges municipales et effluents d'hôpitaux. De nombreux travaux ont confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines [12,13,14,15,16], mais également dans le tissu de poissons [17]. Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration et des eaux de surface [18]. Cet état de fait a donc amené à s'interroger sur l'impact possible des substances médicamenteuses sur les écosystèmes, impact qui semble confirmé par :

- la présence dans les effluents de station d'épuration et les milieux aquatiques de composés actifs sur le système endocrinien, et notamment la présence d'estrogènes comme l'éthinylestradiol, pouvant être à l'origine de la féminisation de populations de poissons [19, 20];

- L'observation du déclin de populations de vautours au Pakistan, relié à l'exposition indirecte de ces rapaces à un anti-inflammatoire bien connu : le diclofénac [21].

I.2. Généralités sur l'eau

L'eau est vitale pour l'Homme. De nombreuses études ont été menées afin de caractériser cette ressource [22]. Il ressort que 97,2% de l'eau de la planète est salée (mers et océans) et donc impropre à la consommation, aux usages domestiques et industriels ou à l'irrigation. Quant à l'eau douce, 99,4% est piégée dans la glace ou située dans des nappes souterraines plus ou moins profondes (Figure.I.1). Ainsi, moins de 0,2‰ de l'eau sur terre est de l'eau douce de surface, directement accessible. Cette eau est surtout très inégalement répartie dans le monde et elle est devenue un enjeu géopolitique majeur. A plusieurs reprises, le spectre de « guerre de l'eau » a été agité.

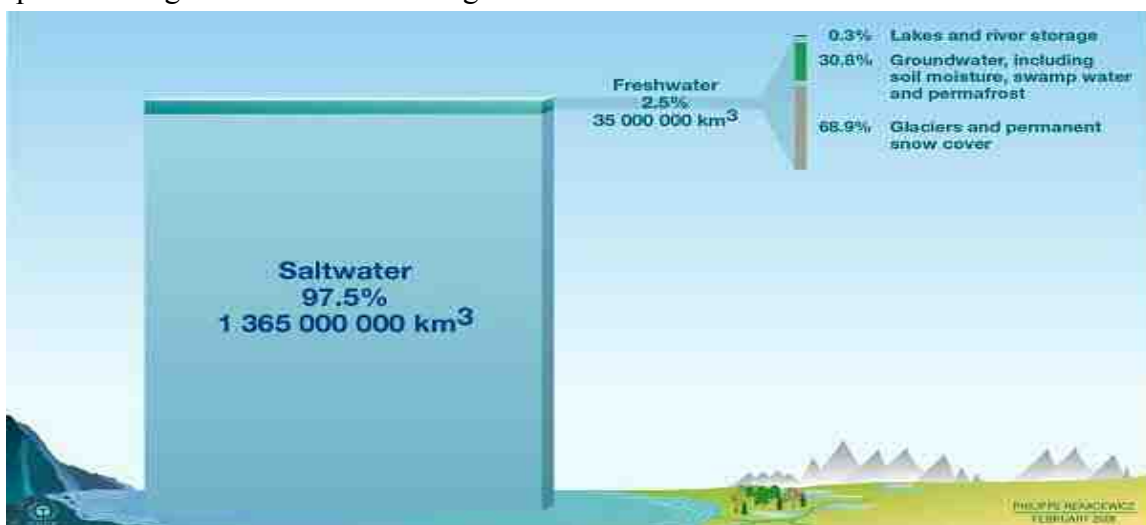


Figure I.1 Distribution de l'eau dans le monde [22]

Il faut savoir qu'actuellement plus de 1 milliard de personnes ne disposent pas d'eau potable, et 2,4 milliards de personnes n'ont pas accès à un système d'assainissement de l'eau. L'eau potable constitue donc une denrée rare et elle doit être préservée des substances toxiques portant atteinte à la santé humaine et aux écosystèmes (Figure .I.2). Elle doit être préservée de la pollution par une utilisation raisonnée et des traitements efficaces et durables de la ressource exploitée avant rejet. On utilise déjà, en effet, plus de la moitié de l'eau douce accessible, et on devrait en utiliser presque les 3/4 d'ici 2025 [22].

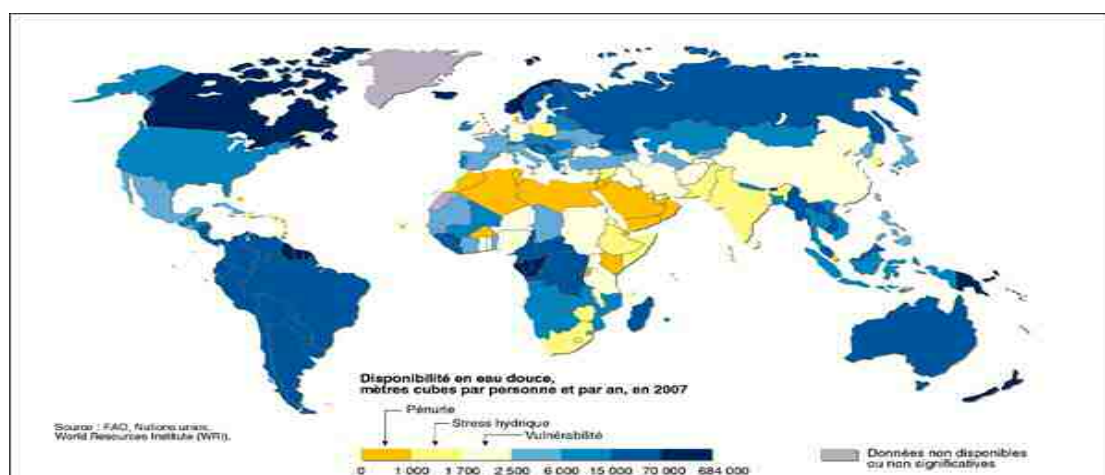


Figure I.2 Disponibilité en eau douce dans le monde [23]

L'approvisionnement en eau douce utilisable totale pour les écosystèmes et les humains est de 200000 km³ d'eau, ce qui est inférieur à 1% de toutes les ressources d'eau douce, et seulement 0,01% de l'eau sur terre [23, 24, 25].

I.3. Pollution de l'eau

I.3.1. Classification

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux de vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques. La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante. Il ne s'agit pas seulement de réagir face à des pollutions accidentelles telles que les marées noires au golf du Mexique en 2010 [26] ou après un incendie dans un entrepôt de produits phytosanitaires situé au sud de Bâle en Suisse où 30 tonnes de produits toxiques se sont déversées dans le fleuve du Rhin provoquant un anéantissement de la vie aquatique sur plus de 250 km [27]. Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc.. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets.

I.3.2. Cas des effluents aqueux industriels

Les effluents aqueux industriels sont des rejets liquides issus des procédés de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des

biens de consommation [28]. Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes. En particulier, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part et les polluants salins d'autre part. La coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent pose problème. Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques. Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenne dans le temps peut donc se révéler insuffisante [29,30].

Comme conclusion, l'eau est une ressource fragile. On estime qu'actuellement 20% de toutes les eaux superficielles sont gravement menacées par la pollution. Les activités agricoles et industrielles, grandes consommatrices d'eau, sont souvent pointées du doigt du fait de la toxicité des substances utilisées, de leur concentration élevée et de la complexité des mélanges à traiter qui en résulte. Mais certains polluants présents dans nos rejets domestiques se révèlent aussi inquiétants, notamment ceux dus à notre consommation de médicaments. Pour protéger notre ressource en eau, les normes de rejet adoptées ne concernent pas seulement des facteurs globaux (pH, matières en suspension, Demande Chimique en Oxygène, etc.), mais visent certains polluants ou groupes de polluants particuliers. La Directive Cadre Européenne a ainsi récemment identifié 33 substances présentant un risque significatif via l'environnement aquatique et pour lesquelles les objectifs sont de réduire voire d'éliminer les rejets, émissions et pertes à l'horizon 2015.

I.4. Techniques de traitement de l'eau

Le terme « traitement de l'eau » englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-bio dégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. La Figure I.3 résume les domaines d'application des différents traitements, en fonction de la charge en polluants organiques (mesurée par le Carbone Organique Total ou TOC) et du débit des effluents à traiter.

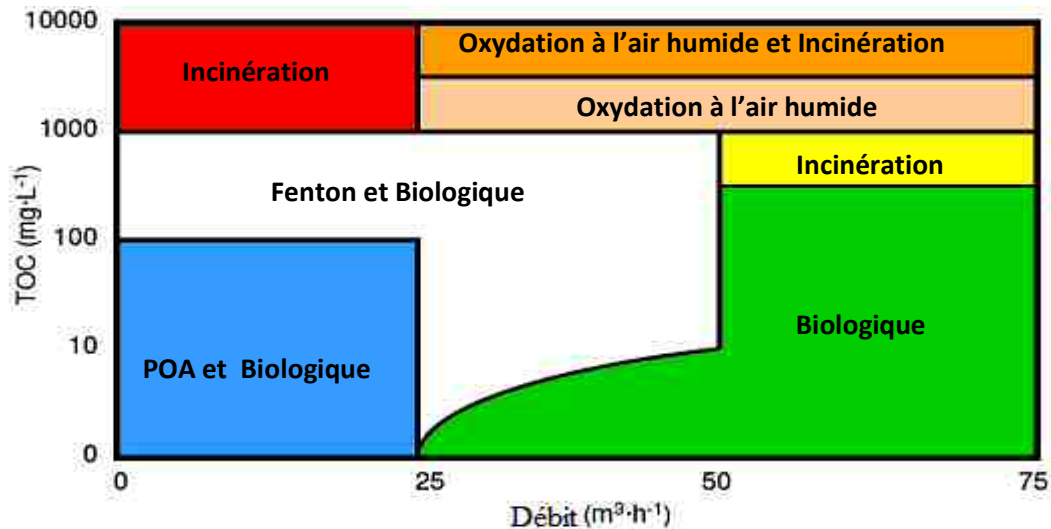


Figure I.3. Applications des technologies selon la teneur en matières organiques et du débit [31]

Il existe plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série.

I.4.1. Traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, l'adsorption et les techniques membranaires (osmose inverse et électrodialyse) [30, 32]. Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré [33].

I.4.2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération [34,35]. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [36].

I.4.3. Traitements biologiques

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobie (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation

énergétique est un grand avantage. De plus, ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre [37]. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénols peuvent inhiber la croissance des microorganismes présents dans les boues activées dès 400mg.L^{-1} [38, 39].

I.4.4. Traitements chimiques

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation U.V. ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité [40, 41, 42]. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate ($[\text{FeO}_4]^{2-}$), le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide).

I.4.5. Procédés hybrides

Chaque traitement présente des avantages et des limites, ainsi, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation des procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. A titre d'exemple : le procédé oxydation avancée couplé à un procédé biologique ou d'adsorption sur charbon actif [43, 44, 45, 46] et le couplage de la photocatalyse avec les procédés membranaires de purification [47]. Le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique pour le traitement d'eaux urbaines mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles [48].

I.5. Voies d'entrée des médicaments dans l'environnement

Les médicaments peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Concernant les médicaments à usage humain, la consommation des médicaments par la population pourrait représenter la principale source de contamination des milieux (Figure.I.4). Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées [48, 49]. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Finalement, une fraction variable du médicament est rejetée par les effluents de STEP qui est alors diluée dans les eaux de surface (rivières). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci [50, 51]. Les effluents hospitaliers représentent une source particulière de contamination médicamenteuse et peuvent présenter un profil spécifique de contamination : antibiotiques, anti-infectieux, produits de contraste iodés et anticancéreux. Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place, les

substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et gagnent les STEP urbaines, puis finalement les eaux de surface. La voie d'entrée des médicaments vétérinaires est différente puisque ceux-ci peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ...), soit les contaminer indirectement, par exemple via l'épandage de lisier contaminé [52].

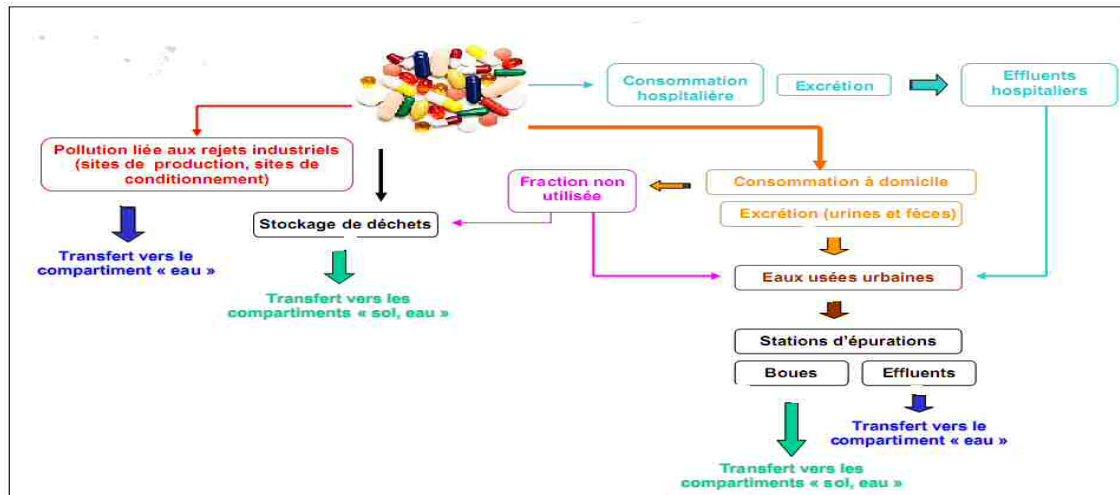


Figure I.4. Schéma simplifié des voies de contamination des eaux et des sols par les médicaments à usage humain.

Dans le cas des animaux d'élevage, les médicaments vétérinaires utilisés sont essentiellement des antibiotiques et des antiparasitaires, qui sont administrés avec la nourriture [53, 54]. Enfin, une dernière voie de contamination des eaux, commune aux médicaments humains et vétérinaires, reste les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement qui peuvent entraîner des pics de contamination localisés [55] et affecter des organismes exposés [56, 57].

I.6. Constat de la contamination environnementale

La première mise en évidence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [58] avec des concentrations de $28,79 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide salicylique et $7,09 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide clofibrique dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue River» à Kansas City dans le Missouri, ce qui représentait respectivement 8,64 kg et 2,13 kg de ces médicaments déversés chaque jour dans la rivière. Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance [59]. Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie, qui est, par exemple, de plusieurs jours pour le sulfaméthoxazole [60]. En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les STEP, comme par exemple le sulfaméthoxazole [61]. Pour ce polluant, le taux d'élimination dépend du procédé de traitement: il était de 5 à 21% dans une station à boues activées conventionnelle et montait à 80 % dans un bioréacteur à membrane MBR [62, 63]. La dégradation de 28 antibiotiques a été évalué dans des STEP conventionnelles au charbon actif ainsi que des stations utilisant la microfiltration et l'osmose

inverse. La présence de plusieurs polluants pharmaceutiques dans les eaux traitées a été confirmée à savoir : la ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, la lyncomycine [68].

Dans les eaux de surface, plusieurs antibiotiques ont été aussi détectés comme les sulfonamides [64, 65, 66]. Des chercheurs ont détecté des traces d'antibiotiques dans 50% des eaux des 139 sites étudiés sur le territoire nord-américain. Dans les eaux souterraines, marines, mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs antibiotiques et autres médicaments ont été détectés. Récemment, en France, une étude a montré dans les eaux de boisson la présence des plusieurs antibiotiques de quelques à plusieurs ng L^{-1} [67, 68], ce qui devient un problème très préoccupant.

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers produits dans les étables. Comme les urines et les fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, des fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux des surfaces. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur la microflore ou le microbiote. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques.

La photodégradation ne semble pas jouer un rôle très important dans les sols puisque l'influence de la lumière est réduite quand les antibiotiques sont protégés dans les purins et lisiers. La dégradation dans les sols est plus en rapport avec l'activité microbienne et surtout avec les activités enzymatiques qui transforment ces composés par hydroxylation et décarboxylation oxydative [69].

I.7. Risques pour l'environnement

Il faut théoriquement prendre en considération l'ensemble des systèmes écologiques, ce qui rend l'évaluation très difficile. Généralement l'évaluation porte sur un des maillons de ces systèmes et ne concerne qu'une substance isolée, tout en sachant que les effets peuvent être additifs, antagonistes ou synergiques lorsque les substances sont associées en mélange. Les risques peuvent s'évaluer selon les classes thérapeutiques. Dans ce travail, on va évaluer juste les effets des antibiotiques.

I.7.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire. La plupart des antibiotiques ont un Facteur de Bio-Concentration (FBC) autour de 3 comme dans le cas de l'amoxicilline, d'autres ont une capacité de bio-concentration plus élevée comme le glioclazide (8,55) [70, 71].

D'après Levi (2006), l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne

peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement [72].

Un autre problème qui doit faire l'objet d'une évaluation est la relation avec la présence de bactéries antibiorésistantes. L'antibiorésistance s'explique par l'existence, chez les bactéries, de gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. Parmi les sources de transfert à l'Homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs. Dans des eaux usées d'élevage, [73] ont observé la présence de 30% de *Campylobacter* résistants. De même, dans la Moselle, 0.6 à 6% des *Salmonella* isolées sont résistantes à divers antibiotiques [74,75] ont aussi observé une augmentation de la fréquence de bactéries résistantes aux médicaments dans des eaux adjacentes à des fermes dont les sols ont fait l'objet d'épandages de boues de stations d'épuration. Le phénomène concerne aussi les eaux de mer [76], les eaux souterraines [77], les eaux potables [78] et même les eaux embouteillées [79].

Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'Homme [80]. Par exemple, il y a des évidences moléculaires et épidémiologiques qui indiquent que des agents pathogènes pour le poisson comme les *Aeromonas* peuvent transmettre et partager des déterminants de résistance aux antibiotiques avec des *Escherichia coli* isolés chez l'Homme [81, 82,83]. Les exemples de ces transferts de résistance entre les agents pathogènes pour les poissons et ceux de l'Homme sont d'ailleurs assez nombreux [83]. Les tests de toxicité aiguë de quelques antibiotiques ont montré une plus grande sensibilité sur des microalgues que sur des crustacés [84]. Les tests de toxicité aiguë permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles: l'ofloxacine par exemple est particulièrement toxique pour les bactéries, la sulfonamide l'est pour les invertébrés, la chlorotétracycline l'est plus pour les algues [85].

Les antibiotiques possèdent des effets immunosuppresseurs [86] et hépatotoxiques chez le poisson [87]. Des effets synergiques ont été observés sur des microorganismes de boues activées de STEP [88]. Il ne faut pas aussi négliger l'effet génotoxique de certains antibiotiques [89]. La présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols. Ils agiraient de deux manières:

- En perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques;
- En créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire créés dans le tube digestif des animaux traités [90].

I.7.2. Risques pour l'Homme

Ce sont les personnes qui travaillent dans les élevages qui courent les plus gros risques d'antibiorésistance. Les fréquences de ces antibiorésistances ont été constatées plus élevée parmi les éleveurs que parmi les populations vivant en zone urbaine. Dans une étude de [91, 92], une semaine supplémentaire par la tétracycline destinée à des poulets avait suffi pour

faire apparaître la résistance de tous les *Escherichia coli* isolés des fèces mais ils ont aussi observé que 31% des fermiers présentaient des souches *Escherichia coli* résistantes à la tétracycline 5 à 6 mois après l'introduction de cette pratique. Un autre risque pour l'Homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés avec le risque d'altérer la flore intestinale normale, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistantes [93, 94, 95, 96]. Cette ingestion, qui concerne aussi les viandes, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques et qui sont donc au contact cutané, intestinal et pulmonaire [97, 86]. L'ingestion d'antibiotiques par l'eau du robinet est également possible puisqu'une étude italienne a montré que des antibiotiques présentent à des taux de 0,6 à 1,7ng.L⁻¹ [97].

Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques [98]. Mais le risque le plus important, voir le danger principal de l'utilisation des antibiotiques dans l'alimentation des animaux provient de la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance à l'Homme [105]. Au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à *Salmonella Typhimurium* [105], cette souche bactérienne provenant d'une viande de porc contaminée. Des observations similaires ont été faites pour les *Campylobacters*, même aux Etats-Unis, une augmentation des infections acquises à *Campylobacter* résistants aux antibiotiques s'est également observée [99]. La mise en évidence du fait que les bactéries résistantes aux antibiotiques et que les déterminants de cette résistance passent de l'environnement aquatique à l'environnement terrestre a déjà eu pour résultante une restriction drastique de l'usage des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays. Ces restrictions ont inclus une augmentation des contrôles de prescriptions d'antibiotiques et une presque totale disparition de leur usage à titre prophylactique [83]. Il est souhaitable que des contrôles de la qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les substances médicamenteuses, essentiellement les antibiotiques, ne devrait pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

I.8. Procédés d'oxydation avancée

Le rejet des eaux usées par les municipalités, les industries et les producteurs agricoles dans les systèmes naturels, les rivières, les lacs et les eaux souterraines, a dans la plupart des cas un impact négatif sur l'utilisation ou la fonction future de ces systèmes naturels [100]. C'est ce qui a conduit au contrôle de la pollution ponctuelle par l'utilisation d'usines d'épuration sophistiquées. Ces usines entraînent des coûts de construction et d'opération élevés, puisqu'elles consomment beaucoup d'électricité et requièrent l'intervention d'un personnel qualifié. Elles sont donc davantage appropriées pour le traitement des eaux usées des municipalités et des industries. Les petites municipalités et les producteurs agricoles ne

disposent pas des ressources nécessaires pour financer ce type d'installation pour l'épuration de leurs eaux usées. Il faut donc se diriger vers des technologies plus abordables tout en offrant un rendement adéquat [101]. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, etc. Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de doubles liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en CO_2 et H_2O . Compte tenu de la forte réactivité du radical OH° sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voire non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois, cela peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée (POA) :

- Procédés basés sur la photolyse (U.V., U.V./ H_2O_2) ;
- Procédés basés sur l'ozonation (O_3 , $\text{O}_3/\text{U.V.}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$) ;
- Procédés basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$,
- $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, électro Fenton) ;
- Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière U.V., 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 OH° par des composés organiques et/ou inorganiques.

I.8.1 Procédés basés sur la photolyse

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton ou bien en présence de semi-conducteurs (catalyseur).

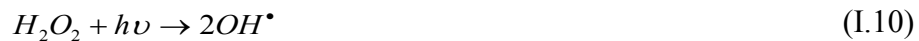
a) Irradiation U.V.

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière U.V., de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains polluants organiques qui absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région U.V.. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse. Ainsi, par exemple, le benzo[a]pyrène

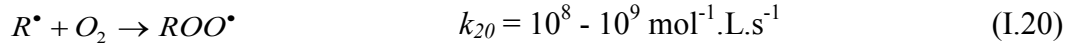
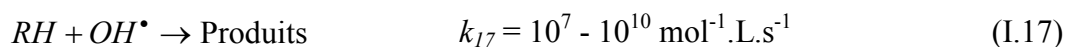
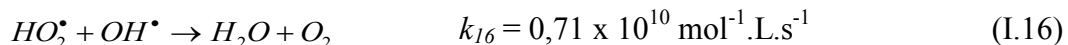
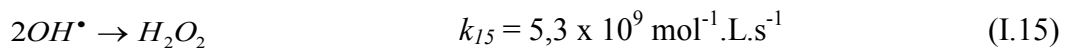
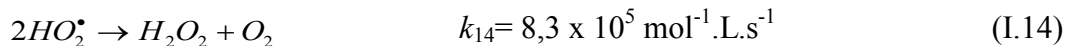
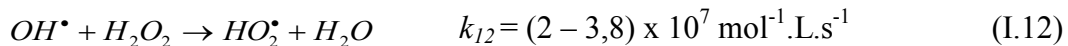
disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire [102]. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [103].

b) U.V. / H₂O₂

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde U.V. de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH[•] formés par photon absorbé [104] :



Cette production efficace et rapide de radicaux OH[•] permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui obtenues sont les suivantes :



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux OH[•]. Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène [109].

Le procédé U.V./H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse. La combinaison U.V./H₂O₂ s'est avérée plus efficace pour dégrader les polluants organiques que la simple photolyse dans les mêmes conditions [105]. Pour que la combinaison U.V./H₂O₂ soit un traitement de réhabilitation efficace des eaux contaminées par les polluants organiques, les conditions de mise en œuvre doivent être correctement choisies.

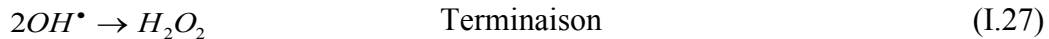
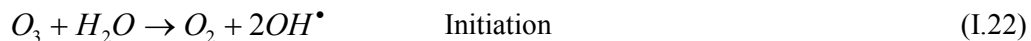
En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (U.V. ou U.V./H₂O₂) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements U.V. ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

I.8.2 Procédés basés sur l'ozonation

L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906 [105, 106]. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection. L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire (Annexe 1); Son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [107, 108]. Toutefois, sa décomposition est accélérée lorsque la température augmente, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [109]. Comparé à l'oxygène, l'ozone est 1,5 fois plus dense et 13 fois plus soluble dans l'eau. En outre, l'ozone constitue un oxydant très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant :



L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20°C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min. Peleg a proposé les réactions suivantes de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse [110]:



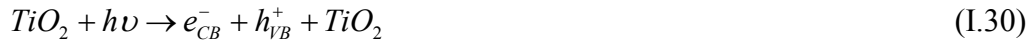
I.8.3 Procédés basés sur le réactif de Fenton

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton (Annexe1).

I.8.4 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé TiO₂/U.V., a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une importante revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [111]. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation U.V., d'où l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de

valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO_2 , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400$ nm [112].

Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [113] :



En milieu aqueux, la réaction qui génère OH^\bullet à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :



Le radical OH^\bullet peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, selon les réactions [114] :



I.9. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée (TOA) très efficace qui permet la production des radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Le principe de la photocatalyse repose sur l'action simultanée des photons, émis soit par le soleil soit par une lampe U.V., et d'une couche catalytique qui permet la destruction des molécules. De ce fait, la minéralisation

de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. Elle peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé pour l'utilisation de verre autonettoyant ; toutefois cette application est associée à une seconde propriété du semi-conducteur irradié (la superhydrophilie) [115].

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc (Annexe 1), de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (Figure.I.5).

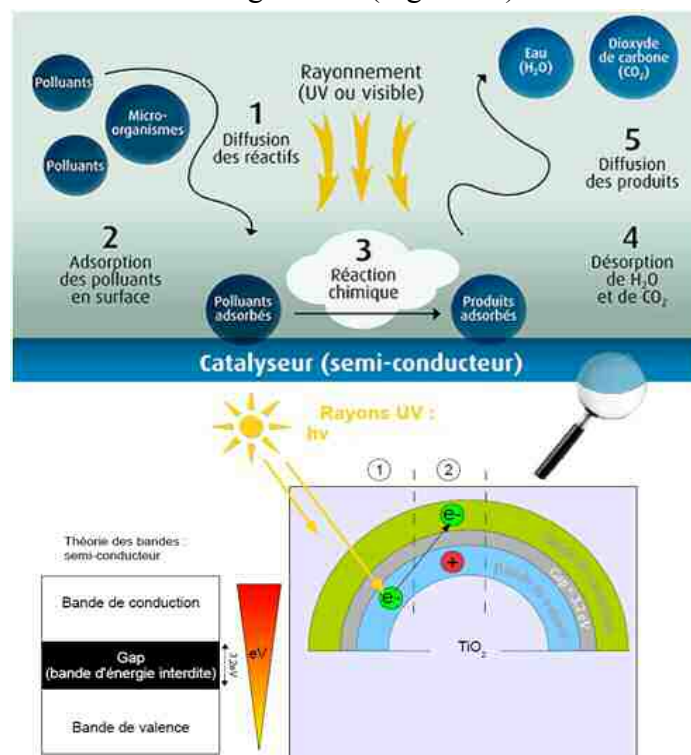


Figure I.5. Principe de la photocatalyse par un semiconducteur.

Un catalyseur est un solide qui à la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Il se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes (figure I.5) [116].

1- transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4- Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5- Transfert des produits quittant le catalyseur

La catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

I.10. Réacteurs photocatalytiques

Au cours de ces dernières années, une certaine expérience a été acquise dans la construction de réacteurs photochimiques. Leur géométrie, spécialement conçue pour tenir compte des exigences d'une réaction photochimique donnée, permet de résoudre en grande partie les problèmes rencontrés auparavant et d'améliorer les conditions de travail afin d'optimiser le procédé de photodégradation. Ces réacteurs photochimiques sont classés en fonction des sources lumineuses utilisées, des densités optiques et des débits des mélanges

réactionnels, ainsi que de la manière dont les entités mises en contact sont introduites. On distingue :

- Réacteur parallélépipédique ;
- Réacteur photochimique cylindrique dans des champs lumineux coaxiaux ;
- Réacteur photochimique cylindrique à film tombant ;
- Réacteur photochimique annulaire ;
- Réacteur photochimique tubulaire à film tombant ;
- Réacteur photochimique cylindrique entouré de plusieurs sources lumineuses tubulaires ;
- Les réacteurs CPC ;
- Les réacteurs en escaliers à lit fixe et à film ruisselant (TFFBR).

Il existe plusieurs types de lampes pouvant être utilisées en photocatalyse : les lampes à décharge, les lampes fluorescentes, et les lampes à excimère en font partie. Le spectre d'émission ainsi que la puissance peuvent varier d'une lampe à l'autre, cela dépend de la façon dont l'émission est obtenue.

- Les lampes à décharge sont constituées d'un tube en verre rempli de gaz ou de vapeur métallique (préférentiellement du mercure) à haute, moyenne ou basse pression. Lorsque le gaz est traversé par un courant électrique (différence de potentiel entre deux électrodes), il s'ionise. Les collisions entre des atomes ionisés et les électrons favorisent l'émission de photons dans le domaine UV-visible [117] :

- les lampes à mercure basse pression (254 nm) possèdent un haut rendement (50 %) bien que la puissance d'environ 30 W/m soit relativement faible. Les lampes germicides utilisées pour éliminer les bactéries font partie de cette famille de lampes.

- les lampes à moyenne et haute pression sont de plus grande puissance, de quelques kW/m à quelques dizaines de kW/m, mais moins efficaces. Elles émettent des arcs dans le domaine UV-visible mais le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la puissance augmente.

- Les lampes fluorescentes sont constituées d'un tube rempli de vapeur de mercure que l'on ionise pour produire de la lumière ultraviolette. Le tube est recouvert d'une substance fluorescente qui permet de ramener le rayonnement à une plus grande longueur (par exemple centrée autour de 365 nm).

- Les lampes à excimère contiennent des molécules qui ne se combinent sous forme de paire que lorsqu'elles sont à l'état excité. En retournant dans leur état fondamental, elles émettent un rayonnement sous forme de raies (spectre de raie). Ces molécules (excimères) sont par exemple KrF (248 nm), XeCl (308 nm), XeF (351 nm).

Les lampes à haute et moyenne pression ont le désavantage de consommer beaucoup d'énergie. De plus, elles sont assez puissantes ce qui peut diminuer le rendement quantique de la dégradation si le catalyseur est placé trop près de la source U.V. Pour cela, les lampes fluorescentes sont souvent préférées pour la mise en œuvre des réacteurs photocatalytiques.

Le choix d'un type de source lumineuse est dicté par :

- la bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source;
- le flux photonique émis par la source dans le domaine spectrale utilisé;
- la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

Le fonctionnement hydrodynamique des réacteurs réels et leur écart par rapport aux idéaux est déterminé en suivant la Distribution de Temps de Séjour (DTS) proposée par Danckwerts en 1953. Ce concept permet de décrire par une approche systémique l'écoulement dans un réacteur. La modélisation du comportement hydrodynamique du fluide se fait alors par l'association de réacteurs idéaux et non pas par le calcul des champs de vitesse ou de concentration comme cela se ferait en mécanique des fluides [118].

La description se limite à des fluides incompressibles en écoulement permanent et régime stationnaire. Plusieurs hypothèses ont été émises :

- le système étudié est un réacteur ouvert, possédant une entrée et une sortie à l'exclusion de toute fuite ;
- le régime d'écoulement est stationnaire;
- l'expérience doit être reproductible, c'est-à-dire que le milieu ne se modifie pas aléatoirement au cours du temps.

Si l'on injecte à l'entrée du réacteur, au temps initial et instantanément, une quantité de traceur C_0 , et que l'on suit son devenir à l'aide d'un détecteur linéaire en sortie, on observe une variation de la concentration en traceur au cours du temps $C(t)$ est observée (figure.I.6). La fraction de débit qui sort entre t_s et $t_s+d t_s$ contient des molécules de traceur qui ont séjourné un temps t_s dans le milieu. La courbe $C(t_s)$ est une représentation de la distribution des temps de séjour (DTS).

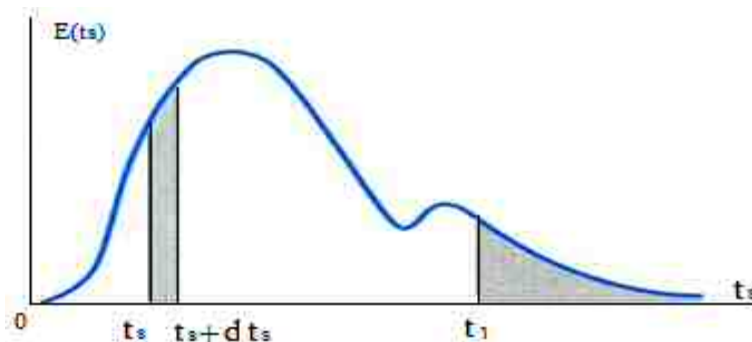


Figure I.6. Distribution des temps de séjour DTS [163].

La **distribution des temps de séjour $E(t)$** au sens de la théorie des distributions est obtenue en normant la courbe par la surface qu'elle délimite, alors la relation (I.45) :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{I.44})$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{I.45})$$

Distribution cumulative des temps de séjour $F(t)$ représente la fraction volumique du débit de sortie du fluide ayant séjourné dans le réacteur pendant un temps inférieur à t . La fonction de distribution des temps de séjour cumulée $F(t)$ est exprimée par la relation [119]:

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt = \frac{\int_0^t C(t)Qdt}{\int_0^\infty C(t)Qdt} \quad (\text{I.46})$$

• **La fonction de distribution des âges internes $I(t)$** est telle que $I(t)dt$ est la fraction de volume interne contenant des molécules d'âge compris entre t et $t+dt$. $I(t)$ et elle est définie comme suit [162,120]:

$$I(t) = \frac{1}{\tau} \left[1 - \int_0^t E(t)dt \right] \quad (\text{I.47})$$

$I(t)$ a les mêmes propriétés que $E(t)$:

$$\int_0^\infty I(t)dt = 1 \quad (\text{I.48})$$

• **La fonction intensité $\Lambda(t)$** représente la fraction de population d'âge t qui sortira dans l'intervalle de temps t et $t+dt$ immédiatement. Elle est définie par:

$$\Lambda(t) = \frac{1}{\tau} \frac{E(t)}{I(t)} \quad (\text{I.49})$$

Où τ est le temps de passage défini par la relation:

$$\tau = \frac{V_R}{Q} \quad (\text{I.50})$$

Les formules utilisées pour déterminer le temps de séjour et la variance sont définies comme suit:

Le temps de séjour moyen:

$$\bar{t}_s = \int_0^\infty tE(t)dt \quad (\text{I.51})$$

La variance :

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t}_s)^2 E(t)dt \quad (\text{I.52})$$

Le volume mort stagnant est révélé par une longue trainée de $C(t)$ quand il y a un lent échange de fluide entre le volume accessible V_a et le volume stagnant. Le volume accessible au fluide est calculé à partir du temps de séjour moyen en utilisant:

$$V_a = Q \cdot \bar{t}_s \quad (\text{I.53})$$

Le volume mort est calculé par la relation :

$$V_m = V_R - V_a \quad (\text{I.54})$$

I.11. Etat de l'art et travaux antérieurs

Nous présentons dans cette partie les travaux antérieurs effectués dans le domaine de traitement des polluants pharmaceutiques et l'utilisation du dioxyde de titane et l'oxyde de zinc comme catalyseurs. Ainsi, plusieurs chercheurs ont montré la présence de produits pharmaceutiques dans les eaux et rejets.

Andreozzi *et al.* en 2003 [121] ont fait des analyses sur les effluents des stations d'épuration de différents pays en Europe (France, Grèce, Italie, Suisse). Plusieurs composés ont été détectés avec des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Ils ont constaté l'existence des régulateurs des lipides, des antiphlogistiques, des antibiotiques et des antiépileptiques.

Rabiet *et al.* (2006) [122] et **Togola *et al.*** (2008) [123] ont étudié la pollution des eaux souterraines, marines et aussi les eaux destinées à la consommation humaine. Plusieurs antibiotiques et autres types de médicaments ont été détectés. Ils ont montré la présence de plusieurs antibiotiques de quelques à plusieurs ng L^{-1} dans les eaux de boisson.

Deblonde *et al.* en 2011 [124], ont collecté des données sur les concentrations en polluants émergents dans les eaux usées, les eaux affluant dans les STEPs et les concentrations dans les effluents de ces STEPs. Les analgésiques et les anti-inflammatoires ont des taux d'abattement les plus faibles, entre 30% et 40%, ainsi les taux d'abattement des antibiotiques et du bisphénol sont respectivement de 50% et 71%. L'utilisation continue de ces composés qui sont qualifiés de « pseudo-persistants » fait qu'ils sont fréquemment rencontrés à l'entrée, à la sortie des STEPs et dans les eaux de surface. Dans ces eaux, plusieurs antibiotiques ont été détectés comme les sulfonamides. **Hirsh *et al.*** (1999) [125] et **Boxall *et al.*** (2005) [126] ont trouvé des traces d'antibiotiques dans 50% des eaux des 139 sites étudiés sur le territoire nord-américain.

En 2009, la photodégradation des polluants pharmaceutiques émergents a été étudiée par **Mark *et al.*** [127]. Un système de réacteur photocatalytique à membrane en présence du dioxyde de titane (TiO_2) comme catalyseur a été utilisé sous irradiation U.V.. La concentration des composés traités a diminué de manière significative et l'élimination suit une cinétique de pseudo premier ordre. Le système atteint le maximum d'efficacité lorsqu'il est utilisé en mode photolytique en présence de H_2O_2 pour les conditions testées.

Arriaga *et al.* en 2009, [128] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène, un micropolluant pharmaceutique biorécalcitrant, au moyen de plusieurs configurations hybrides d'oxydation avancée : TiO_2 /photo-Fenton et sonolyse/photo-Fenton sous irradiation solaire. Dans le cas du processus de sonophoto-Fenton, la dégradation de l'ibuprofène atteint 95% et 60% dans le cas du procédé photo-Fenton. Ces résultats confirment que la présence d'une irradiation ultrasonore améliore l'activité catalytique du fer avec une dégradation complète au bout de 240 minutes de traitement. D'autre part, seulement 26% de ce polluant ont été dégradés par photocatalyse en présence de H_2O_2 et en absence d'irradiation ultrason.

Dirany *et al.* en 2010 [129] ont étudié la dégradation de trois antibiotiques et leurs intermédiaires à savoir : l'Amoxicilline, le Sulfaméthoxazole et le Sulfachloropyridazine. Ils ont montré que la réaction d'oxydation par les radicaux hydroxyles était très rapide. Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le taux de minéralisation des solutions d'antibiotiques à 25 mg L^{-1} en COT est supérieur à 85% après 10 h d'électrolyse par procédé d'oxydation anodique.

Fabiola et al. en 2010 ont étudié la dégradation photocatalytique de propranolol en présence de la lumière visible et le dioxyde de titane dopé par le cérium. Ce dernier est un catalyseur qui a montré une absorption accrue de la lumière dans le domaine du visible [130]. Les expériences ont été réalisées en utilisant une eau synthétique et des eaux usées issues d'un traitement biologique dans une station d'épuration. Dans le cas des eaux synthétiques, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une charge en cérium de 0,5% en poids et une concentration en catalyseur égale à 0,14 g/L, avec lesquelles la quantité de propranolol en solution a diminué considérablement (60%) après 1,5 h d'irradiation. Dans le cas des eaux usées, le traitement conduit à un taux très faible par rapport au traitement du polluant dans l'eau pure, ce qui peut être dû à la présence des substances concurrentes dans l'eau usée.

La modélisation et l'optimisation des paramètres influençant la dégradation photocatalytique de chloramphénicol (CAP) en utilisant le TiO_2 dans un photoréacteur ont été étudiées par **Junwei et al. en 2010** [131]. Trois paramètres expérimentaux ont été considérés afin d'obtenir les informations préliminaires à savoir: le pH, la concentration en TiO_2 et la concentration initiale de la CAP. La conception expérimentale a été utilisée pour établir un modèle quadratique comme une relation fonctionnelle entre le taux de dégradation de la CAP et les trois paramètres expérimentaux. L'effet d'interaction et l'optimisation des paramètres ont été obtenus en utilisant le logiciel Design Expert. Les valeurs optimales des paramètres de fonctionnement ont été trouvées pour un pH égal à 6,4, la concentration en TiO_2 égale à 0,94 g/L et une concentration initiale de la CAP de 19,97mg/L. Le rendement de dégradation de la CAP atteint 86% dans les conditions optimales.

La cinétique de dégradation photocatalytique de trois polluants pharmaceutiques (Sulfachlorpyridazine, sulfapyridine et sulfisoxazole) en suspension aqueuse de TiO_2 a été étudié par **Hai Yang et al en 2010** [132]. L'élimination de ces trois composés suit une cinétique de pseudo-premier ordre suivant le modèle de Langmuir–Hinshelwood. L'effet de la quantité du catalyseur, de pH de la solution et de la concentration initiale de chaque substance a été étudié. Il a été observé que la surface du catalyseur joue un rôle très important pour la photodégradation des trois produits pharmaceutiques. Les résultats obtenus montrent que la minéralisation de ces polluants est complète et a donné comme produits finaux de la décomposition le CO_2 , H_2O et des ions inorganique au bout de moins de 240 min.

Ana et al. en 2010 ont utilisé un système photocatalytique de dioxyde de titane Degussa P-25 en suspension pour évaluer la dégradation de 20mg.L^{-1} d'acide oxolinique (Antibiotique) [133]. L'effet de la charge du catalyseur ($0,2$ à $1,5 \text{ g.L}^{-1}$) et le pH ($7,5$ à 11) ont été optimisés en utilisant la méthode de réaction en surface et le diagramme de Pareto. Dans la gamme des variables étudiées, les valeurs proches de pH neutre ($7,5$) et $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 ont favorisé l'efficacité du procédé. En utilisant ces conditions optimales, l'évolution du substrat, DCO, COD et l'activité antimicrobienne sur des cultures d'Escherichia coli ont été mesurés. Les résultats indiquent qu'au bout de 30 min, le système photocatalytique est capable d'éliminer à la fois l'acide oxolinique et l'activité antimicrobienne.

Yahiat et al. en 2011 ont donné beaucoup d'attention aux composés pharmaceutiques actifs dans le sol et l'eau tels que les antibiotiques. Parmi ces composés, la tétracycline et la tylosine qui sont révélés faiblement biodégradables et toxiques pour les microorganismes [134]. La question de leur devenir dans l'environnement a été clairement identifiée afin d'éviter toute contamination de l'environnement et pour éviter de générer des souches

antibiorésistantes. Un procédé hybride impliquant un traitement physico-chimique par la photocatalyse couplée à un traitement biologique a été mis en œuvre afin éliminer ces polluants. Avant le traitement biologique, le prétraitement des deux antibiotiques par photocatalyse a été pris en compte dans ce travail. Une diminution de la quantité résiduelle d'antibiotiques contenus dans les solutions irradiées a été enregistrée. L'absence de biodégradabilité des sous-produits de tétracycline est expliquée par leur toxicité ($CE_{50} < 1\%$), tandis que les sous-produits de la tylosine ont une biodégradabilité importante (56% diminution de la DCO).

Bernabeu *et al.* en 2011 ont étudié l'eau prélevée à la sortie d'une station de traitement des eaux usées au sud-est de l'Espagne par photocatalyse solaire en présence de TiO_2 [135]. Une analyse préliminaire a révélé la présence de quantités importantes de neuf polluants émergents : triméthoprim, l'ofloxacine, l'enrofloxacine, la clarithromycine, l'acétaminophène, le diclofénac, la caféine, la carbamazépine et le thiabendazole; et des traces de deux autres polluants ont été détectées, à savoir l'acétamipride et l'érythromycine. L'irradiation de l'effluent en présence de TiO_2 conduit à une élimination significative de tous ces polluants émergents. En plus de cela, les pourcentages d'élimination des bactéries fécales sont proches de 100%.

Oller *et al.* en 2011 ont effectué une recherche combinant les POA (comme une étape de pré-traitement ou de post-traitement) et des technologies de bioremédiation pour la décontamination d'un large éventail des eaux usées industrielles, synthétiques et réelles [136]. Les principales conclusions sont obtenues à partir de l'évaluation globale du travail qui a été fait sur la cinétique de dégradation et de la modélisation du réacteur du procédé combiné, et aussi le mécanisme de dégradation des contaminants primaires et les espèces intermédiaires. En outre, un meilleur modèle économique a été développé pour estimer le coût de ce procédé combiné afin d'étudier des eaux de caractéristiques différentes.

L'élimination d'un antibiotique qui est la tétracycline (TC), polluant émergent dans l'eau, par TiO_2 ou bien par le système binaire méso poreux TiO_2-SiO_2 a été étudiée par **Maximiliano *et al.* en 2011**, en réalisant des isothermes d'adsorption/cinétique et de la cinétique de photodégradation dans différentes conditions de pH, concentration de polluant, température, quantité d'adsorbant, et la charge en TiO_2 [137]. Les résultats obtenus montrent d'une part, que l'adsorption de TC sur les matériaux étudiés est fortement dépendante du pH ce qui montre que l'adsorption augmente avec la diminution de pH. La capacité d'adsorption en fonction de pH augmente constamment dans l'ordre $TiO_2 < TiO_2-SiO_2$ due principalement à la surface spécifique importante de la silice et la dispersion homogène des nano cristaux de TiO_2 . D'autre part, la vitesse de photodégradation est plus importante à pH égale à 7 et moins. Les mécanismes de photodégradation semblent être liés à la formation de radicaux OH^\bullet qui sont responsables de la décomposition de TC. Le mélange de titane-silice pourrait agir non seulement comme un excellent adsorbant mais aussi agir comme un photocatalyseur alternatif pour dégrader les polluants organiques récalcitrants.

En 2012, les nanoparticules de TiO_2 de type anatase ayant une taille moyenne de 16 nm ont été synthétisés par **Jieying *et al.*** en utilisant le procédé sol-gel [138]. Ce catalyseur a été utilisé pour dégrader la quinoléine sous irradiation U.V.. L'influence de quelques paramètres sur la réaction ont été étudiés tels que : la quantité de TiO_2 , la concentration

initiale en quinoléine et le pH de la solution. Sous des conditions optimales, l'efficacité de la photodégradation de quinoléine a été de 91,5%. Pour une réutilisation des nanoparticules de TiO_2 quatre fois, l'efficacité de la photodégradation reste toujours élevée (90,6%). L'analyse des intermédiaires organiques de la dégradation de ce polluant montre la présence de 2-aminobenzaldéhyde, 2-quinolinone, la 4-quinolinone.

Vincenzo *et al.* en 2012 ont étudié les mécanismes d'oxydation photocatalytique hétérogène en présence de TiO_2 pour la dégradation des composés organiques aliphatiques et aromatiques [139]. L'objectif était de clarifier les étapes de la photo-oxydation des différentes classes de composés et de les relier avec les propriétés du catalyseur et les conditions expérimentales utilisées. Les résultats obtenus par ces chercheurs montrent que la photodégradation est totale et confirme que non seulement le trou photogénéré est impliqué dans l'oxydation des substrats mais également les radicaux OH° .

Lachheb *et al.* en 2012 ont étudié l'adsorption et la photodégradation de la cystéine qui appartient à la famille des acides aminés, un constituant élémentaire des micro-organismes [140]. Cette étude a visé la dégradation photocatalytique de la cystéine choisi comme modèle pour mieux comprendre la voie chimique photocatalytique de dégradation. La cinétique d'adsorption en absence de la lumière et la cinétique d'oxydation photocatalytique ont été étudiées en présence du TiO_2 de type Degussa P-25 en suspension. L'effet du pH sur l'adsorption et sur la dégradation photocatalytique a montré une bonne corrélation entre les zones d'adsorption et la dégradation photocatalytique. La minéralisation du carbone organique et de l'azote montre la présence de traces de substances organiques difficilement minéralisées, mais aussi la formation de la même quantité de NH_4^+ et NO_3^- comme produits intermédiaire de la réaction. Ce comportement est expliqué par les différents états d'ionisation de la cystéine.

L'étude de **Yelda *et al.* en 2012** [141] sur la dégradation photocatalytique de céfazoline a été effectuée dans des suspensions aqueuses du dioxyde de titane seul ou dopé par l'azote en présence d'irradiation U.V. et la lumière du soleil. Le dioxyde de titane dopé avec différentes teneurs en azote a été préparé par le procédé d'imprégnation à voie humide. Un rendement de 53% a été obtenu au bout de 60 min de temps pour la dégradation de la céfazoline en utilisant le système U.V./ TiO_2 . Une plus grande activité photocatalytique pour la dégradation de ce polluant a été obtenue dans le cas de N- TiO_2 , soit une élimination de 76% au bout de 50 min. Le TiO_2 dopé par l'azote a montré également une importante activité photocatalytique sous irradiation par les rayons solaires, une dégradation de 80% de céfazoline a été obtenue dans seulement 30 min.

Bo Gao *et al.* en 2012 ont étudié la synthèse d'un catalyseur à base de ZnIn_2S_4 dopé par le Fer et qui a été préparé et testé pour la dégradation photocatalytique du 2,4,6-tribromophénol (2,4,6-TBP) [142]. Ce catalyseur était plus efficace que le TiO_2 (P25), l'élimination du carbone organique total COT était de 7% et de 33% en utilisant le TiO_2 (P25) et ZnIn_2S_4 respectivement. Les tests répétés ont prouvé que la synthèse Fe- ZnIn_2S_4 est stable et réutilisables à la dégradation du 2,4,6-TBP.

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE

ET MÉTHODES DE MESURE

Chapitre II

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE

La contribution que nous voulons apporter concerne la conception d'un nouveau type de réacteur photocatalytique avec comme objectif global le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau par photocatalyse. Il s'agit de concevoir et réaliser un nouveau type de réacteur ayant pour principale caractéristique un temps de séjour de la solution à traiter le plus grand possible, une surface d'illumination assez importante et un rendement de dégradation très important.

Dans ce chapitre, nous présenterons le montage expérimental avec les caractéristiques du nouveau réacteur, ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi de la photodégradation et le mode opératoire respecté durant les manipulations.

II.1. Installation expérimentale

La décomposition photocatalytique des polluants organiques a été réalisée dans un système à circulation fermée (Figure. II.1) en utilisant une nouvelle conception d'un réacteur hélicoïdal en verre à double serpentin de 2 m de longueur linéaire et un volume de 0,8 L. Un réservoir de deux litres (2L) a été utilisé dans lequel la solution a été introduite. Différentes quantités de particules de dioxyde de titane (TiO_2) ou d'oxyde de zinc (ZnO) ont été constamment dispersées en utilisant un agitateur magnétique. Les échantillons ont été irradiés à partir de l'axe du réacteur en utilisant une lampe U.V. comme source de lumière. La suspension a été recyclée à différents débits au moyen d'une pompe péristaltique.

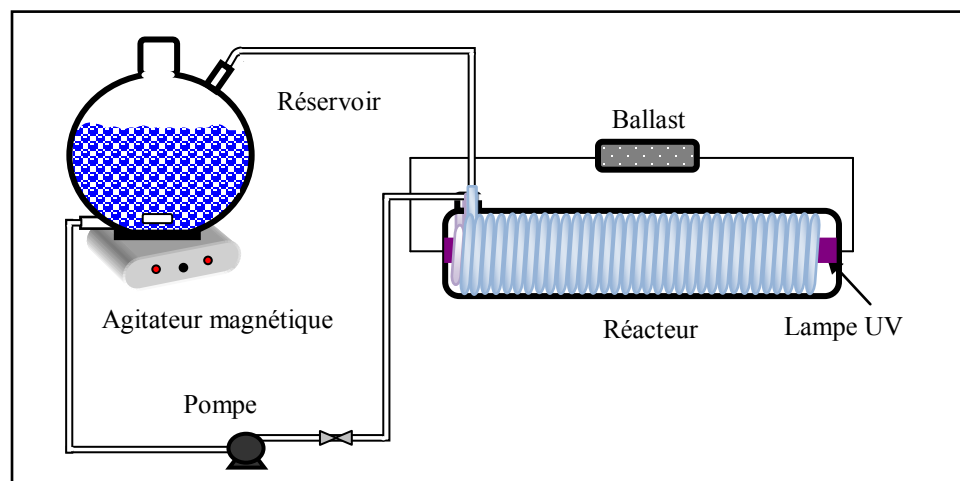


Figure II.1. Installation expérimentale

II.2. Source d'irradiation

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excités: les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses. Les sources lumineuses peuvent être différenciées selon la méthode de création des états excités dans les matériaux luminescents: dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électrique entre deux

électrodes. La source lumineuse que nous avons utilisée est un tube fluorescent de type A Phillips ATLD de 24W de puissance et de 365 nm de longueur d'onde maximale. Une deuxième lampe de 18 watts a été utilisée pour voir l'effet de la puissance de la lampe sur l'efficacité de la photodégradation.

II.3. Préparation des solutions

II.3.1. Réactifs chimiques

Pour étudier l'influence du pH sur la photocatalyse, le pH a été ajusté en utilisant une solution de HCl 0,1 N de pureté égale à 97% et qui a été fourni par Sinochem Corporation et 0,1 N qui a été fourni par Aldrich.

Le chlorure de potassium (pureté $\geq 99\%$) fourni par Fluka Chemika a été choisi afin d'étudier la distribution du temps de séjours DTS au sein du réacteur.

L'eau distillée utilisée pour préparer les solutions aqueuses est obtenue à partir du système de distillation au niveau du laboratoire.

II.3.2. Polluants et contaminants étudiés

L'étude photocatalytique d'élimination des polluants organique dans le réacteur hélicoïdal à double serpentin a été menée par des tests de dégradation des solutions à différentes concentrations qui ont été préparées en dissolvant la quantité requise de tylosine ou spiramycine dans l'eau distillée avant chaque expérience.

a) Spiramycine

La spiramycine est un macrolide (antibiotique) à 16 chaînons anneaux (figure II.2), très utilisé en Algérie. Elle a été découverte en 1952 en tant que produit de *Streptomyces ambofaciens*. L'action antibactérienne implique l'inhibition de la synthèse protéique dans la cellule bactérienne au cours de la translocation. La résistance à la spiramycine peut se développer par plusieurs mécanismes et sa prévalence est dans une large mesure proportionnelle à la fréquence de la prescription dans une zone donnée. Les limites permises de concentration dans les aliments ou dans l'eau est entre 2 et 20 ppm. La spiramycine utilisée a été fournie par le groupe pharmaceutique SANOFI/AVENTIS.

Composition et propriétés physicochimiques :

- Spiramycine I, $C_{43}H_{74}N_2O_{14}=843,1$ g/mol (85,9%);
- Spiramycine II, $C_{45}H_{76}N_2O_{15}=885,1$ g/mol (0,6%);
- Spiramycine III, $C_{46}H_{78}N_2O_{15}=8991$ g/mol (8,3%);
- Une poudre blanche ou légèrement jaunâtre amorphe ;
- Solubilité dans l'eau 1/50; très soluble dans l'éthanol, le méthanol, l'acétone et le chloroforme ;
- Constante de dissociation: pKa 8,0 ;
- Spectre ultraviolet: solution aqueuse, un pic à 232 nm.

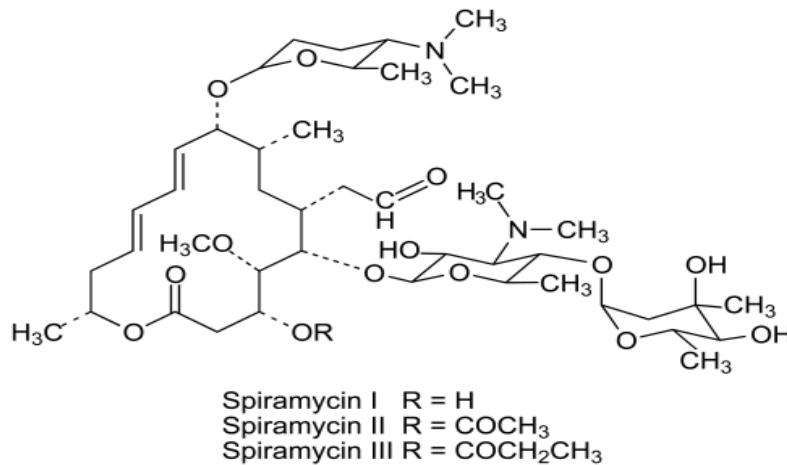


Figure II.2. Molécule de la Spiramycine

b) Tylosine

La tylosine a été obtenue par le producteur Sinochem Corporation. La tylosine est le produit de fermentation de *streptomyces fradiae* et elle est employée contre les bactéries Gram⁺ et certaines bactéries Gram⁻. Comme la spiramycine, la tylosine inhibe la synthèse de protéine par action sur sous-unité 50S du ribosome. La figure.II.3 montre la structure chimique de la tylosine, sa constante de dissociation (pKa = 7,1) signifie qu'elle est une base très faible.

La tylosine est largement utilisée par les vétérinaires en Algérie :

- Pour traiter les infections par *Treponema hyodysenteriae*[143];
- Pour traiter les colites chroniques chez les petits animaux (tels que les chiens et chats) ;
- Contre les infections provoquées par les organismes sensibles à cet antibiotique chez le bétail, et les moutons [144].

L'Union Européenne a interdit l'utilisation de la tylosine pour stimuler la croissance des animaux depuis 1999. L'utilisation de la tylosine comme additif dans l'alimentation des animaux ou en médecine vétérinaire ne devrait pas entraîner la présence de résidus déclarables dans les aliments de l'homme. L'application des méthodes d'analyse recommandées permettra de faire en sorte que la teneur en résidus d'aliments destinés à la consommation humaine n'excède pas 0,2 ppm.

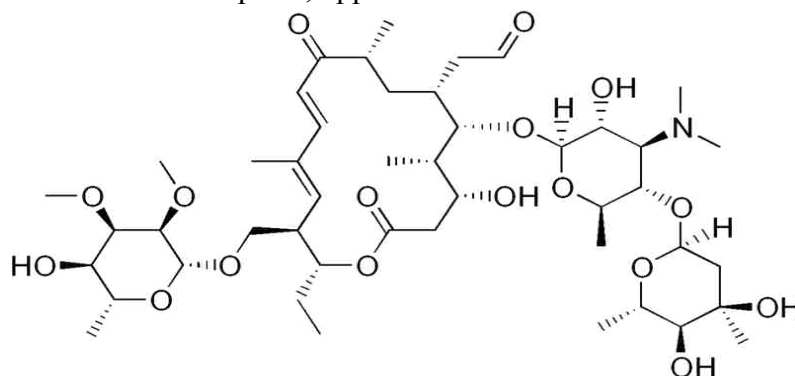


Figure II.3. Molécule de la Tylosine

Propriétés physicochimiques:

- Formule chimique : $C_{46}H_{77}NO_{17}$;
- Masse molaire: 916,10 g/mol ;
- Soluble dans une eau de 1/10; légèrement soluble dans l'éthanol; très légèrement soluble dans le chloroforme; pratiquement insoluble dans l'éther ;
- Constante de dissociation : $pK_a = 7,1$;
- Spectre ultraviolet: un pic est détectable à 290 nm.

II.4. Catalyseurs

Le dioxyde de titane de type TiO_2 P-25 utilisé pour la plupart des expériences est commercialisé par la société Degussa. Sa surface spécifique est de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 30 nm (données du fabricant). L'oxyde de zinc a été acheté chez Aldrich Chemical Company de pureté de 99%, avec une surface BET de $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une taille moyenne des particules de 1,5 μm . Ces particules sont suffisamment petites pour être transportés par l'eau à travers la suspension sous agitation.

II.5.Méthodes d'analyse**II.5.1. Structure du catalyseur**

Une analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée afin d'étudier d'éventuels changements dans la structure du catalyseur avant et après utilisation.

La méthode B.E.T est aussi effectuée pour déterminer la surface spécifique du TiO_2 et ZnO . La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit de considérer toute la surface de chaque particule, porosité comprise. Le principe physique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

- Le spectre d'absorption de la lumière UV-Visible par les deux catalyseurs est obtenu par analyse sur spectrophotomètre UV-Visible. A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHUMAZU (UV 3101PC) à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 290 jusqu'à 900 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel UVPC.

La morphologie de surface des deux catalyseurs a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est un microscope de type PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (analyse EDS) de type γ -Princeton, Gamma-Tech.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil PW 1729X-RAY GENERATOR de marque PHILIPS. Cet équipement utilise une radiation $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'originalité de ce diffractomètre disposant d'un goniomètre 4 cercles est d'être composée d'un détecteur courbe permettant de visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction 2θ ; nos mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 5° .

II.5.2. Détermination de la concentration des polluants

L'évolution de la concentration des deux polluants en fonction du temps a été déterminée par un spectromètre U.V-Visible Lambda 25, de marque Perkin Elmer. La longueur d'onde d'analyse est variable et fixée par l'utilisateur de l'appareil suivant le polluant étudié. Les longueurs d'onde choisies pour détecter la Tylosine et la spiramycine sont 290 nm et 232 respectivement. Elles ont été fixées après avoir réalisé le défilement des spectres U.V-visible des deux composés. Ces spectres sont représentés dans la Figure.II.5. Les courbes d'étalonnage du spectromètre sont représentées en Annexe 5.

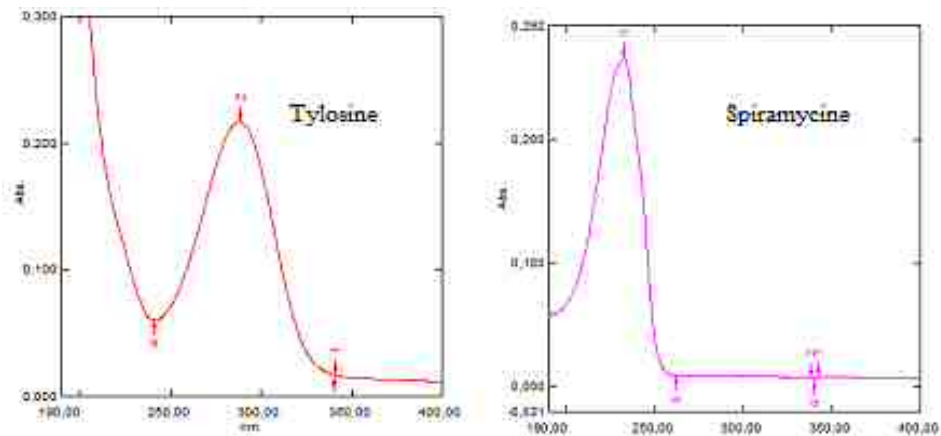


Figure II.4. Spectres UV de la tylosine et de la spiramycine

II.5.3. Mesure des différents paramètres

Le débit de circulation a été mesuré grâce à un débitmètre à flotteur. Le réglage du débit est effectué grâce aux graduations de la pompe péristaltique. La courbe d'étalonnage de cette pompe est représentée en Annexe 4. Le pH et la conductivité de la solution sont mesurés par utilisation d'un pH-Mètre (Inolab MultiLevel L) équipé d'une électrode combinée.

II.6. Procédure expérimentale

Toutes les expériences ont été réalisées sous une lumière artificielle ultraviolette dans un réacteur hélicoïdal à double serpentin en verre Pyrex d'un volume d'illumination égale à 800 mL. Une pompe péristaltique a été utilisée afin de permettre la circulation de l'eau polluée entre le réservoir et le réacteur sous différents débits. Le volume de solution dans le système (1000 mL) est divisé après démarrage de l'expérience en deux parties: Un volume de 800 mL est sous irradiation U.V à l'intérieur du réacteur et le reste du volume est partagé entre un

volume mort dans la tuyauterie de raccordement et le réservoir. Le réacteur a été illuminé en utilisant une lampe U.V. d'une puissance de 24W.

Une quantité requise de ZnO ou TiO₂ ou bien un mélange des deux catalyseurs ont été rajoutés à des solutions aqueuses de tylosine et de spiramycine. L'agitation a été assurée pendant au moins 20 minutes dans le noir et en absence du catalyseur pour permettre au polluant de se dissoudre complètement dans l'eau et à l'équilibre du système, de sorte que les pertes de substance causée par l'adsorption peuvent être déterminées. La lecture de la concentration C_0 a été obtenue à partir d'une solution maintenue dans l'obscurité. Des échantillons de 2mL ont été prélevés avant et après irradiation dans un intervalle de temps régulier (5 ou 10 min) au niveau du réservoir à l'aide d'une seringue en plastique, puis filtré à travers un disque Millipore de 0,45 μm de porosité et analysés par la suite par un spectromètre UV-Visible.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

L'étude de la dégradation photocatalytique de certains composés pharmaceutiques est réalisée dans un nouveau dispositif. Afin d'optimiser le rendement de la photodégradation, il est nécessaire de caractériser le réacteur photocatalytique. La première étape consiste à identifier son mode d'écoulement par détermination de la distribution du temps de séjour (modélisation de notre système), puis l'étude de la dégradation des polluants. Une étude peut être réalisée en fonction de différents paramètres (Débit de la solution, type et quantité de catalyseurs utilisés, polluant et pH de la solution ...). A l'issue de ces expérimentations, toutes les données sont rassemblées pour permettre un dimensionnement du système. Les différentes séries d'expérience sont regroupées dans le tableau.III.1.

Tableau III.1. Différents essais effectués et conditions opératoires

Série	Etude	Paramètres étudiés				
A	Hydrodynamique	Régime d'écoulement (nombre de Reynolds Re)				
		Distribution des temps de séjour (E, F, Λ , t_s , τ , σ^2 , Pe et D_a)				
		Modélisation des résultats de la DTS				
B	Tylosine	Catalyseur	Débit (mL/s)	pH	C_c (g/L)	C_0 (mg/L)
		TiO ₂	0,538	3	0	5
			2,171	6	0,05	10
		ZnO	3,787	libre	0,1	20
				9	0,2	30
	12		0,3	0,5		
ZnO/TiO ₂	3,787	libre	0,05	10		
C_{ZnO}/C_{TiO_2} (g/g)= 0,01/0,04 - 0,02/0,03 - 0,025/0,025 - 0,03/0,020 - 0,04/0,01						
C	Spiramycine	Catalyseur	Débit (mL/s)	pH	C_c (g/L)	C_0 (mg/L)
		TiO ₂	3,787	3	0	5
				6	0,05	10
		ZnO		libre	0,1	20
				9	0,2	30
12	0,3			0,5		
ZnO/TiO ₂	libre	0,05	10			
C_{ZnO}/C_{TiO_2} (g/g)= 0,01/0,04 - 0,02/0,03 - 0,025/0,025 - 0,03/0,020 - 0,04/0,01						
D	Codégradation	Catalyseur	Débit (mL/s)	pH	C_c (g/L)	C_{0Spi}/C_{0tyl} (mg/L)

		TiO ₂	3,787	libre	0,05	2,5/10
		ZnO				5/10
		ZnO/TiO ₂	3,787	libre	C _{ZnO} /C _{TiO₂} (g/g) 0,02/0,03 0,025/0,025	10/10 15/10 20/10
E	Modélisation des résultats de la cinétique de dégradation					

III.1. Etude Hydrodynamique

Avant d'entreprendre les différentes étapes expérimentales, nous avons choisi de mener une analyse fonctionnelle du réacteur afin de visualiser et de comprendre son comportement hydrodynamique.

III.1.1. Détermination de régime d'écoulement

Afin de déterminer le régime d'écoulement de la solution au sein de réacteur étudié, nous avons calculé le nombre de Reynolds, qui est défini comme suit:

$$Re = \frac{\rho U d_H}{\mu} = \frac{4Q}{\nu \pi d} \quad (III.1)$$

Avec :

ρ : Masse volumique de la solution (kg/m³) ;

U : vitesse de l'écoulement (m/s) ;

μ : viscosité dynamique de la solution (kg/m.s) ;

$d_H=d$: diamètre hydraulique (dans ce cas c'est le diamètre du serpentin).

Le tableau III.2 rassemble les valeurs des débits d'écoulement, le diamètre hydraulique et le nombre de Reynolds calculés pour les différents débits étudiés.

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des valeurs des débits et les nombres de Reynolds

Q (mL/s)	d (cm)	Re
2,171	0,80	342,27
2,959		466,51
3,787		597,05
4,579		721,92
5,389		849,62

III.1.2. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour

Les essais de DTS ont été réalisés pour plusieurs débits de circulation de la solution. Une concentration d'un traceur représenté par l'électrolyte (KCl, 0,1N) est introduite à l'entrée du réacteur à raison d'un (01) mL par une injection impulsion, en détectant la concentration du traceur à la sortie toutes les 10 secondes. La conductivité a été mesurée à la sortie du réacteur à l'aide d'un conductimètre de type WTW, série Inolab-Cond 720, avec une sonde de type Tetra-Cond325/pt. Les résultats obtenus se présentent sous forme de courbes de conductivité en fonction du temps (Annexe 3). Pour chaque débit, nous avons effectué deux essais.

Les formules utilisées pour le calcul des paramètres de la DTS sont définies comme suit:

• **Temps de séjour moyen:**
$$\bar{t}_s = \frac{\sum tC(t)}{\sum C(t)} \quad (III.2)$$

• **Variance:**
$$\sigma^2 = \frac{\sum t^2 C(t)}{\sum C(t)} - \bar{t}_s^2 \quad (III.3)$$

• **Volume de réacteur:**
$$V_r = \pi r^2 L \quad (III.4)$$

Avec L : la longueur du réacteur

Les courbes de DTS obtenues pour les différents débits de recirculation utilisés sont représentées dans les figures III.1 à III.5 :

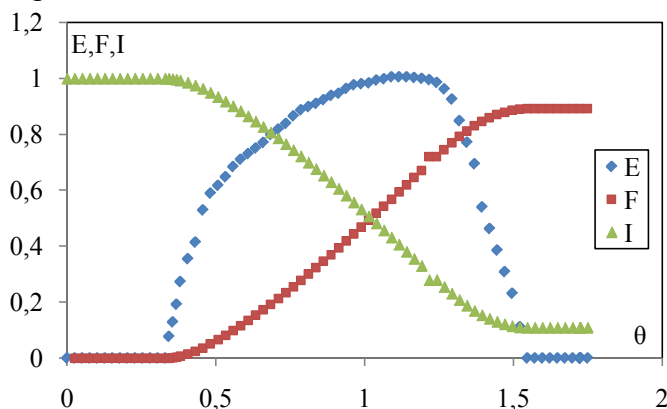


Figure III.1. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q=2,171 mL.s⁻¹)

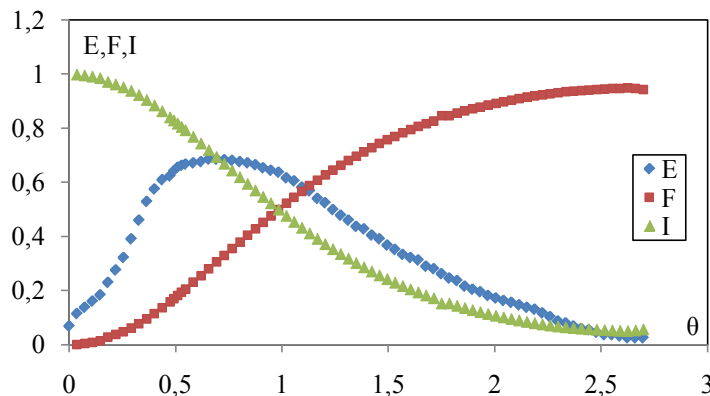


Figure III.2. Courbes de distribution du temps de séjour. (Q=2,959 mL.s⁻¹)

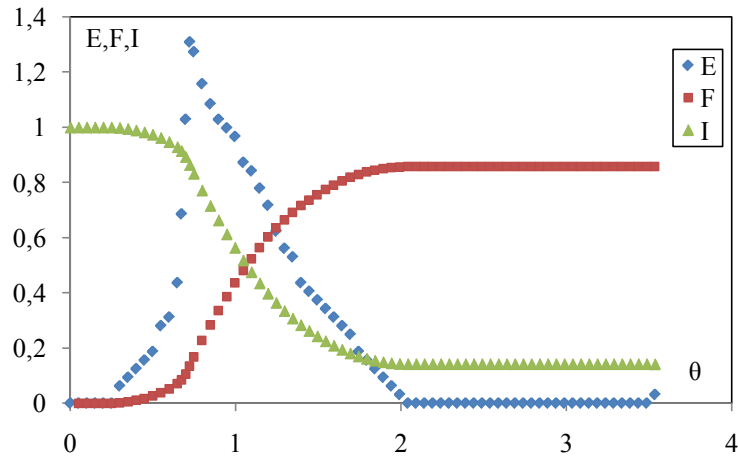


Figure III.3. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q= 3,787 \text{ mL.s}^{-1}$)

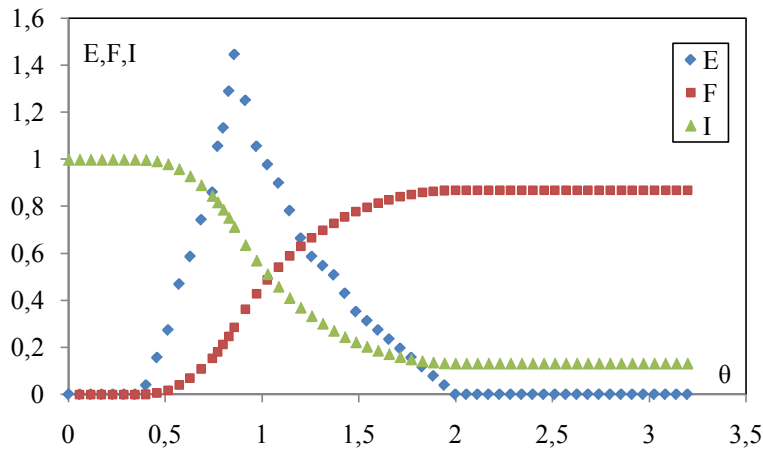


Figure III.4. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q= 4,579 \text{ mL.s}^{-1}$)

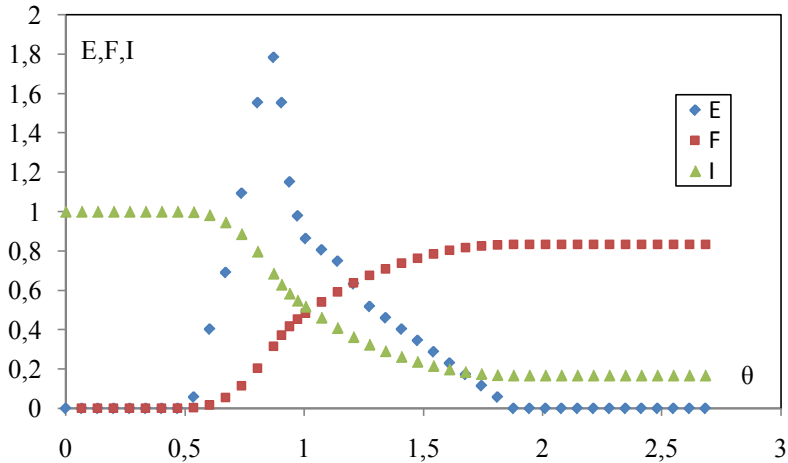


Figure III.5. Courbes de distribution du temps de séjour. ($Q= 5,389 \text{ mL.s}^{-1}$)

D'après les résultats reportés dans le tableau.III.3, nous remarquons que le temps de séjour moyen t_s diminue lorsque le débit de circulation augmente. D'autre part, les temps de passage et les temps de séjours moyens sont pratiquement très proches pour chaque débit.

La fonction intensité $\Lambda(t)$ comme le montre les courbes de la figure III.6 représentent l'évolution de l'intensité en fonction du temps réduit pour les différents débits étudiés. Elle permet de détecter les dysfonctionnements du réacteur lorsque les phénomènes de court circuit et de volume mort sont visibles. Elle ne présente plus une croissance monotone. La comparaison entre les courbes de l'intensité obtenues expérimentalement montre l'existence d'un volume mort très faible qui présente des valeurs inférieures à 2%.

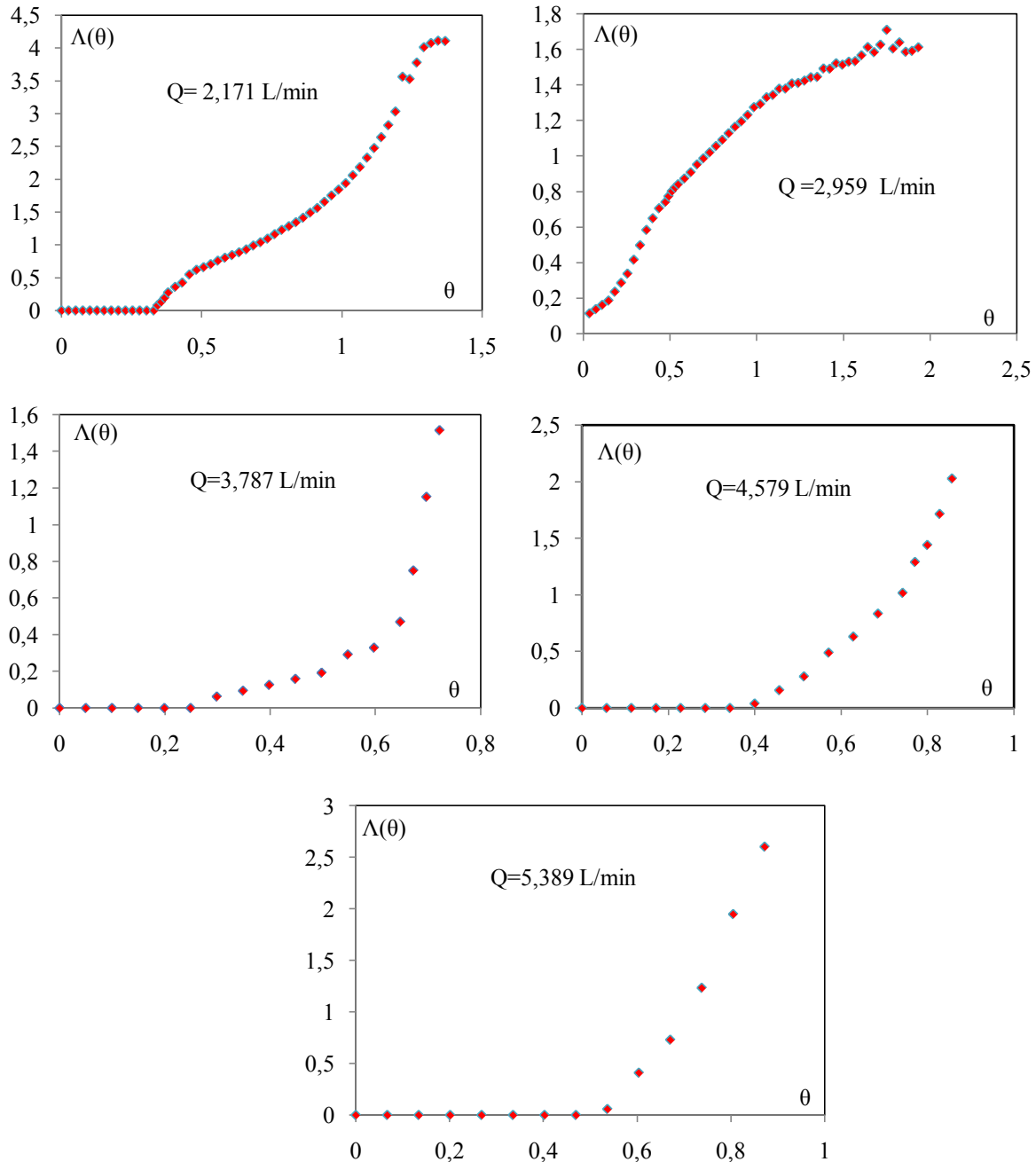


Figure III.6. Evolution temporelle de la fonction intensité $\Lambda(\theta)$ pour les différents débits

Tableau III.3. Valeurs du temps de séjour moyen t_s et le temps de passage τ .

Q (mL/s)	τ (min)	t_s (min)	V_a	V_m (%)
2,171	6,14	6,23	786,47	1,69
2,959	4,51	4,57	786,47	1,69
3,787	3,52	3,53	786,63	1,67
4,579	2,91	2,92	786,62	1,67
5,389	2,47	2,48	786,63	1,67

III.1.3. Modélisation du réacteur

Les modèles d'écoulement dans un réacteur réel peuvent changer considérablement. La détermination du nombre de Péclet (Pe) et le coefficient de dispersion axiale D_a permettent de caractériser l'écoulement. A partir du tracé des courbes expérimentales de la DTS et le calcul du nombre adimensionnel de Péclet Pe , nous déterminons le modèle hydrodynamique représentant au mieux le réacteur étudié.

Le nombre de Péclet est défini comme suit:

$$Pe = \frac{UL}{D_a} \quad (III.5)$$

Avec

- U : vitesse d'écoulement ;
- L: longueur du réacteur (m);
- D_a : coefficient de dispersion axiale (m^2/s).

Le nombre de Péclet pour un système fermé-fermé s'exprime par :

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{2}{Pe^2}(1 - \exp(-Pe)) \quad (III.6)$$

Le coefficient de dispersion axiale D_a :

$$D_a = \frac{Q.L}{S.Pe} \quad (III.7)$$

Le tableau regroupe les différents calculs pour les débits étudiés.

Tableau III.4. Valeurs des constantes Pe , D_a calculées pour les différents débits étudiés.

Q (mL/s)	Pe	$D_a 10^3$ (m^2/s)
2,171	19	4,016
2,959	17	6,192
3,787	17	7,771
4,579	20	8,038
5,389	29	6,599

Les courbes de DTS sont voisines des courbes gaussiennes symétriques. Le calcul du nombre de Péclet a donné des valeurs entre 17 et 29 suivant le débit étudié (tableau.III.4).

III.1.3.1. Modèle des mélangeurs en cascade

Nous pouvons assimiler l'écoulement du fluide dans le réacteur à un écoulement à travers J réacteurs ouverts parfaitement agités en série, de même volume V et de même temps de passage :

$$V = V_r / J$$

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots = \tau_j = \tau_r / J$$

Où : τ_r est le temps de passage de la cascade de ROPA. Les équations de la DTS et de la variance sont présentées en ANNEXE.

Les figures (III-7) et (III-11) montre deux exemples d'identification de la courbe de DTS obtenue au modèle de J ROPA en faisant varier le paramètre J.

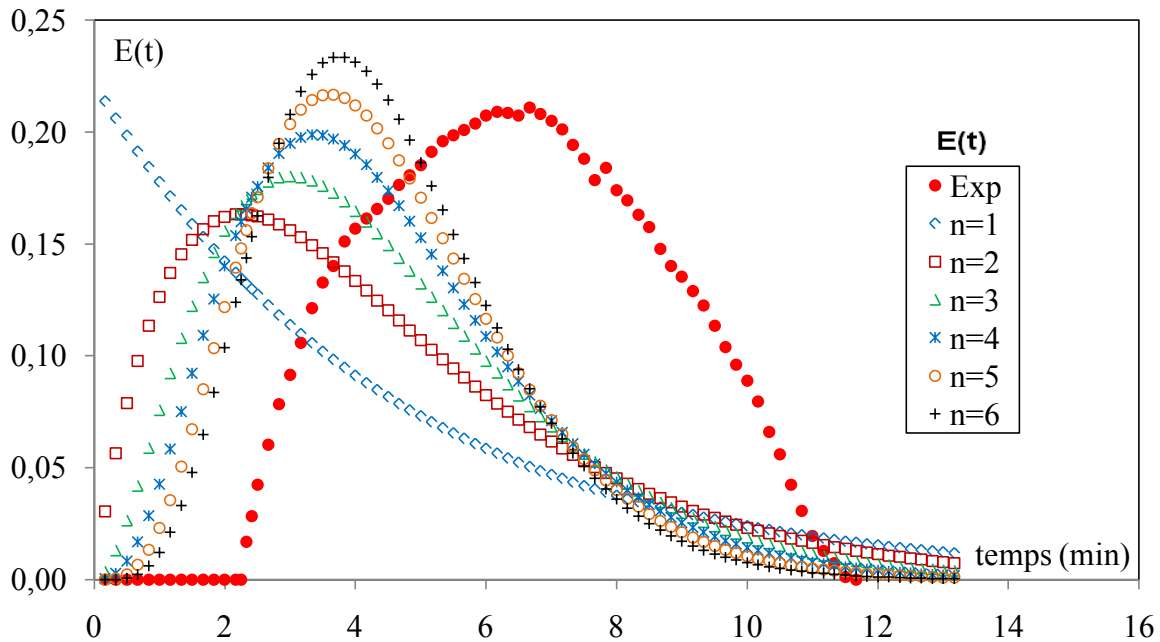


Figure.III.7. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit Q=2,171 mL/s

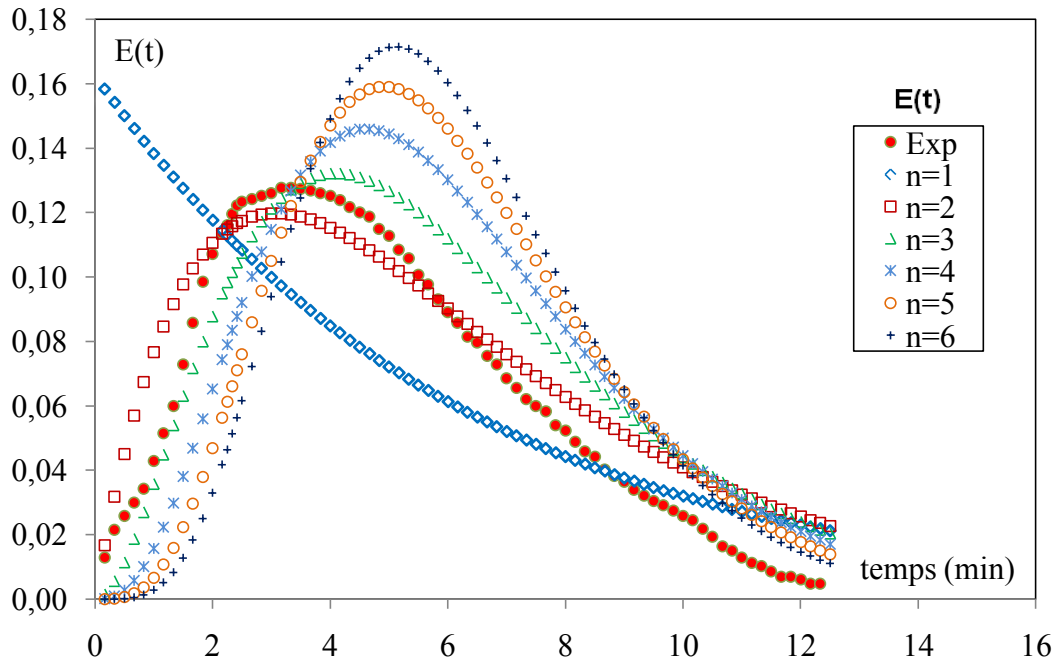


Figure.III.8. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=2,959$ mL/s

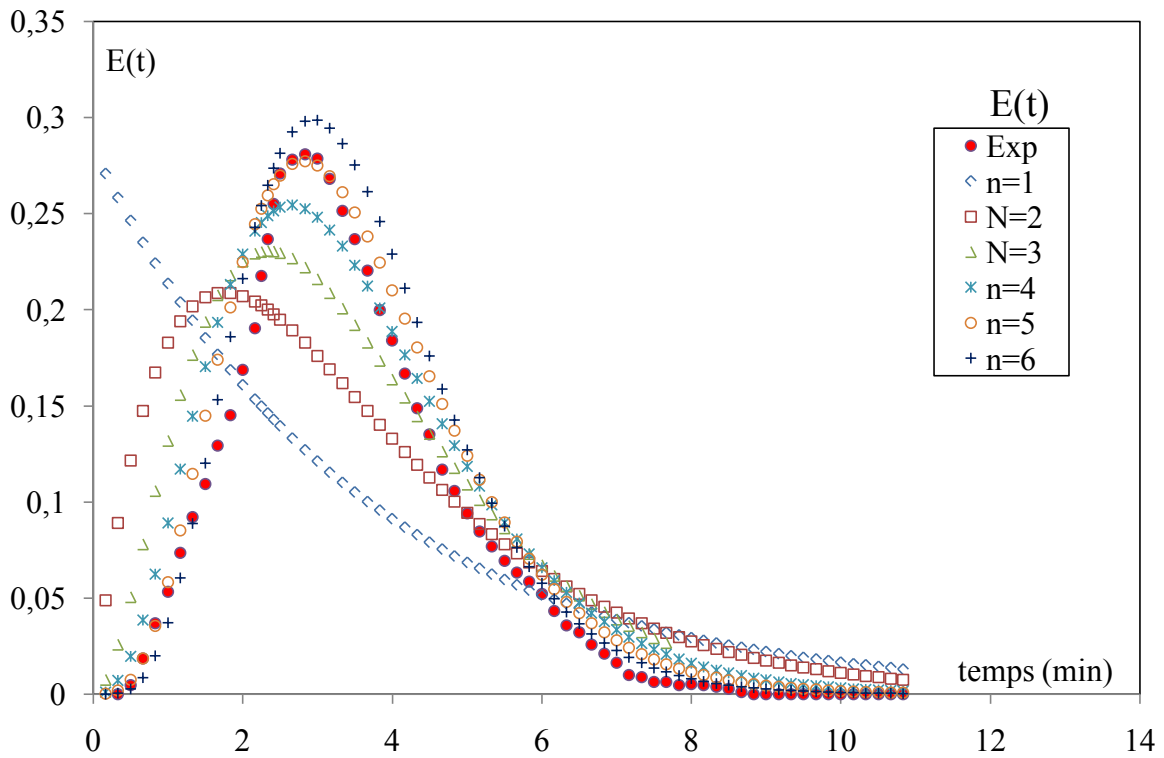


Figure.III.9. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=3,787$ mL/s

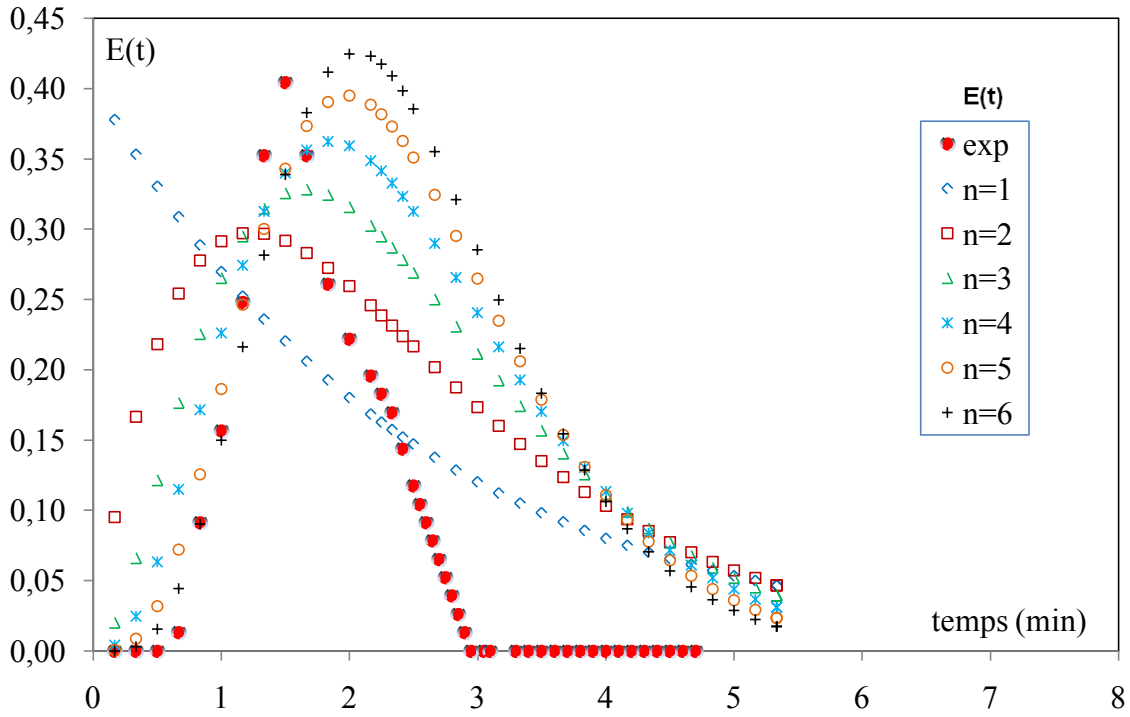


Figure.III.10. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=4,579$ mL/s

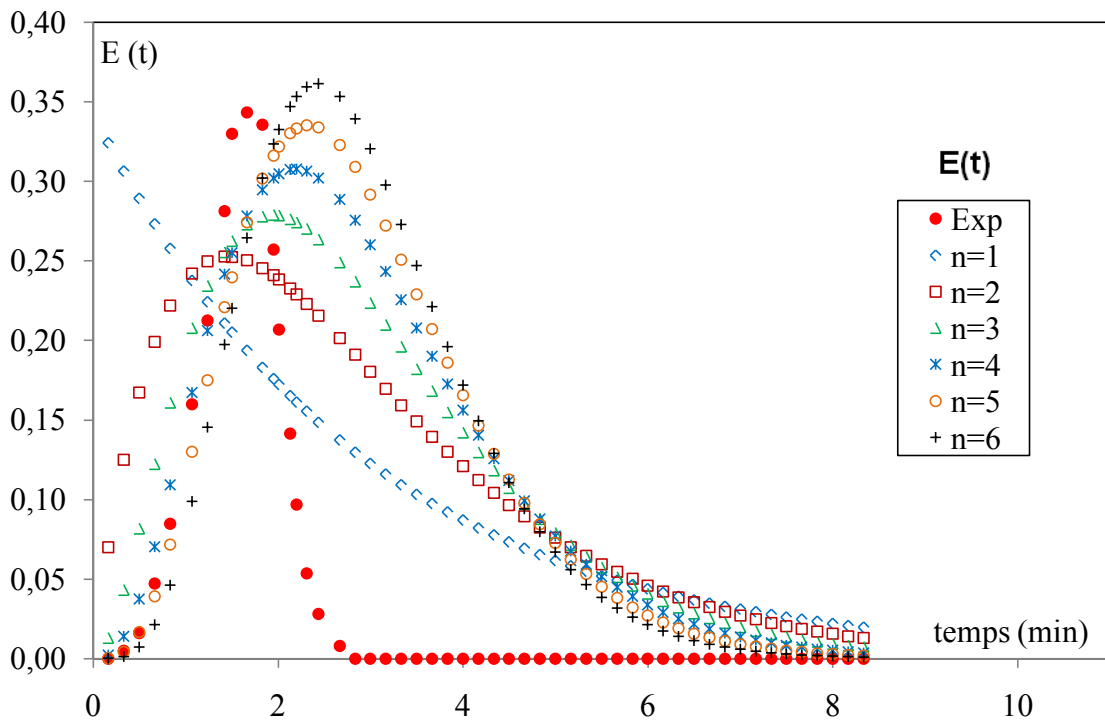


Figure.III.11. Modèle en cascade de J réacteurs pour un débit $Q=5,389$ mL/s

Tableau III.5. Valeurs de la variance σ^2 et du nombre de réacteurs en cascade pour les différents débits étudiés.

Q (mL/s)	σ^2 (min ²)	J
2,171	6,40	3,04
2,959	3,69	10,22
3,787	1,34	9,25
4,579	0,79	10,72
5,389	0,40	15,25

Après avoir comparé les courbes expérimentales et théoriques et en utilisant le tableau III-5, les remarques suivantes peuvent être formulées:

- Les courbes de DTS expérimentales se situent entre les courbes théoriques correspondant à Trois et Cinq ROPA pour tous les débits de circulation Q.
- Les résultats de calcul du nombre de réacteurs en cascade en utilisant l'équation (A.16) présentée en annexe, les résultats montrent une variation du nombre de ROPA entre 3 et 15.
- Les courbes expérimentales de la DTS ne correspondent pas aux courbes théoriques tracées pour les différents nombres de réacteurs en cascade.

III.1.3.2. Modèle piston-dispersion axiale

L'objectif de cette étude est la comparaison des courbes de DTS expérimentales avec celles obtenues numériquement d'après l'équation (A.25) citée en annexe et ce à partir des valeurs expérimentales obtenues des temps de passage τ et de séjour moyen \bar{t}_s .

Dans cette étude, les courbes étant d'allure **gaussienne** (figure.III.12 et 13), le temps de passage τ est égal au temps de séjour moyen \bar{t}_s . Sans ajustement, ces deux paramètres sont injectés dans l'expression (A.25) et la courbe de DTS obtenue numériquement est superposée avec la courbe expérimentale issue de l'expression (I.44).

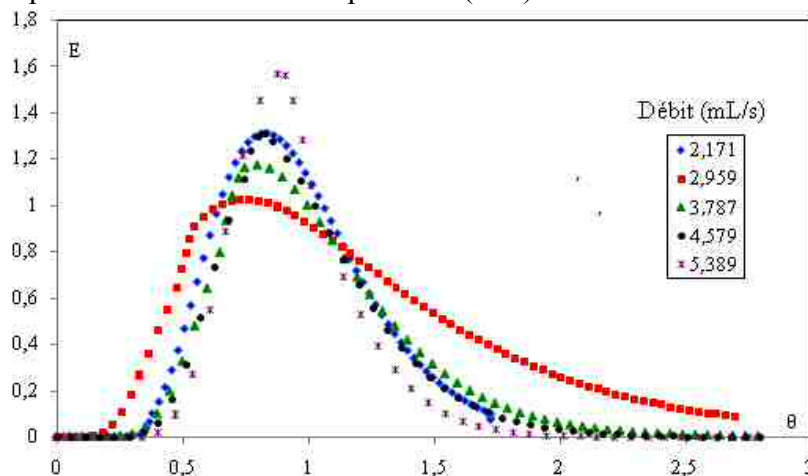


Figure III.12. Modélisation de la courbe de DTS correspondant aux différents débits étudiés.

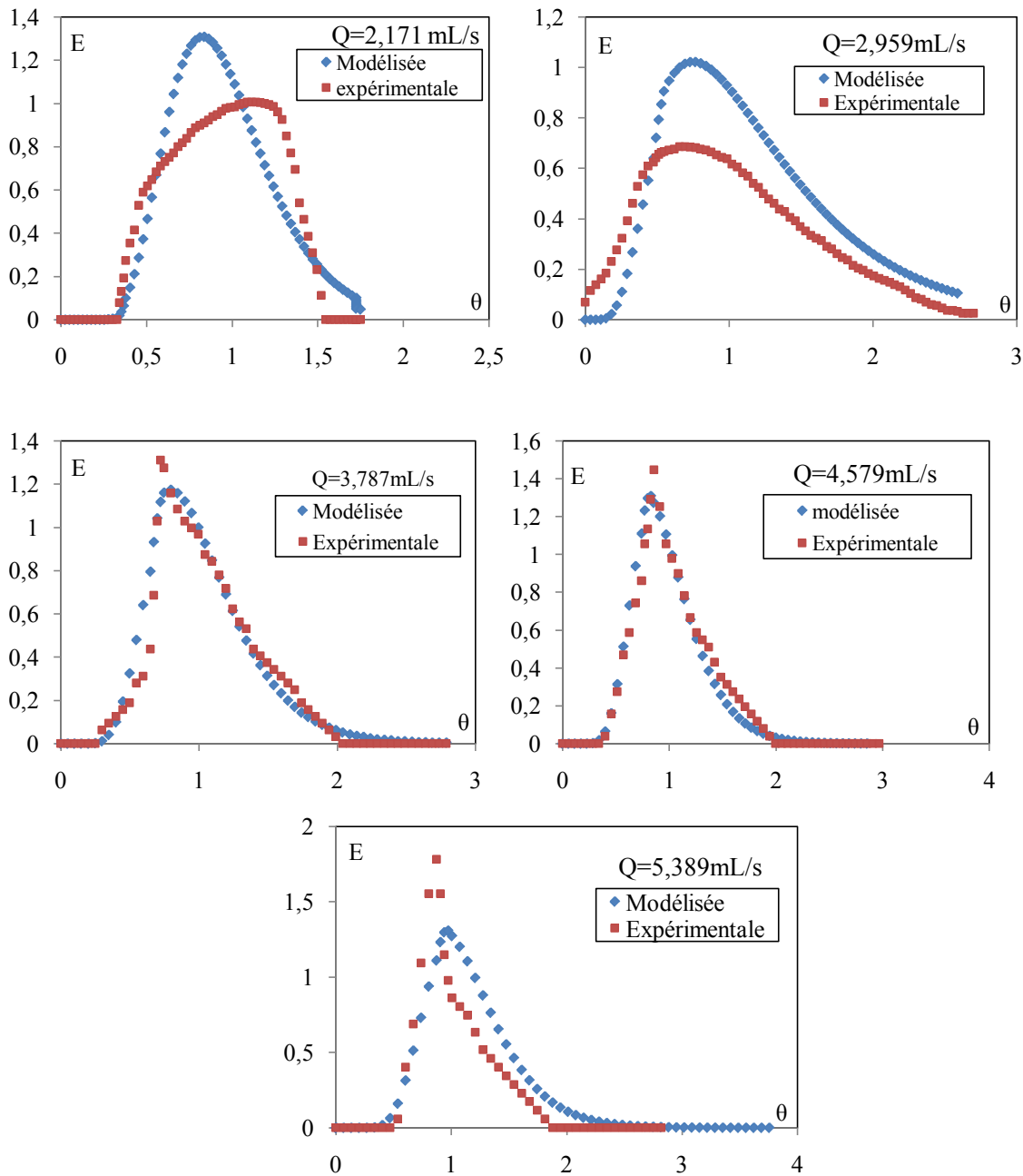


Figure III.13. Comparaison entre les courbes de DTS théorique et expérimentale pour les différents débits

Nous avons tracé le diagramme de PARETO sur la Figure.III.14 qui représente l'évolution de la courbe de DTS expérimentale en fonction de celle obtenue théoriquement. Nous remarquons que les deux courbes concernant les débits 3,787 et 4,579 mL/s sont assez proches de la première bissectrice, indiquant ainsi la validité de notre modèle.

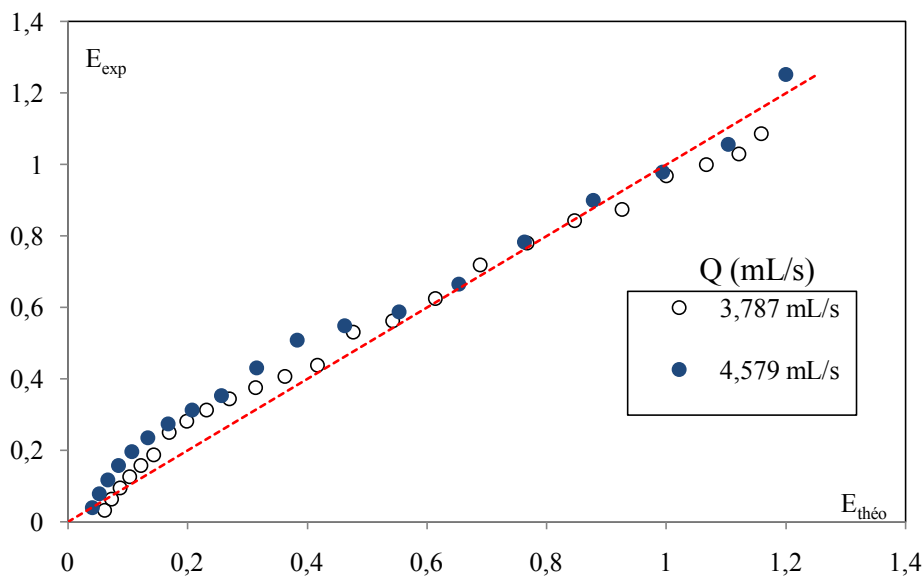


Figure III.14. Diagramme de Pareto, E expérimentale en fonction E théorique

Le calcul de la distribution du temps de séjour DTS a permis de caractériser le mode d'écoulement dans le réacteur hélicoïdal qui peut être ainsi assimilé à un réacteur piston avec dispersion axiale pour les débits entre 3,787 et 4,579 mL/s, ceci est une indication indispensable pour l'établissement des bilans de matière nécessaires à l'étude cinétique et la modélisation du système.

III.2. Caractérisation des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs utilisés lors de cette étude sont l'oxyde de Zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) de type Degussa P25. Les principales caractéristiques physicochimiques sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible, diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.1. Analyse des spectres UV

L'évolution de la l'absorbance des particules de TiO₂ en fonction de la longueur d'onde a été suivie. L'exploitation de ce spectre nous permet d'accéder à la détermination de certaines caractérisations optiques : seuil d'absorption optique, le gap optique. La figure .III.15 montre une meilleure absorption de la lumière U.V. par l'oxyde de zinc comparativement à celle du dioxyde de titane TiO₂ dans l'intervalle de longueur d'onde comprise entre 280 et 380 nm. L'allure générale des spectres est presque identique, ils sont composés de deux régions :

- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 380$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des deux semi-conducteurs ;
- Une région d'une faible absorbance, elle est de l'ordre de 2 à 13% pour les deux catalyseurs sur une large gamme de longueur d'onde de 380 à 800 nm. Le TiO₂ en poudre présente donc, pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96%

de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche.

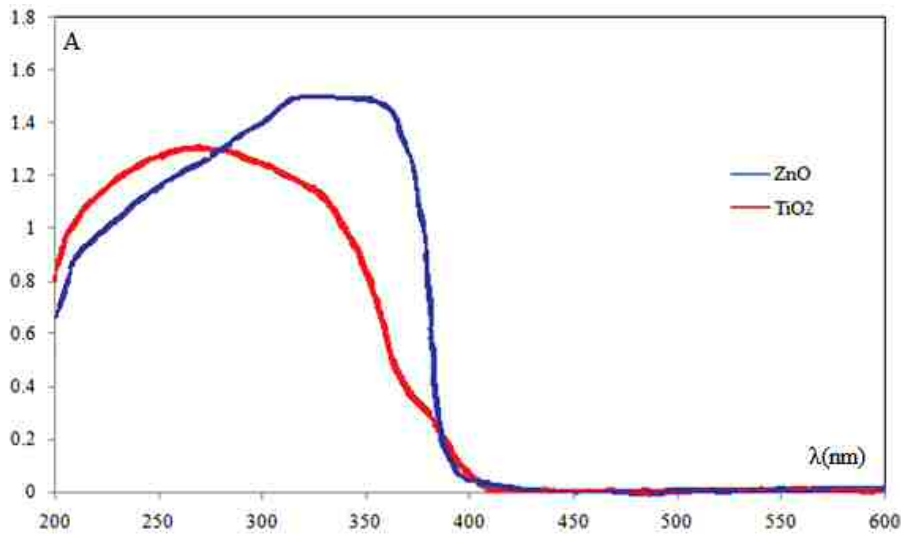


Figure III.15. Spectres d'absorbance du dioxyde de titane (TiO₂) et d'oxyde de zinc (ZnO)

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ permet la détermination de la largeur de la bande interdite ; α est le coefficient d'absorption optique et $(h\nu)$ est l'énergie du photon. Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition (indirecte si $m = 2$ et directe si $m = 1/2$). Dans le cas d'une transition directe, un photon est absorbé par le cristal avec la création d'un électron et d'un trou, cette transition correspond à la largeur minimale de la bande interdite. La transition indirecte fait intervenir un photon et un phonon car les extremums des bandes de valence et de conduction sont plus éloignés. Les semi-conducteurs dont le minimum de la bande de conduction correspond exactement au maximum de la bande de valence sont appelés semi-conducteurs à transition directe. Les semi-conducteurs dont le minimum de la bande de conduction ne correspond pas au maximum de la bande de valence sont appelés semi-conducteurs à transition indirecte. Les énergies de gap de TiO₂ et de ZnO ont été obtenues grâce à des mesures d'absorption. A partir des valeurs du coefficient d'extinction k et le coefficient d'absorption α qui est représenté par l'équation (III.8):

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (III.8)$$

Pour une région de forte absorption $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, qui correspond aux transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction, ces transitions sont responsables du front d'absorption vers $\lambda=350 \text{ nm}$.

Les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap du matériau par la relation (III.9) [97] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (III.9)$$

Où B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

Les valeurs de m permises sont $1/2$ pour une transition directe, 2 pour une transition indirecte. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est à gap direct ($m=1/2$) et

le TiO_2 est un semi-conducteur à gap Indirect ($m=2$). En traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ou $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de E , la courbe présente une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $\alpha = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau. Les Figures.III.16 et 17 représentent la variation des la grandeurs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc respectivement. Les valeurs du gap trouvées pour TiO_2 et ZnO sont 3,72 et 3,26 eV respectivement .Elles sont en parfait accord avec les valeurs du gap trouvées par d'autres auteurs [98,99].

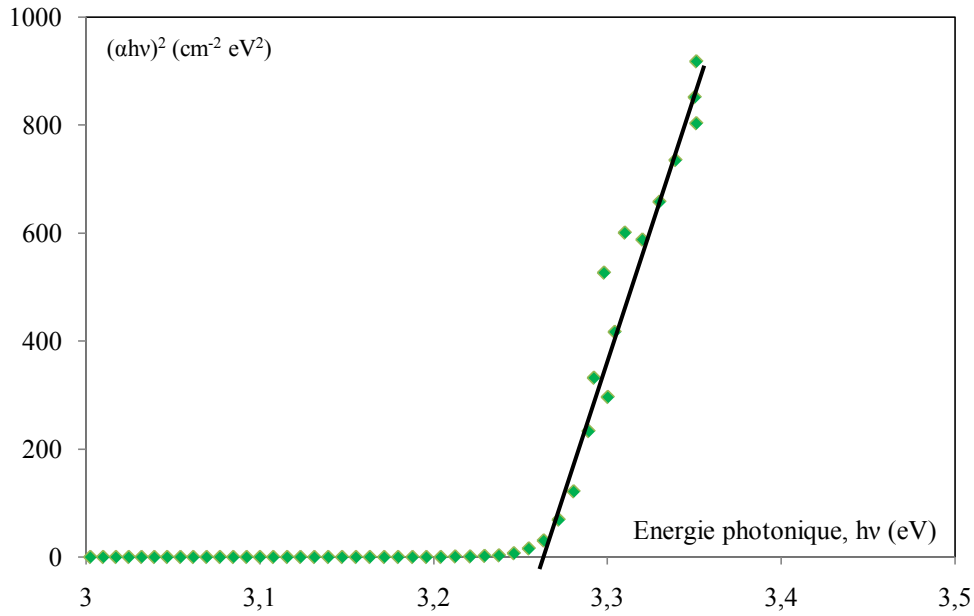


Figure III.16. Détermination du gap d'énergie de ZnO

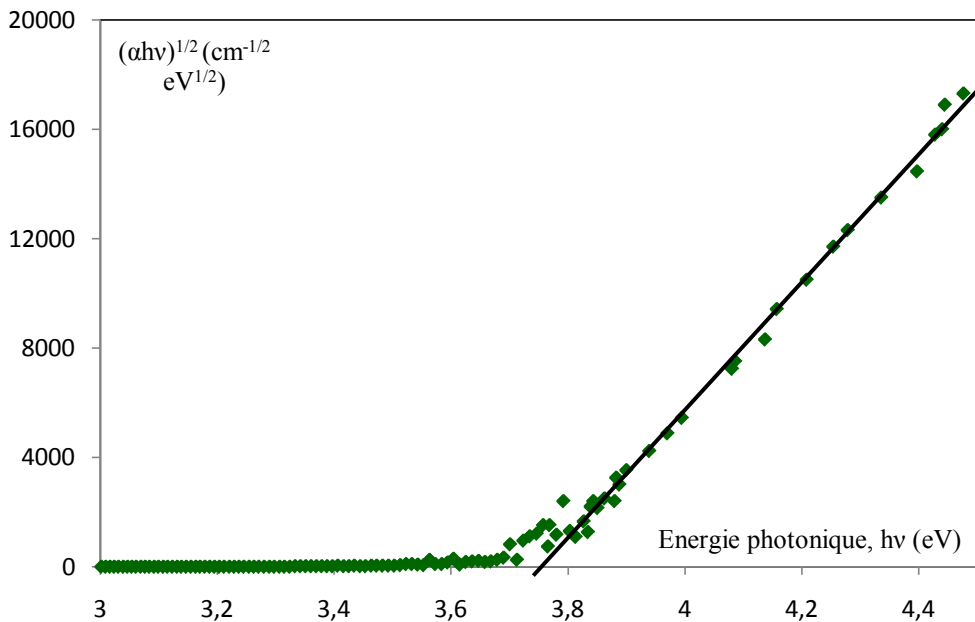


Figure III.17. Détermination du gap d'énergie de TiO_2

III.2.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Les échantillons sont élaborés sous forme de pastille par voie sèche à l'aide d'une presse mécanique. Les pastilles sont ensuite frittées dans un four à une température de 600°C pendant 2 h et enfin métallisées à l'aide d'un pulvérisateur Edwards Sputter Coater S150B. Des exemples d'images obtenues pour le TiO₂ et ZnO sont présentés sur la figure III.18. Les figures montrent l'existence d'une structure poreuse dans les deux surfaces de catalyseurs.

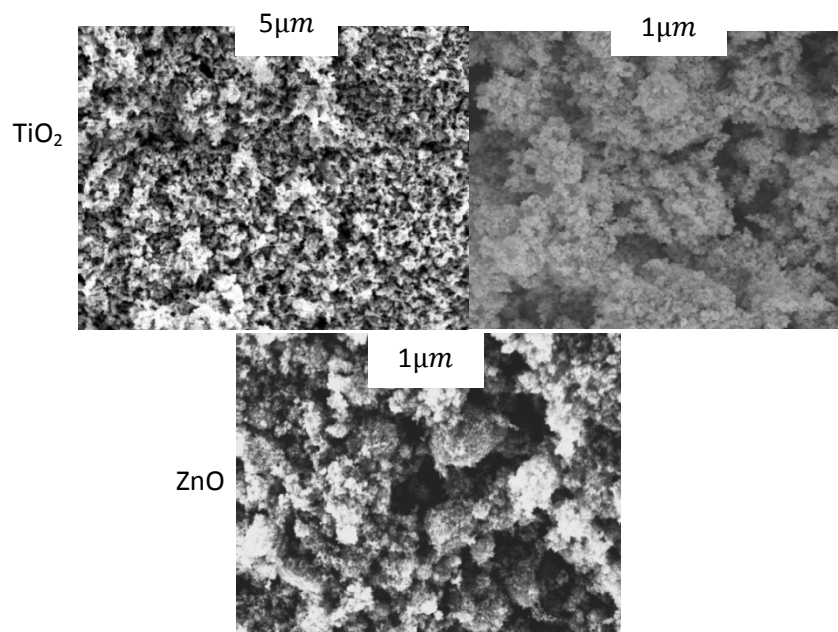


Figure III.18 Photographie des grains de TiO₂ et de ZnO obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des deux catalyseurs a été réalisée (figure.III.19). Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier puis déposés et immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse. L'appareil utilisé est équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K d'une longueur d'onde λ égale à 1,5406nm. Le balayage a été à 5° avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas. L'identification des pics s'est faite à l'aide du logiciel Xpovder et la base de données PDF2.

Les diagrammes de diffraction RX des poudres de ZnO et TiO₂ sont représentés dans la Figure III 19. Les huit pics les plus importants sont apparus à 32,08, 34,84°, 36,54°, 47,82°, 56,74°, 63,07°, 68,26 et 70,70° correspondants aux caractères des pics de zinc de type Zincite. En comparant ce spectre avec les fichiers de la base PDF2, les mêmes observations ont été également enregistrées par Vendula *et al.*[145]. Concernant le dioxyde de titane, la présence des deux formes cristallines de, Anatase et Rutile, a été confirmée. Le dioxyde de titane de type rutile est représenté par les pics de valeurs de 2 θ égales à 27,21°, 35,97°, 41,41° et 56,34°, alors que la forme Anatase est représentée par les pics à 25,35, 37,76°,47,90°, 53,53°, 54,87° et 62,18°. La forme prédominante anatase (75%) vis à vis du rutile (25%) du TiO₂-

P25 est bien vérifiée. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Bellifa *et al.* Concernant l'étude des deux formes de TiO₂ [146].

La taille des cristallites (d) est estimée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur (m) du pic dominant (ZnO : 36,54°, TiO₂ anatase: 25,18° et TiO₂ rutile : 27,45°) en utilisant l'équation de Scherrer(III.10). La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des particules du catalyseur.

$$d = K\lambda / b \cos \theta \quad (\text{III.10})$$

Où :

- d : taille moyenne des particules en Å ;
- K : constante de Scherrer, égale à 0,9 ;
- b : largeur angulaire du pic de diffraction, en radian ;
- θ : angle de Bragg en radian ;
- λ : longueur d'onde du rayonnement, en Å.

La moyenne de la taille des particules solides du catalyseur est obtenue en supposant que ces dernières sont sphériques. Le tableau III.6 regroupe les valeurs des tailles des grains déduites à partir des spectres DRX.

Tableau III.6. Valeurs des tailles des grains de TiO₂ et de ZnO

catalyseur	b(°)	2θ(°)	d (nm)	V (μm ³)
TiO ₂ Anatase	0,458	25,18	20	4,19
TiO ₂ Rutile	0,410	27,45	22	5,57
ZnO	0,274	36,54	39	3 ,10

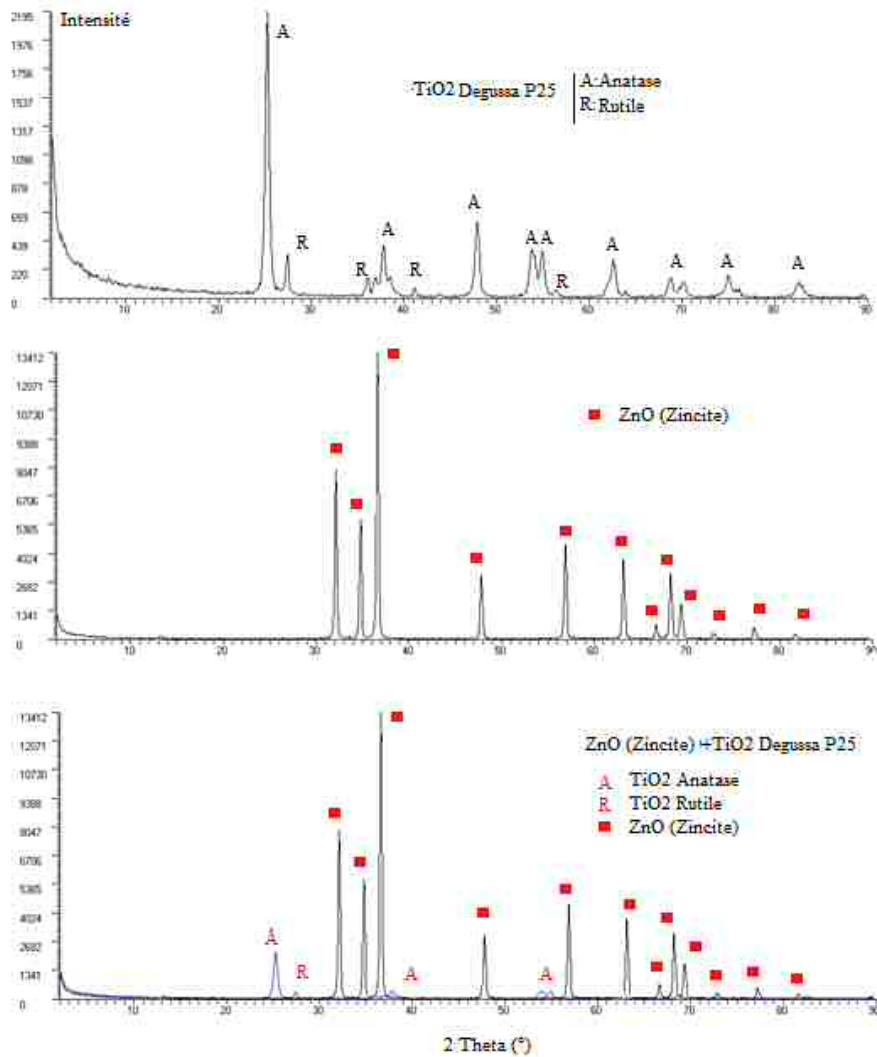


Figure III.19. Spectre de diffraction RX du TiO₂, ZnO et du mélange de ZnO+TiO₂

III.3. Etude paramétrique de la dégradation des polluants

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la dégradation de deux polluants pharmaceutiques, la tylosine et la spiramycine par photocatalyse hétérogène en présence d'un ou plusieurs semi-conducteurs. Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation, nous nous sommes intéressés à l'effet de nombreux facteurs à savoir:

- ◆ Le débit de recirculation ;
- ◆ Le pH de la solution ;
- ◆ La quantité du catalyseur utilisée ;
- ◆ La concentration du polluant ;
- ◆ La puissance de la lampe.

Nous avons en outre, examiné l'influence d'autres facteurs comme la présence de deux polluants au simultanément (codégradation) et l'influence du mélange des deux catalyseurs dans la même solution (ZnO et TiO₂) sur les procédés utilisés au cours de cette recherche.

III.3.1. Photodégradation de la tylosine

La dégradation de la tylosine a été étudiée en utilisant le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et un mélange des deux catalyseurs avec différents rapports massiques. Les différents paramètres influençant la photocatalyse ont été considérés afin de déterminer les conditions optimales de dégradation de ce polluant organique.

L'utilisation des propriétés de ces deux catalyseurs permet d'amplifier les performances d'oxydation avec le rayonnement ultraviolet et de la dégradation de cette pollution par un moyen non biologique. La dégradation de la tylosine par les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) a été effectuée en milieu aqueux en utilisant le dioxyde de titane de type Degussa P-25 en suspension. Ce procédé est influencé par plusieurs paramètres tels que le débit de la solution, la concentration initiale des polluants, la concentration du catalyseur et le pH de la solution.

La dégradation de la tylosine a été étudiée par la suite en utilisant l'oxyde de zinc comme catalyseur. L'abattement photocatalytique de ce polluant pharmaceutique a été effectué avec de très faibles concentrations initiales dans la gamme des milligrammes que l'on trouve dans les eaux usées et urbains et en utilisant les mêmes conditions que celles utilisées avec le dioxyde de titane.

III.3.1.1. Effet de la vitesse d'écoulement

Afin d'étudier l'influence du débit de recirculation et par conséquent l'effet du temps de séjour de la solution dans le réacteur hélicoïdal à double serpentin, différents débits ont été fixés allant de 0,538 à 3,787 mL/s. Une concentration de 10 mg/L en tylosine a été utilisée avec une quantité de 0,2 g/L en TiO_2 . La Figure III.20 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse (10 mg/L) de tylosine, lors de sa photo-oxydation par UV/ TiO_2 . Nous constatons que ce processus est lié à la disparition progressive des bandes d'absorption indiquant la destruction des bandes essentielles, caractérisant les transitions au niveau des cycles et des liaisons avec l'azote.

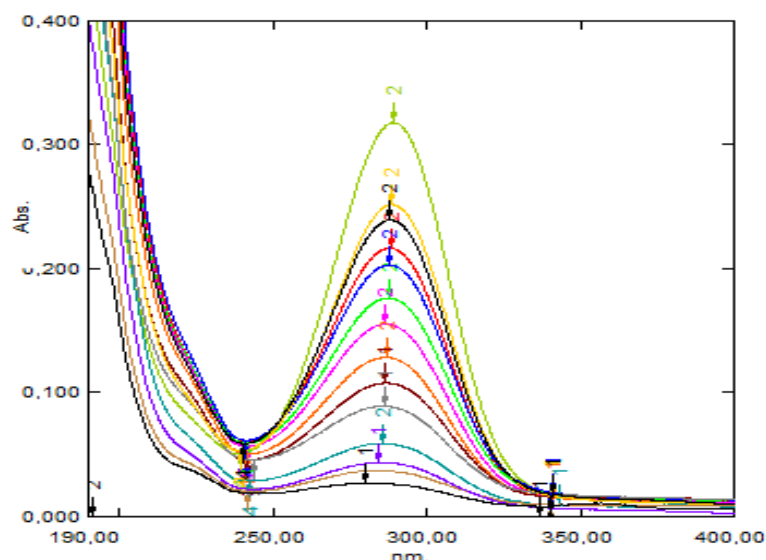


Figure III.20. Evolution du spectre de la tylosine au cours de la photodégradation

Les résultats illustrés sur la figure III.21 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite C/C_0 pour les différents débits étudiés. Nous constatons que l'élimination de la tylosine est plus rapide aux débits élevés.

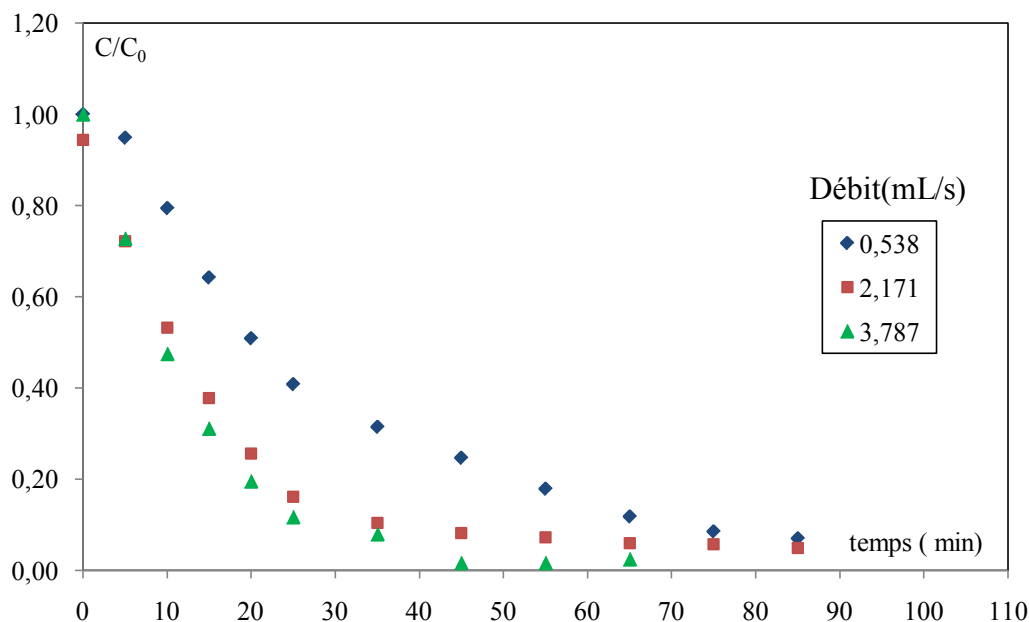


Figure III.21. Evolution temporelle de la concentration de Tylosine pour différents débits de recirculation, $C_{tyl} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{TiO_2} = 0,2 \text{ g/L}$

Les études réalisées sur la photodégradation de nombreuses molécules organiques [13-18] indiquent d'une manière générale que la cinétique est du pseudo premier ordre dont l'intégration de la vitesse se met sous la forme :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k C \quad (\text{III.42})$$

Où r est la vitesse de réaction et k , la constante de vitesse de réaction.

Afin d'estimer la cinétique des processus de dégradation en présence de TiO_2 , la linéarisation de la relation (III.42) a donné:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t \quad (\text{III.43})$$

En plus, pour une réaction de pseudo ordre 1, les temps de demi-vie sont calculés par la relation (III.44) :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{III.44})$$

Les constantes cinétiques de vitesse, les temps de demi-réaction et les vitesses initiales augmentent avec l'augmentation de la vitesse de recirculation de la solution. Les résultats sont regroupés dans le tableau.III.7. Le taux de dégradation est également fonction de la vitesse d'écoulement et diminue avec la diminution de celle-ci. Le meilleur taux de conversion de tylosine (98%) a été obtenu pour un débit de 3,787mL/s.

Pour les faibles débits (0,538mL/s), un dépôt de catalyseur est observé sur les parois internes du réacteur ainsi que sur les conduites. Ce phénomène est dû à une faible vitesse

d'entraînement des particules solides (TiO₂) gênant le bon fonctionnement du réacteur. Aussi, un débit de 3,787mL/s a été maintenu pour les autres expériences.

Tableau III.7. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la tylosine pour différents débits de circulation.

Débit (mL/s)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ 10 ³ (mmol/L.min)	t _{1/2} (min)	R ²
0,538	0,032 ± 0,002	0,349 ± 0,004	21,73	0,99
2,171	0,063 ± 0,005	0,687 ± 0,007	11,02	0,99
3,787	0,075 ± 0,004	0,816 ± 0,003	9,27	0,99

III. 3.1.2. Influence de la quantité du catalyseur utilisée

Il est important de connaître la charge optimale du catalyseur pour l'élimination efficace de la tylosine. L'effet de la concentration en catalyseur (TiO₂) sur la photo-oxydation de tylosine a été étudié en utilisant des quantités allant de 0,05 g/L à 1 g/L. Les expériences ont été effectuées avec une solution de 10mg/L de tylosine, un débit de 3,787mL/s et à pH libre (pH de la solution sans ajustement).

L'influence de la concentration en catalyseur (TiO₂) est significative. L'essai de la photolyse en l'absence de catalyseur (C_{TiO₂}=0g/L) montre une faible vitesse de dégradation de la tylosine par rapport à celle obtenue par la photocatalyse. Malgré cette faible vitesse, nous avons obtenu un taux d'élimination important (86% au bout de 70min). Des essais de dégradation de ce polluant en utilisant un réacteur à lit fixe au niveau du laboratoire effectué par Hout et *al.* en 2012 [147] ont montré que le taux d'élimination de ce polluant est négligeable ce qui confirme l'efficacité de notre réacteur même en l'absence du catalyseur, dû au temps de contact important entre les trois points essentiels du triangle photocatalytique catalyseur/polluant/ U.V..

Les résultats représentés sur les figures III.22 et III.23 montrent que les taux de détérioration de tylosine par TiO₂ à des concentrations différentes sont très importants et peuvent atteindre la valeur de 100% d'élimination, cas des concentrations élevées en catalyseur (0,5g/L). Nous avons constaté également que la vitesse de dégradation ainsi que les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la quantité de TiO₂ comme le montre la figure.III.24 qui représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la quantité du catalyseur utilisée. Ce paramètre joue un rôle important dans la cinétique de dégradation. Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'absorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation du taux de dégradation [209]. Toutefois une trop grande quantité affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation.

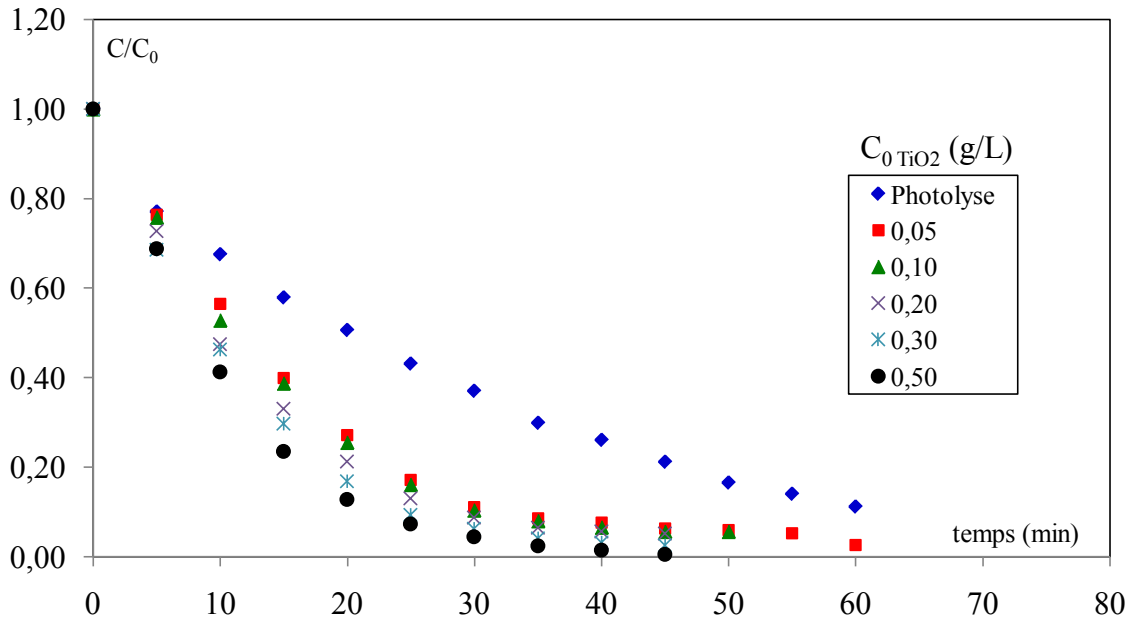


Figure III.22. Evolution temporelle de la concentration réduite de tylosine, $C_{Tyl}= 10\text{ mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$

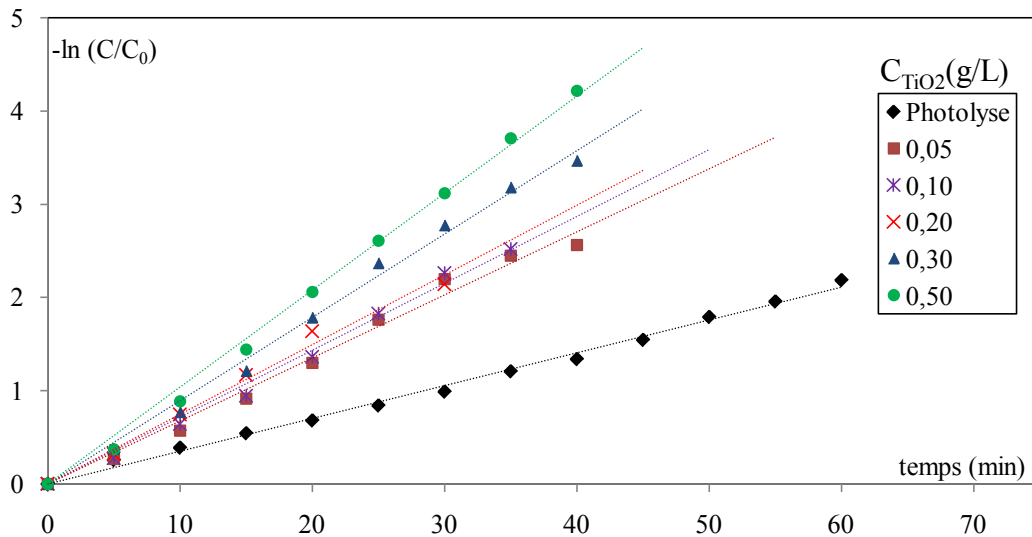


Figure III.23. Evolution temporelle de (C/C_0) , $C_{tyl} = 10\text{ mg/L}$, $Q=3,787\text{ mL/s}$

La dégradation de la tylosine suit la cinétique du pseudo premier ordre. Les constantes de vitesses ainsi que les vitesses initiales augmentent avec la concentration de TiO_2 . Les résultats de l'étude cinétique sont rassemblés dans le tableau.III.8. Pour éliminer le dépôt de catalyseur dans le réacteur et pour des raisons économiques, nous choisissons une concentration de 0,05g/L en photocatalyseur pour l'étude des autres paramètres restants.

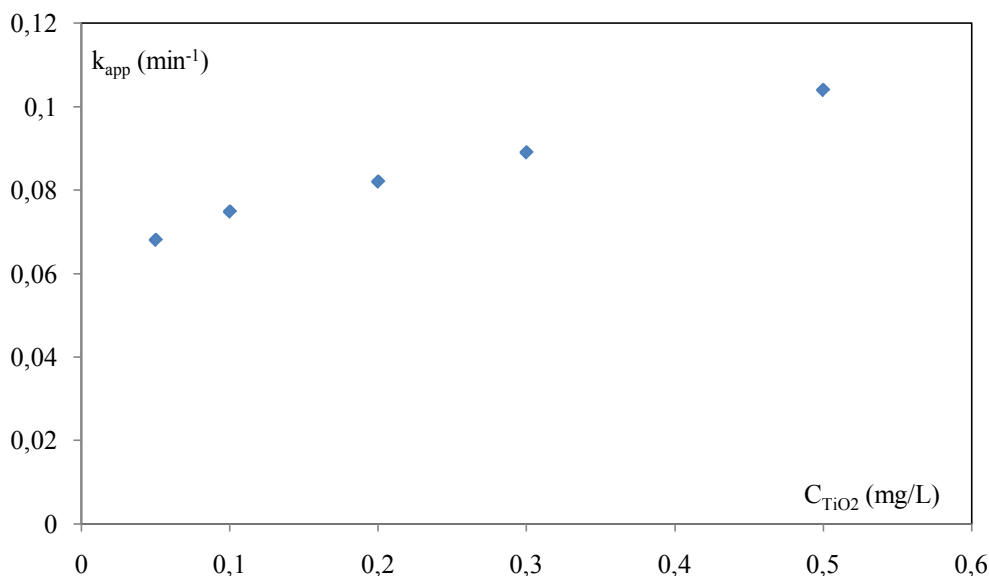


Figure III.24. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur (TiO_2).

Tableau III.8. Valeurs des constantes de vitesse, vitesses initiales et temps de demi-réaction de dégradation du tylosine des quantités de TiO_2 différentes

C_{TiO_2} (g/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ (mmol/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
0,00	$0,035 \pm 0,001$	$0,384 \pm 0,003$	19,69	0,99
0,05	$0,068 \pm 0,002$	$0,739 \pm 0,004$	10,24	0,99
0,10	$0,075 \pm 0,004$	$0,816 \pm 0,003$	9,27	0,99
0,20	$0,082 \pm 0,003$	$0,816 \pm 0,005$	8,45	0,99
0,30	$0,089 \pm 0,006$	$0,976 \pm 0,001$	7,75	0,99
0,50	$0,104 \pm 0,009$	$1,136 \pm 0,005$	6,66	0,99

Par la suite, nous avons étudié l'effet du même paramètre (quantité du catalyseur utilisé) en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) comme catalyseur afin de déterminer la quantité d'oxyde de zinc optimale. Le taux d'élimination de la tylosine en fonction de la quantité du catalyseur est représenté sur la figure III.25. Il est à noter que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur utilisée de 0,05 à 0,1g.L⁻¹. Pour des valeurs supérieures, nous remarquons que celui-ci dépend de la quantité du catalyseur avec l'apparition d'un extremum à une concentration en catalyseur égale à 0,1g/L.

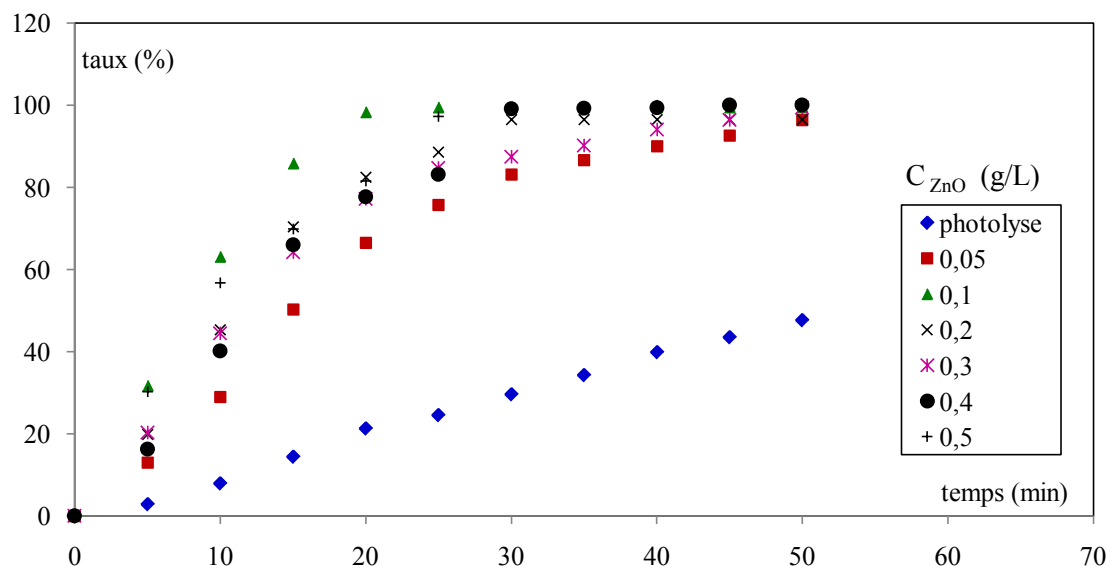


Figure III.25. Evolution temporelle du taux de dégradation de la tylosine, $C_{\text{tyl}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 3,787 \text{ mL.s}^{-1}$, pH libre.

L'élimination photocatalytique de la tylosine est du pseudo-premier ordre. Les valeurs de constantes de vitesse apparentes ont été déduites à partir de la pente de la droite de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps. La photolyse directe ($C_{\text{ZnO}}=0$) de la tylosine avec la lumière U.V. seule a été prouvée. La présence de ZnO conduit à l'amélioration de la décomposition photocatalytique de la tylosine avec une vitesse de dégradation plus élevée qu'avec la photolyse directe. Les rendements de dégradation de la tylosine par photolyse directe et procédés photocatalytiques atteignent respectivement 52% et de 96 à 99,5% en 1heure de temps. Cette amélioration de l'efficacité de dégradation a révélé que le catalyseur ZnO a une bonne activité photocatalytique.

Les constantes cinétiques et le temps de demi-réaction sont donnés dans le tableau.III.9. Ces résultats montrent que la vitesse de photodégradation augmente avec l'augmentation de la charge en catalyseur jusqu'à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. Au dessus de cette valeur, le taux de dégradation diminue pour se stabiliser après une valeur de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$. De nombreux auteurs ont étudié la vitesse de réaction en fonction de la quantité de catalyseur utilisé sous différentes conditions expérimentales. La quantité de catalyseur optimale est trouvée dépendante de la configuration du réacteur, la nature du polluant organique, la concentration initiale du soluté, le type de catalyseur et de ses propriétés structurales. Manivel *et al.* ont étudié la photodégradation de l'acide AR88 (Acide red 88) par le dioxyde de titane imprégné par le cuivre ($0,5$ à 2 g/L), un optimum a été observé à $1,4 \text{ g/L}$ de Cu-TiO₂ [148]. Ce maximum dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle primordial. Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale du catalyseur pour laquelle toutes les particules - c'est-à-dire toute la surface exposée - sont totalement illuminées. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par perte de lumière par diffusion [149].

Tableau III.9. Constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales de dégradation du tylosine en présence de ZnO.

C_{ZnO} (g L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	$r_0 \cdot 10^3$ (mmol/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
0,00	0,035 ± 0,001	0,384 ± 0,003	19,69	0,99
0,05	0,056 ± 0,001	0,611 ± 0,002	12,38	0,95
0,10	0,117 ± 0,002	1,030 ± 0,016	5,92	0,95
0,20	0,083 ± 0,002	0,906 ± 0,011	8,35	0,97
0,30	0,070 ± 0,002	0,764 ± 0,010	9,90	0,99
0,40	0,072 ± 0,003	0,786 ± 0,013	9,63	0,97
0,50	0,071 ± 0,004	0,775 ± 0,012	9,76	0,97

Les mesures de la demande chimique en oxygène DCO ont été réalisées en parallèle avec les mesures d'absorbance U.V. dans le but de confirmer la minéralisation de 10mg/L de la tylosine en utilisant 0,05g/L de ZnO. La minéralisation totale a été confirmée et présentée sur la figure.III.26, la minéralisation a été achevée après 70min d'irradiation U.V., tandis que la quantité totale du tylosine a été dégradée en 50min. La différence entre le temps de dégradation et de minéralisation est due aux produits intermédiaires de la réaction photocatalytique.

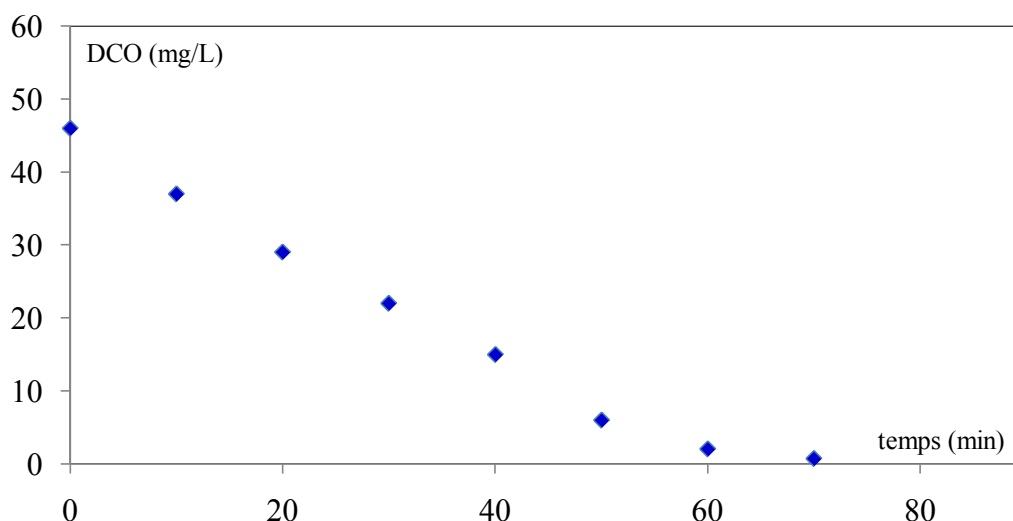


Figure III.26. Evolution de la DCO au cours de la photocatalyse de tylosine $C_{tyl}=10\text{mg/L}$, $C_{ZnO}=0.05\text{g/L}$.

L'efficacité du TiO_2 et ZnO dans la photodégradation de la tylosine a été montré en représentant sur la figure III.27 l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en catalyseur. Nous remarquons que pour des concentrations de catalyseur inférieures à 0,05g/L, la dégradation de la tylosine est meilleure avec le TiO_2 qu'avec le ZnO. Au delà de cette concentration et jusqu'à 0,2g/L en catalyseur, le ZnO présente une meilleure efficacité, avec un maximum à 0,1g/L. Pour des concentrations supérieures à 0,2g/L, la dégradation devient plus importante en utilisant le TiO_2 . En général, ZnO présente une

activité photocatalytique et des caractéristiques de semi conducteur aussi intéressantes que celle de Dégussa P25, bien que ses capacités d'adsorption soient moindres ; cependant, le TiO_2 (P25) est inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché, et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique par rapport à ZnO comme il a été montré par l'étude de Peternel *et al.* en 2007 [150].

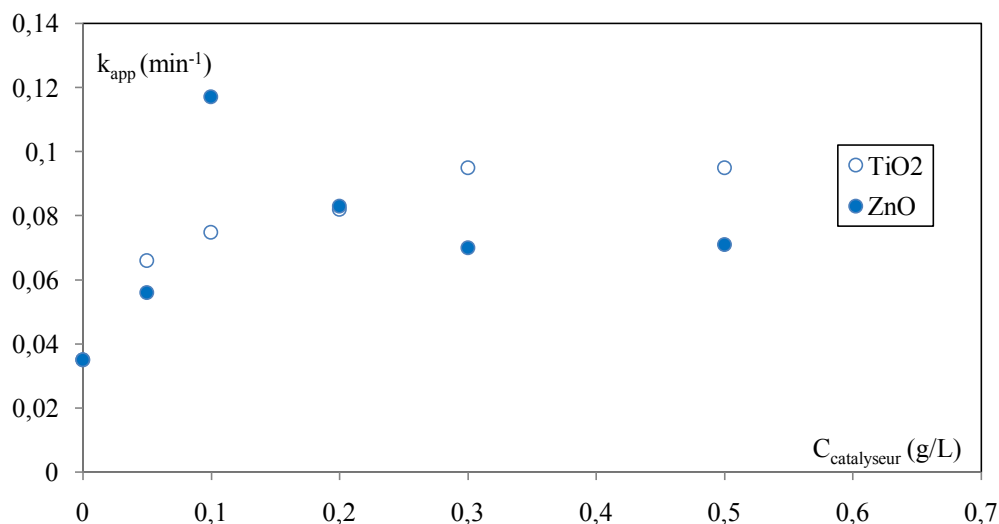


Figure III.27. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration en catalyseur, $C_{0tyl} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 3,787 \text{ mL s}^{-1}$

III.3.1.3. Effet du pH de la solution

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux polluées. Dans les systèmes de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influence le taux de dégradation. Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs initiales de pH de la solution de tylosine ajustées initialement (pH=3, 6, 9 et 12) sont illustrés dans la figure III.28.

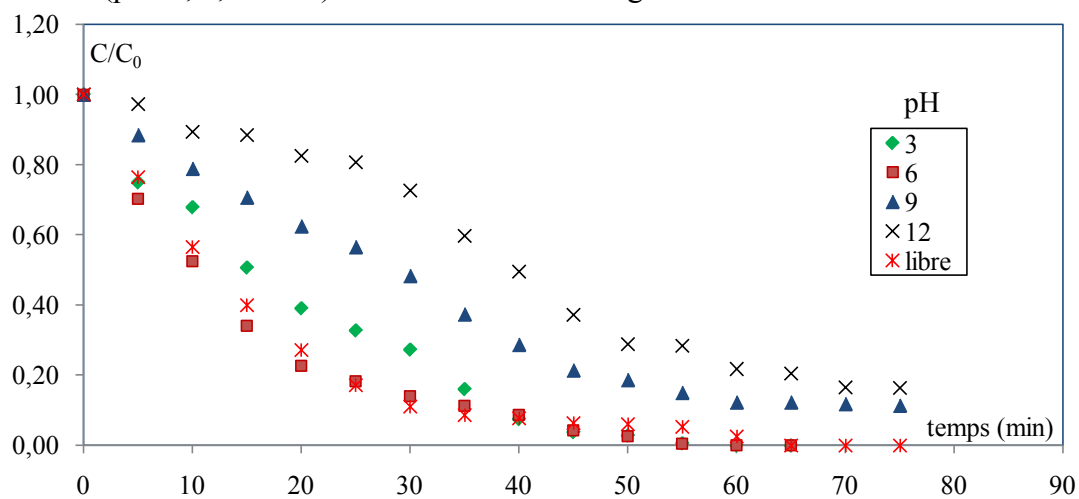


Figure III.28. Evolution temporelle de la concentration réduite en tylosine, $C_{0tyl} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,05 \text{ g/L}$, $Q = 3,787 \text{ mL/s}$

Un des paramètres les plus importants dans la photocatalyse hétérogène en présence de ZnO est le pH de la réaction car il influe sur les propriétés de charge de surface du photocatalyseur et le comportement d'adsorption du composé. Le point de charge nulle (zpc) de ZnO est de 9,3 [151], un pH plus bas de cette valeur, la surface du catalyseur est chargée positivement, mais à un pH plus élevé, elle devient chargée négativement [152].

Afin d'étudier l'effet de l'acidité sur la performance de la photocatalyse, différentes solutions de tylosine ont été traitées en maintenant les mêmes pH étudiés dans le cas de TiO₂ (pH=6, 9, 12 et pH libre) en prenant en considération la stabilité de ce catalyseur (pH>4). Un léger changement de pH, d'environ ± 0,6 unité de pH, est généralement noté à la fin des expériences. L'évolution temporelle de la concentration réduite de ce polluant est illustrée sur la figure.III.29. L'évolution du pH libre de la solution est représentée dans la figure.III.30.

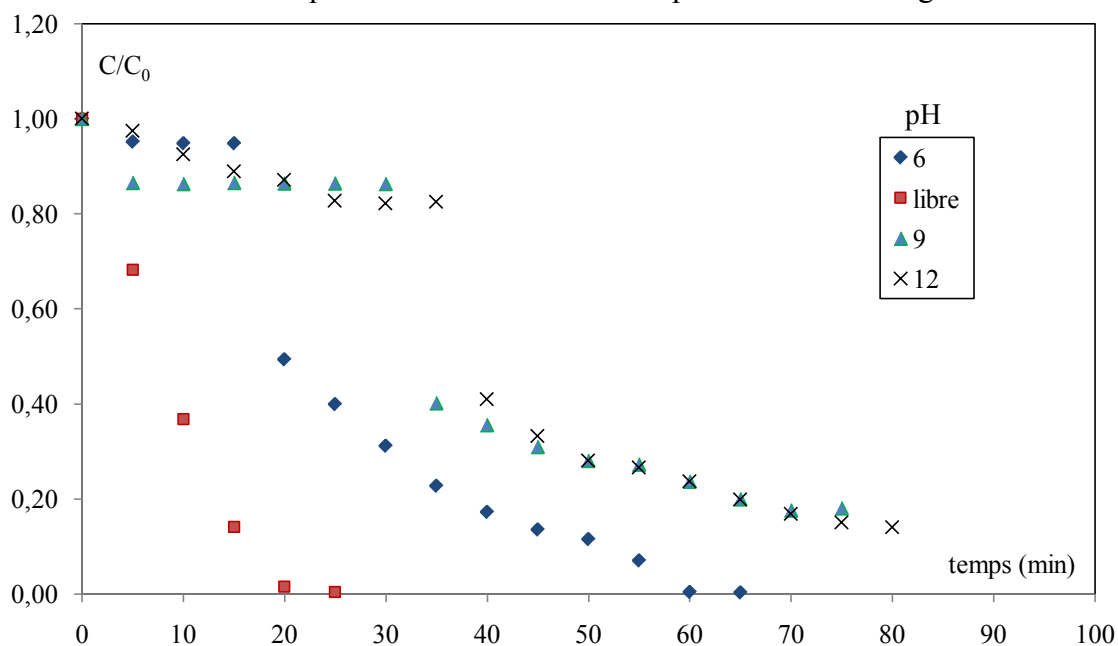


Figure III.29. Evolution temporelle de la concentration du tylosine, $C_{0tyl} = 10\text{mg L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$, $\text{ZnO}=0,1\text{g.L}^{-1}$

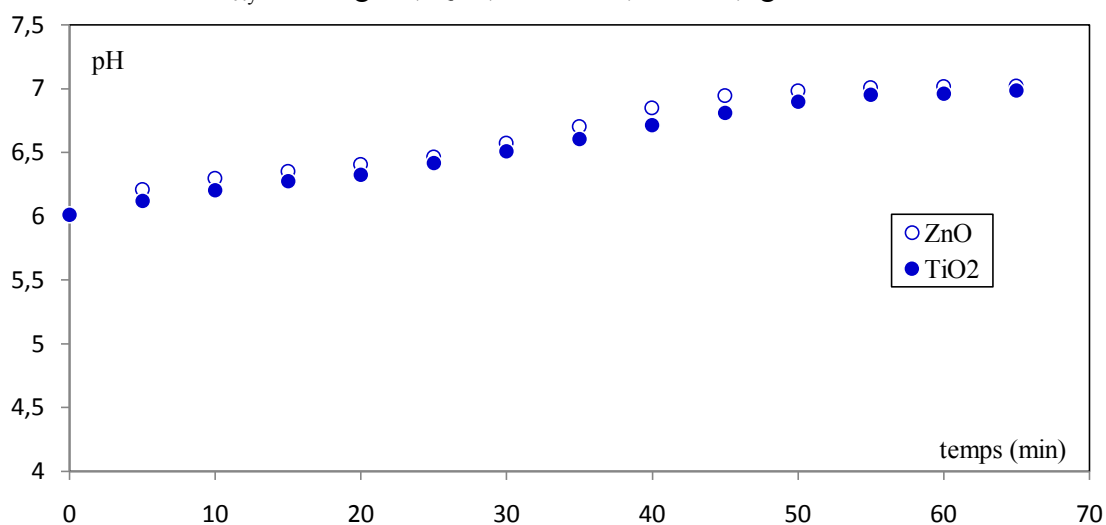


Figure III.30. Evolution temporelle du pH de la solution en présence de TiO₂ et ZnO

$C_{0tyl}=10\text{mg/L}$, $C_{\text{ZnO}}=0,1\text{g/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$

Le tableau.III.10 rassemble les résultats de vitesses initiales de réaction, les constantes de vitesse et temps de demi-réaction pour les deux catalyseurs. Dans les deux cas TiO_2 et ZnO , la photodégradation est plus importante et plus rapide aux pH libre et 6. Pour des pH basiques (9 et 12), la constante de vitesse est beaucoup plus faible. En comparant les résultats obtenus en utilisant le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, nous constatons que dans les deux cas, les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus à pH libre et pH égal à 6 et que l'élimination de la tylosine est plus importante lors de l'utilisation de ZnO comme catalyseur.

Tableau III.10. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour différents pH, cas de la tylosine.

	pH	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ ($\text{mmol/L}\cdot\text{min}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO₂	3	$0,042 \pm 0,001$	$0,458 \pm 0,011$	16,50	0,98
	6	$0,057 \pm 0,003$	$0,622 \pm 0,018$	12,16	0,99
	libre	$0,068 \pm 0,002$	$0,739 \pm 0,004$	10,24	0,99
	9	$0,024 \pm 0,002$	$0,262 \pm 0,012$	28,88	0,98
	12	$0,024 \pm 0,001$	$0,262 \pm 0,009$	28,88	0,99
ZnO	libre	$0,117 \pm 0,002$	$1,030 \pm 0,016$	5,92	0,95
	6	$0,042 \pm 0,001$	$0,393 \pm 0,002$	16,52	0,98
	9	$0,024 \pm 0,001$	$0,218 \pm 0,001$	28,88	0,99
	12	$0,024 \pm 0,002$	$0,101 \pm 0,002$	28,88	0,99

III.3.1.4. Influence de la concentration initiale en Tylosine

Le but de ces expériences est de déterminer l'influence de la concentration initiale de tylosine sur l'efficacité du procédé photocatalytique en utilisant le ZnO et TiO_2 . Par conséquent, les essais ont été effectués pour différentes concentrations initiales allant de 5 à $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'oxydation photocatalytique de tylosine a été évaluée en maintenant un débit égal à $3,787\text{mL/s}$.

Les résultats obtenus en présence du dioxyde de titane comme catalyseur sont illustrés sur la figure.III.31. Les courbes montrent que la photodégradation de la tylosine est particulièrement rapide lorsque la concentration de polluants diminue. Le taux de dégradation est supérieur à 97% pour les différentes concentrations initiales avec une cinétique du pseudo premier ordre. Les résultats sont regroupés dans le tableau.III.11. Ainsi, pour la décomposition de 5mg/L de ce polluant, la constante de vitesse est quatre fois plus inférieure à celle obtenue pour 30mg/L . Des auteurs ont signalé un comportement similaire dans la dégradation de la pentoxifylline [153].

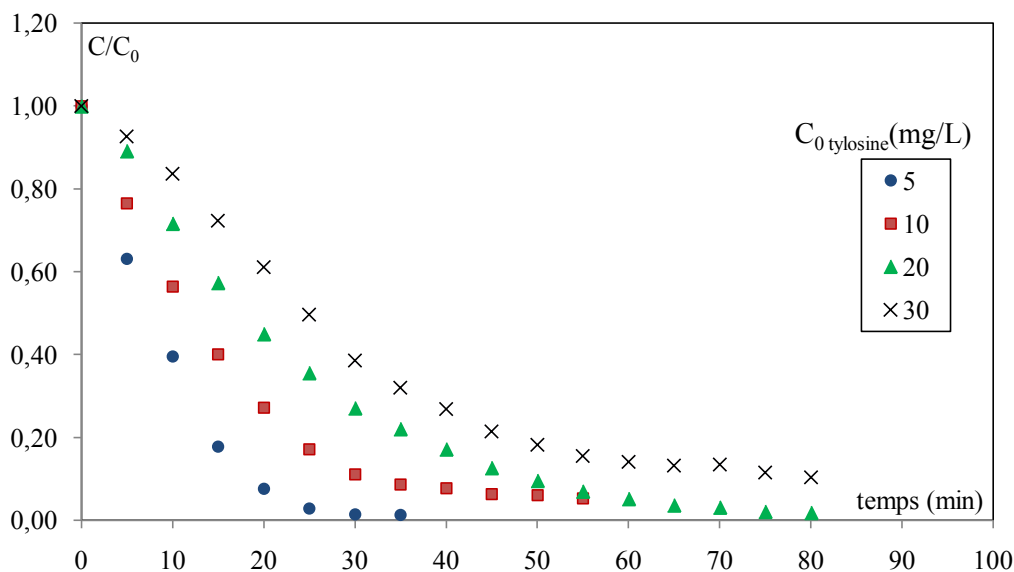


Figure III.31. Evolution temporelle de la concentration réduite de tylosine pour différentes concentrations initiales, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,05\text{g/L}$

Une étude a été effectuée dans les mêmes conditions de la dégradation avec TiO_2 mais en présence de ZnO . L'évolution temporelle de la concentration réduite de la solution aqueuse de tylosine est illustrée sur la figure.III.32. La tylosine a été dégradée de manière significative avec une cinétique de dégradation du pseudo premier ordre. Les résultats sont regroupés dans le tableau.III.11 et montrent que l'efficacité de l'élimination de la tylosine diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de ce polluant.

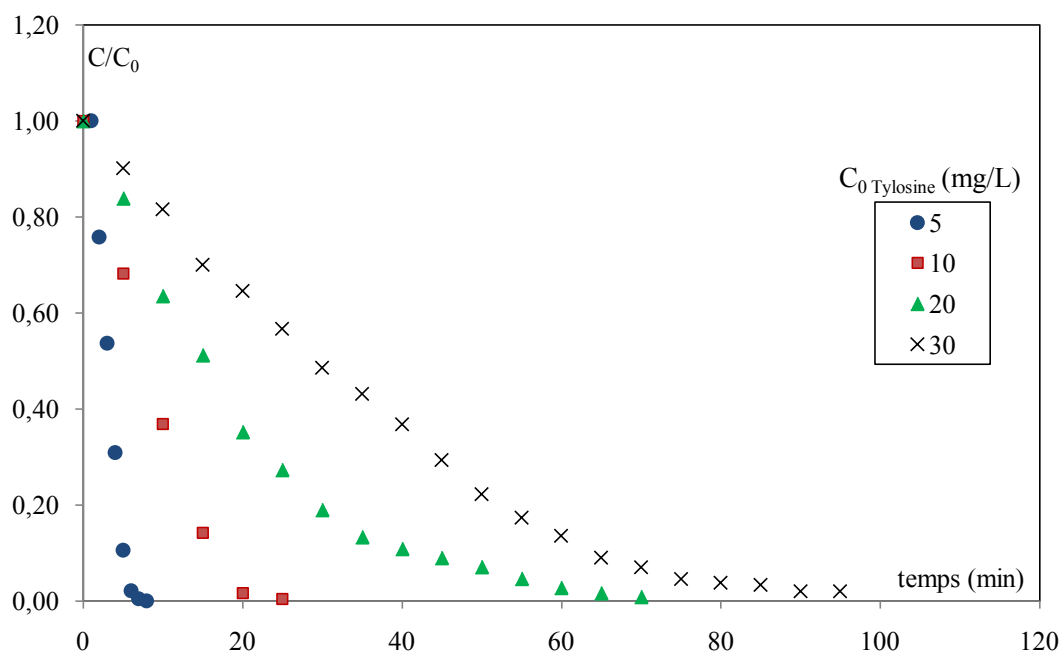


Figure III.32. Evolution temporelle de la concentration de tylosine, $\text{ZnO}=0,1\text{g.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre

Tableau III.11. Constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales pour différentes concentrations initiales en tylosine.

	$C_{0Tylosine}$	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ ($\text{mmol/L}\cdot\text{min}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO₂	5	$0,135 \pm 0,001$	$0,734 \pm 0,002$	5,15	0,98
	10	$0,068 \pm 0,002$	$0,739 \pm 0,004$	10,24	0,99
	20	$0,049 \pm 0,002$	$1,061 \pm 0,027$	14,26	0,99
	30	$0,032 \pm 0,005$	$1,061 \pm 0,012$	21,39	0,99
ZnO	5	$0,261 \pm 0,003$	$1,349 \pm 0,0062$	2,65	0,99
	10	$0,117 \pm 0,002$	$1,030 \pm 0,016$	5,92	0,95
	20	$0,055 \pm 0,002$	$0,030 \pm 0,0010$	12,60	0,98
	30	$0,023 \pm 0,000$	$0,0024 \pm 0,0001$	30,13	0,99

La figure III.33 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en tylosine. Nous remarquons que pour des concentrations initiales en tylosine inférieures à 20mg/L, la constante de vitesse de la dégradation de tylosine est meilleure avec le ZnO qu'avec le TiO₂. Au delà de cette concentration, la constante de vitesse est la même pour les deux catalyseurs. Plusieurs explications peuvent être envisagées pour justifier la diminution de la constante de vitesse en augmentant la concentration du polluant. Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h^+ et/ou de radicaux OH° à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par la tylosine [154]. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative d'U.V. par les molécules de polluant plutôt que par la surface du TiO₂ ou de ZnO, réduise l'efficacité de la réaction photocatalytique. Ainsi, lorsque la concentration initiale en polluant augmente, la surface du catalyseur nécessaire pour la décomposition augmente également ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Laoufi et *al.* [155] lors de la dégradation du phénol et Pramauro et *al.* pour la dégradation du monuron [156].

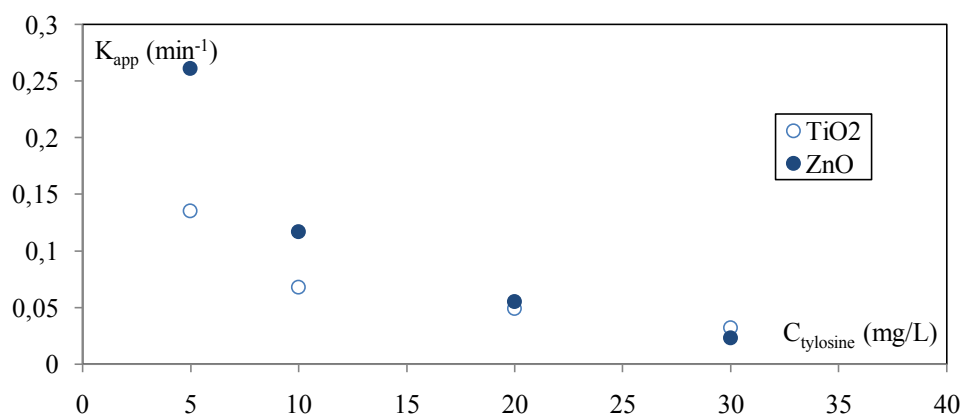


Figure III.33. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration initiale en tylosine, $C_{ZnO}=0,1\text{g/L}$, $C_{TiO_2}=0,05\text{g/L}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$

III.3.1.5. Influence du mélange de catalyseurs

Afin d'évaluer l'effet de la proportion ZnO/TiO₂ sur l'élimination photocatalytique de la tylosine, les proportions de masse de ZnO et de TiO₂ ont été variées de :

- ◆ 0/0,1 à 0,1/0, la somme des quantités de ces deux catalyseurs est la même et égale à 0,1 g/L.
- ◆ 0/0,05 à 0,05/0, la somme des quantités de ces deux catalyseurs est la même et égale à 0,05 g/L.

La Figure III.34 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite du tylosine. Nous remarquons que l'activité photocatalytique pour l'élimination de la tylosine diminue avec l'augmentation de la quantité de ZnO. L'ajout de ZnO conduit à la baisse de l'activité catalytique du TiO₂, nous remarquons aussi que le début de dégradation de la tylosine est retardé par la présence de ZnO ; plus la quantité de ZnO augmente, plus la réaction est retardée. D'autre part, nous avons constaté que la dégradation de la tylosine en utilisant le TiO₂ et ZnO séparément dans la solution a donné de meilleurs résultats de dégradation que lorsque ils sont utilisés en mélange dans la même solution ce qui est en accord avec les travaux de [157]. L'activité catalytique est meilleure pour un rapport massique de ZnO et TiO₂ égal à 0,025/0,075. L'explication de ce phénomène est que les radicaux OH[°] produits par le TiO₂ sont plus élevés que ceux produits par ZnO (Tian *et al.*, 2009).

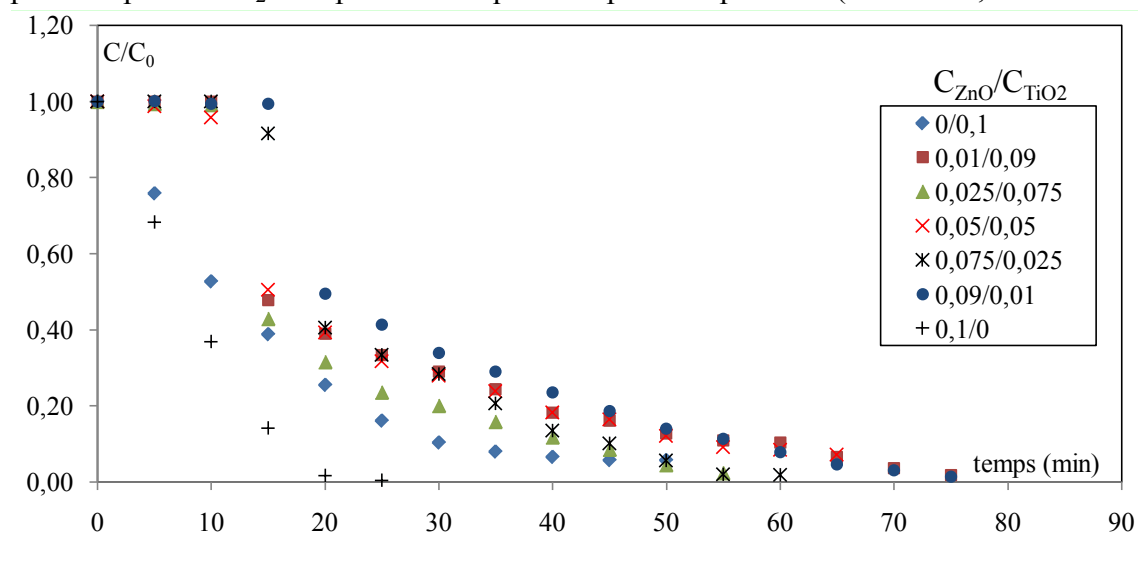


Figure III.34. Influence du mélange des catalyseurs sur la dégradation du tylosine, $C_{TyI} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Q=3,787 \text{ mL s}^{-1}$

L'étude de l'effet de la présence de deux semi-conducteurs sur la dégradation du tylosine a été également considérée avec 0,05 g/L comme une quantité totale du mélange de catalyseurs. Nous avons réalisé les expériences en maintenant les mêmes conditions opératoires à savoir:

- ◆ débit de recirculation de la solution: $3,787 \text{ mL s}^{-1}$;
- ◆ concentration initiale en tylosine: 10 mg/L ;
- ◆ puissance de la lampe: 24 W ;

- ◆ pH libre;
- ◆ volume de la solution : 1L.

La Figure III.35 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite du tylosine pour les différents rapports en catalyseurs utilisés. Une meilleure dégradation est obtenue avec des quantités de ZnO et TiO₂ égales à (0,05/0,05). Nous constatons que les autres courbes sont très proches les unes des autres, ce qui représente une légère différence de la vitesse de dégradation. Les constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales sont donnés dans le tableau.III.12. Nous constatons que la plus grande constante de vitesse (0,043min⁻¹) est obtenue pour le rapport 0,25/0,25.

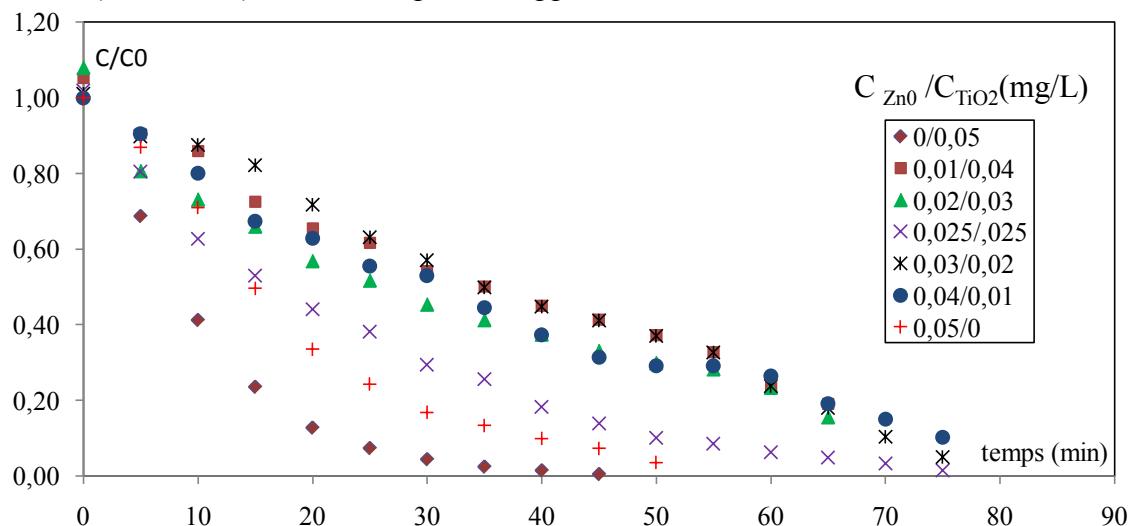


Figure III.35. Effet du rapport en catalyseurs sur la dégradation du tylosine, $C_{Tyl} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$

Tableau III.12. Constantes cinétiques, temps de demi-réaction et les vitesses initiales pour différents rapports C_{ZnO} / C_{TiO2}

	C_{ZnO} / C_{TiO2}	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$r_0 \text{ } 10^3 \text{ (mmol/L.min)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
$C_{ZnO+TiO2} = 0,05$	0,00/0,05	$0,068 \pm 0,002$	$0,739 \pm 0,004$	10,24	0,99
	0,01/0,04	$0,020 \pm 0,002$	$0,218 \pm 0,003$	34,66	0,98
	0,02/0,03	$0,023 \pm 0,003$	$0,251 \pm 0,007$	30,14	0,99
	0,025/0,025	$0,043 \pm 0,005$	$0,469 \pm 0,011$	16,11	0,99
	0,03/0,02	$0,019 \pm 0,005$	$0,207 \pm 0,009$	36,48	0,98
	0,04/0,01	$0,023 \pm 0,003$	$0,251 \pm 0,001$	30,14	0,98
	0,05/0,00	$0,056 \pm 0,001$	$0,611 \pm 0,002$	12,38	0,95
$C_{ZnO+TiO2} = 0,1$	0,00/0,10	$0,075 \pm 0,004$	$0,816 \pm 0,003$	9,27	0,99
	0,01/0,09	$0,041 \pm 0,001$	$0,450 \pm 0,003$	16,90	0,99
	0,025/0,075	$0,055 \pm 0,004$	$0,601 \pm 0,002$	12,60	0,99
	0,05/0,05	$0,042 \pm 0,003$	$0,462 \pm 0,008$	16,50	0,99
	0,075/0,025	$0,040 \pm 0,001$	$0,443 \pm 0,005$	17,33	0,98
	0,09/0,01	$0,037 \pm 0,002$	$0,401 \pm 0,003$	18,73	0,99
	0,10/0,00	$0,117 \pm 0,002$	$1,029 \pm 0,016$	5,92	0,95

La dégradation des eaux polluées par la tylosine a été effectuée en premier, par un procédé photocatalytique hétérogène, en présence de TiO₂ comme catalyseur et le

rayonnement U.V. artificielle. Le traitement a été affecté par de nombreux facteurs tels que le débit de la solution, la concentration du polluant et de la concentration du catalyseur. Les meilleurs résultats ont été obtenus à un débit de 3,787mL/s; une concentration en catalyseur de 0,05g/L était suffisante pour avoir une dégradation totale de tylosine en moins de 60 minutes. La constante de vitesse d'élimination du tylosine a augmenté plus rapidement lors de l'abaissement de la concentration initiale en polluant. Les constantes de vitesse obtenues varient entre $0,135\text{min}^{-1}$ pour 5mg/L et $0,032\text{min}^{-1}$ pour 30mg/L en concentration initiale. La cinétique de réaction suit une loi apparente du pseudo premier ordre de la réaction et a été modélisée par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Ces résultats confirment que le traitement pourrait être d'intérêt en tant que méthode de traitement des eaux usées contenant de la tylosine ou d'autres composés pharmaceutiques récalcitrants.

La dégradation de la tylosine a été étudiée par la suite, en utilisant comme photocatalyseur l'oxyde de zinc sous irradiation U.V.. L'étude de l'effet de divers paramètres tels que la concentration initiale en polluant, la quantité de catalyseur, le pH de la solution et l'effet du mélange de ZnO et TiO₂ ont été étudiés. Les résultats ont montré que l'efficacité catalytique dépend de la concentration initiale du polluant. L'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de tylosine. La dégradation a été décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre. De même que pour le TiO₂, l'efficacité de la dégradation accrue avec l'augmentation de la charge de catalyseur. La tylosine a été rapidement détruite au bout de 25 minutes en utilisant 0,1 g.L⁻¹ du catalyseur, ce qui a donné un taux d'élimination qui est de 99%. La plus forte activité photocatalytique peut être obtenue à un pH libre de la solution. Un mélange de TiO₂ et ZnO retarde la cinétique de dégradation du tylosine. Les rapports de concentration en catalyseurs $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$ égaux à 0,025/0,025 et 0,025/0,075 ont donné la meilleure vitesse initiale de dégradation.

III.3.2. Photodégradation de la Spiramycine

La cinétique de photodégradation des polluants organiques change d'un produit à un autre suivant leurs propriétés physicochimiques ainsi que les conditions opérationnelles à utilisées. Cette partie du travail consiste à étudier la cinétique de photodégradation d'un deuxième polluant qui est la spiramycine, un antibiotique de type macrolide couramment utilisé en Algérie. De même que pour la photodégradation de la tylosine, différents paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales pour la dégradation de spiramycine en présence d'un semi-conducteur et la lumière ultraviolette. Deux catalyseurs ont été utilisés dans la présente étude : le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO).

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la dégradation de la spiramycine en utilisant le dioxyde de titane TiO₂ et l'oxyde de zinc ZnO comme catalyseurs est une étape importante pour l'optimisation du système.

III. 3.2.1. Influence de la quantité du catalyseur utilisée

La présente étude est consacrée à l'analyse de l'effet de la quantité de catalyseur utilisée (TiO_2 et ZnO) sur la cinétique de la photodégradation de la spiramycine. Nous avons entamé en premier lieu une photodégradation de la spiramycine par le dioxyde de titane. Des expériences ont été effectuées en utilisant des quantités de TiO_2 allant de 0,05 à 0,2g/L. L'évolution du spectre U.V. de la spiramycine au cours de la photodégradation est représentée sur la figure III.36.

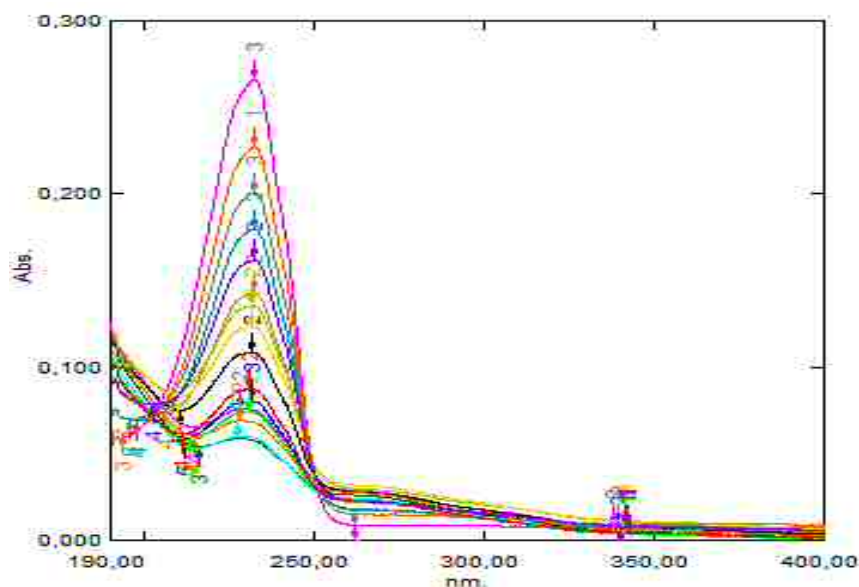


Figure III.36. Evolution des spectres de spiramycine au cours de la photodégradation.

La figure III.37 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine pour une concentration initiale en spiramycine égale à 10mg/L, les essais sont effectués en maintenant un pH libre et un débit de 3,787mL/s.

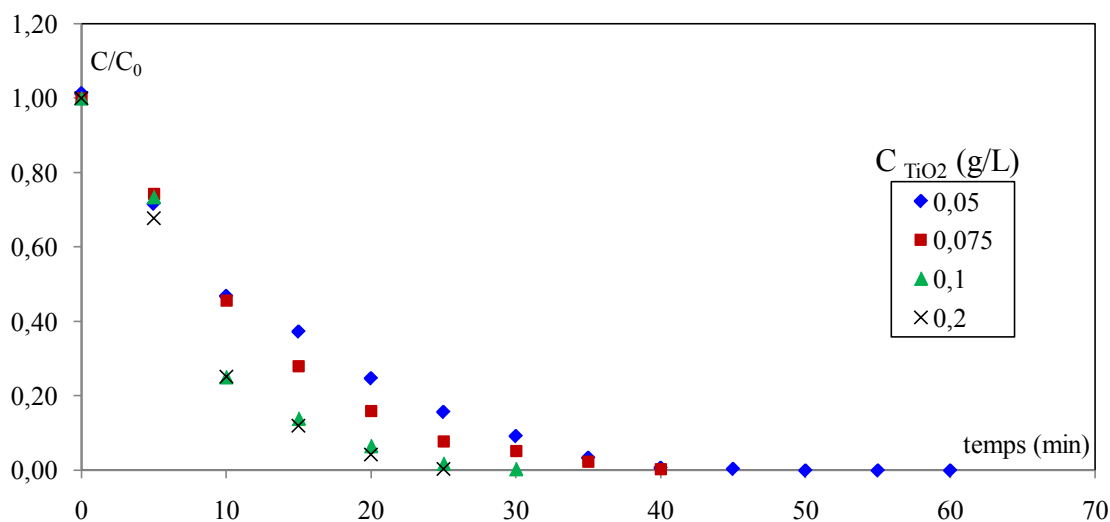


Figure III.37. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine pour différentes concentration de TiO_2 , $C_{\text{Spi}} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 3,787 \text{ mL/s}$

Il ressort de ces résultats que les taux de dégradation de la spiramycine par TiO_2 à différentes concentrations sont très élevés et peuvent atteindre la valeur de 100 %, c'est le cas des concentrations importantes en catalyseur (0,1 et 0,2g/L). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [21,158] qui ont montré que l'augmentation des doses de TiO_2 lors du procédé photocatalytique engendre l'augmentation du taux d'abattement des polluants organiques, et qu'une importante quantité de la phase active (TiO_2) peut piéger plus de radicaux hydroxyles et donc augmenter le taux d'élimination des polluants. Notons qu'une grande quantité de catalyseur inhibe la pénétration de la lumière U.V. d'où l'existence d'une quantité de catalyseur optimale à utiliser. Dans tous les cas, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la concentration de spiramycine avec une allure exponentielle laissant prédire une cinétique du pseudo premier ordre.

D'autre part, l'influence de la concentration en ZnO sur la photodégradation de la spiramycine a été étudiée dans le même intervalle des concentrations en catalyseur (0,05 à 0,5g.L⁻¹), la concentration initiale en spiramycine est de 10mg/L. Les essais sont effectués à pH libre et à un débit de 3,787mL/s. L'effet de la concentration de ZnO utilisée sur la dégradation photocatalytique de la spiramycine est représenté sur la figure III.38. De même qu'avec l'utilisation de TiO_2 , nous remarquons que la dégradation dépend de la concentration du catalyseur en solution. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une quantité de 0,5 g/L. Une élimination de 98% est enregistrée au bout de 25 minutes.

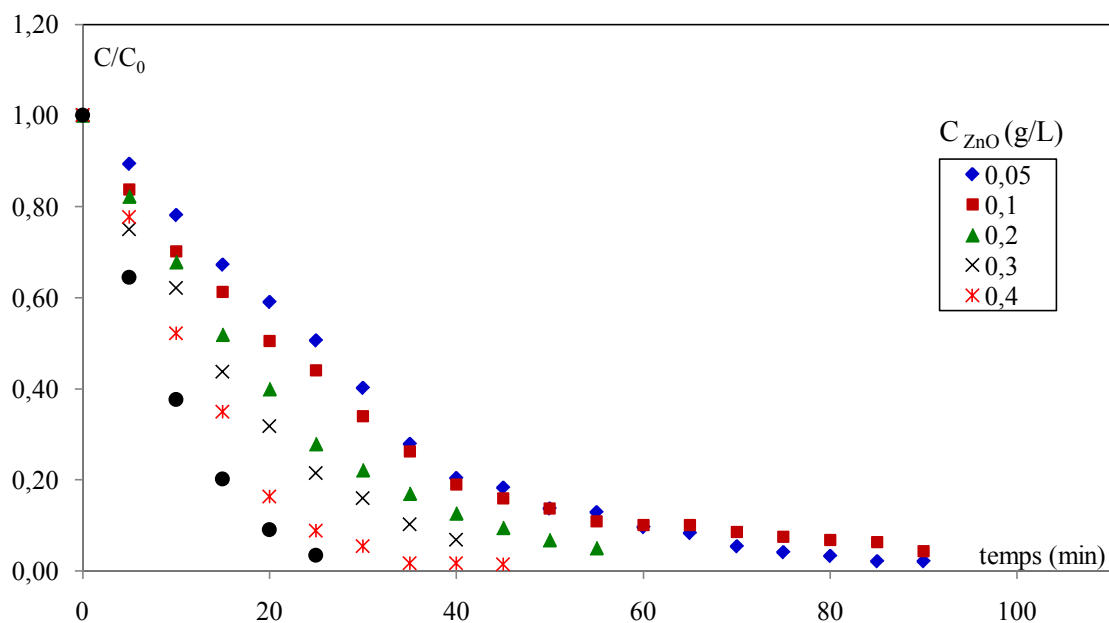


Figure III.38. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine,

$$C_{0\text{Spi}} = 10 \text{ mg/L}, Q = 3,787 \text{ mL/s}, \text{pH libre.}$$

Les droites de la figure III.39 illustrent le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour les différentes quantités de ZnO utilisées. L'allure exponentielle des courbes indique que la photo-transformation de la spiramycine suit également une cinétique apparente du pseudo premier ordre.

Les constantes cinétiques de vitesse de dégradation (k_{app}) ainsi que les vitesses initiales sont regroupées dans le tableau III.13. Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la constante de vitesse de dégradation augmente avec la quantité de catalyseur utilisée de TiO_2 . Ces résultats sont en accord avec l'étude effectuée par Zhang *et al.* sur l'influence de la concentration du catalyseur (TiO_2) sur la cinétique de dégradation de l'estrone et 17 β -estradiol[159].

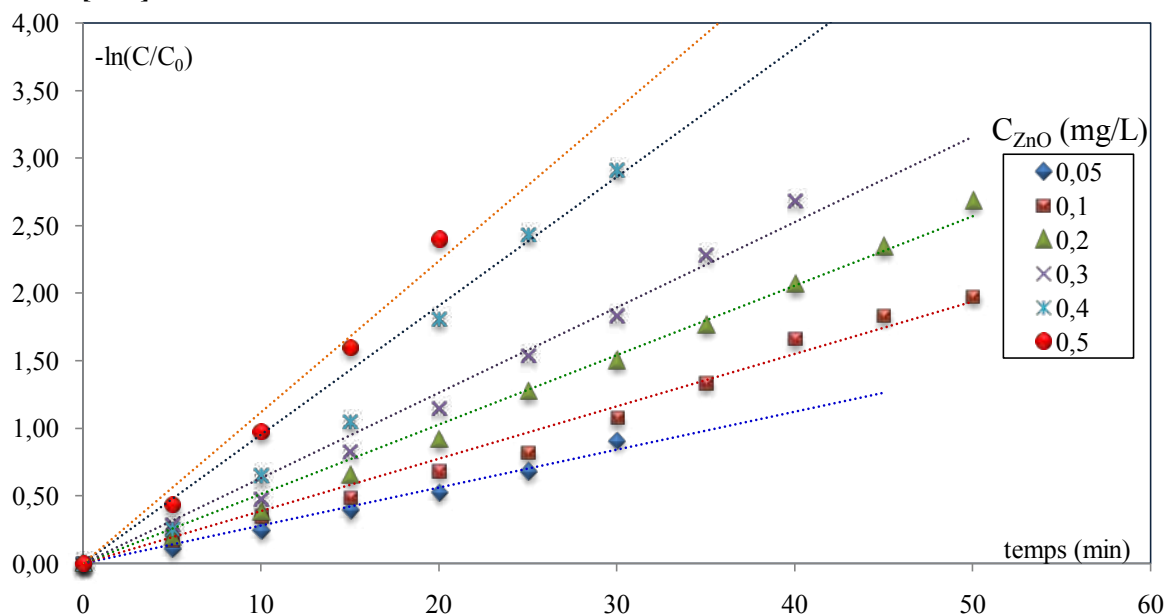


Figure III.39. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations de ZnO, $C_{0Spi} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 3,787 \text{ mL/s}$.

Tableau III.13. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation du spiramycine pour différentes concentration ZnO et de TiO_2 .

	$C_{catalyseur} \text{ (g/L)}$	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$r_0 \cdot 10^3 \text{ (mmol/L.min)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
TiO_2	0	$0,018 \pm 0,002$	$0,209 \pm 0,003$	38,50	0,99
	0,05	$0,078 \pm 0,003$	$0,908 \pm 0,005$	8,88	0,99
	0,075	$0,099 \pm 0,002$	$1,150 \pm 0,003$	7,01	0,98
	0,10	$0,144 \pm 0,003$	$1,676 \pm 0,007$	4,81	0,96
	0,20	$0,147 \pm 0,005$	$1,711 \pm 0,005$	4,71	0,97
ZnO	0	$0,018 \pm 0,002$	$0,209 \pm 0,003$	38,50	0,99
	0,05	$0,028 \pm 0,004$	$0,356 \pm 0,003$	24,75	0,98
	0,10	$0,038 \pm 0,002$	$0,442 \pm 0,002$	18,24	0,98
	0,20	$0,051 \pm 0,005$	$0,593 \pm 0,002$	13,59	0,99
	0,30	$0,063 \pm 0,006$	$0,733 \pm 0,004$	11,00	0,99
	0,40	$0,095 \pm 0,004$	$1,106 \pm 0,005$	7,29	0,98
	0,50	$0,112 \pm 0,003$	$1,303 \pm 0,005$	6,19	0,98

La figure III.40 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction la concentration en catalyseur. Les constantes de vitesse de dégradation de la spiramycine en présence de TiO_2 augmentent jusqu'à une concentration de 1g/L en catalyseur pour se

stabiliser au-delà de celle ci. D'autre part, nous remarquons, dans le cas du (ZnO), une évolution linéaire qui se traduit par l'équation :

$$k_{app} = 0,184C_{ZnO} + 0,017$$

Avec

C_{ZnO} , la quantité de ZnO utilisée en mg/L ;

K_{app} , la constante apparente de vitesse en min^{-1} .

De même, nous constatons que le dioxyde de titane (TiO_2) est plus efficace que le dioxyde de titane (TiO_2) pour la photodégradation de la spiramycine.

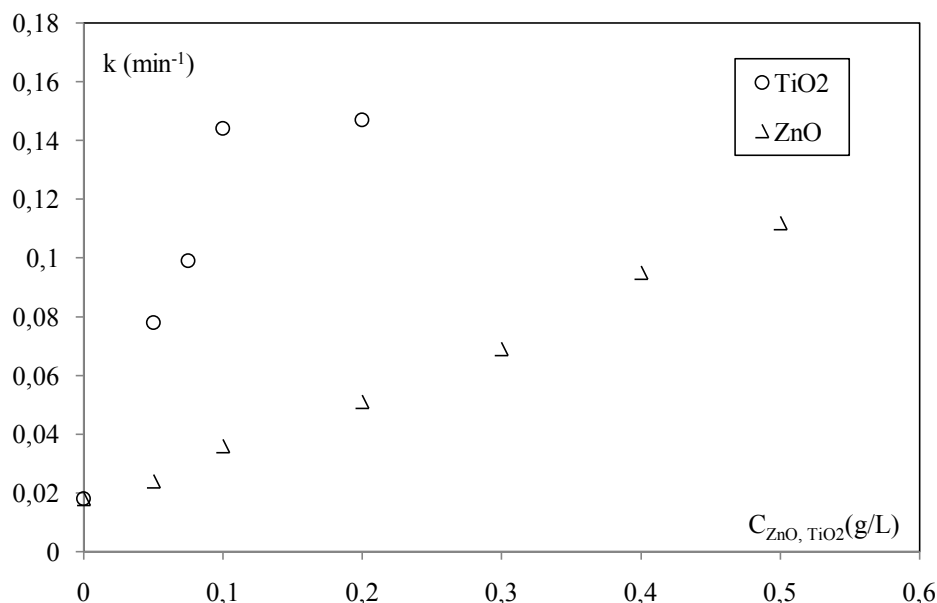


Figure III.40. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration en catalyseur, $C_{0Spi}=10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{mL s}^{-1}$

L'objectif de cette étude est de trouver les meilleures conditions pour l'application du procédé de dégradation des polluants pharmaceutiques en minimisant le coût de cette opération. Il est intéressant d'utiliser une quantité de catalyseur la plus faible possible qui donne un taux de dégradation important. Dans ce cas, nous choisissons une quantité de 0,05g/L de TiO_2 et de ZnO afin de minimiser le coût de traitement.

III.3.2.2. Effet du pH de la solution

Pour ces expériences, nous avons choisi cinq valeurs de pH: 3, 6, Libre, 9 et 12. Nous avons fixé la concentration de spiramycine à 10mg.L^{-1} . L'étude cinétique de la photodégradation de spiramycine à différentes pH a été réalisée en utilisant des solutions de HCl et KOH pour fixer les différents pH étudiés. Les courbes de la figure III.41, représentant les cinétiques de disparition de la spiramycine révèlent que l'élimination du polluant est plus lente pour des pH basiques alors que les meilleurs taux d'élimination sont obtenus à des pH libre, 6 et 3. La meilleure dégradation est obtenue avec un pH libre ce qui est rentable de point de vue économique en évitant l'utilisation des acides ou bases lors du traitement.

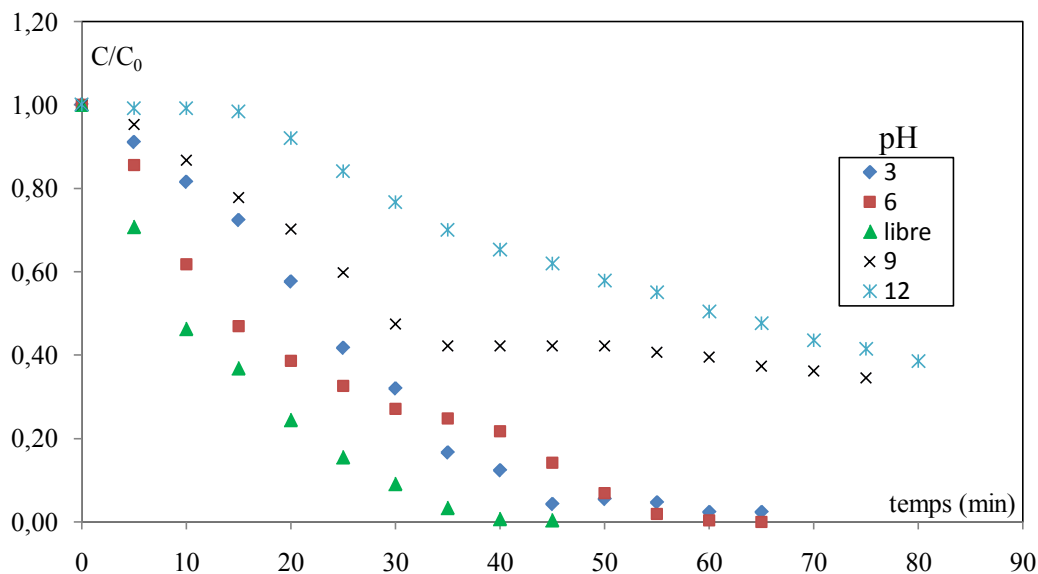


Figure III.41. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine
 $C_{0Spi} = 10\text{mg/L}$, $C_{TiO_2} = 0,05\text{g/L}$, $Q = 3,787\text{mL/s}$.

L'effet du pH en présence de ZnO comme catalyseur a été étudié en utilisant des pH de 6 à 12. Les pH acides n'ont été pas étudiés pour des raisons de stabilité de ZnO. Les résultats obtenus à partir des expériences de dégradation photocatalytique de la spiramycine pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans la figure III.42. Il semble d'après ces résultats que la photodégradation est plus importante aux pH libre et 6. La dégradation est plus importante pour un pH libre.

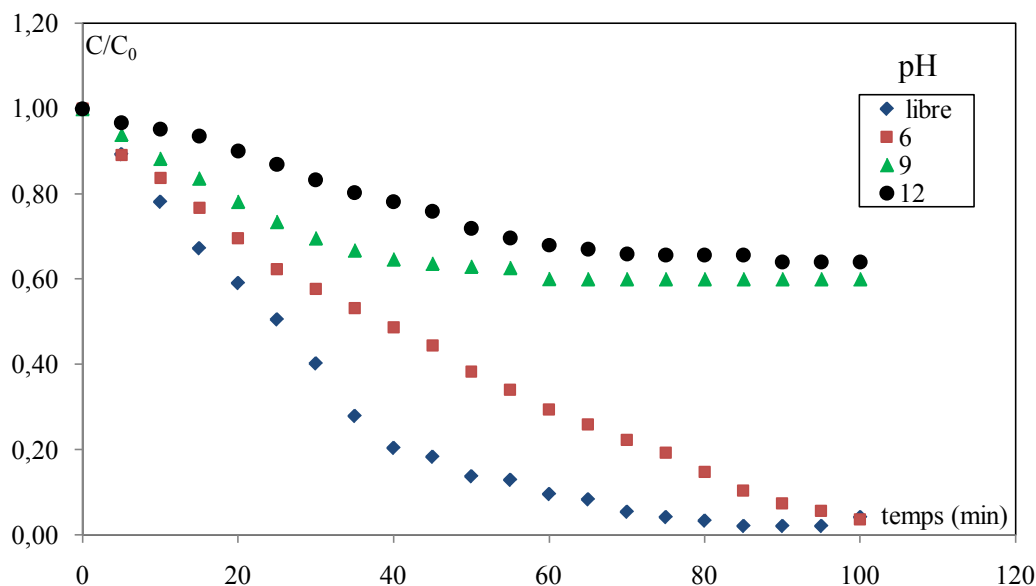


Figure III.42. Evolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine,
 $C_{0Spi} = 10\text{mg/L}$, $C_{ZnO} = 0,05\text{g/L}$, $Q = 3,787\text{mL/s}$.

Le tableau III.14 regroupe les constantes de vitesse de la photodégradation de spiramycine pour différents pH. D'après ces résultats, les constantes de dégradation augmentent avec le pH jusqu'au pH libre. Pour des valeurs de pH supérieures ($>$ pH libre), la

constante de vitesse est indépendante du pH dans le cas de l'oxyde de titane. Ceci pourrait être expliqué probablement par le fait que, les coefficients d'absorption molaires de la molécule sont légèrement plus élevés à un pH inférieur au pH libre. Cependant, dans les deux cas, nous observons un extremum au pH libre. Un comportement semblable a été rapporté par Osajima *et al.* en 2008 pour la dégradation de l'imazapyr [160].

Tableau III.14. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de la réaction dégradation du spiramycine à différents pH

	pH	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ ($\text{mmol/L}\cdot\text{min}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO ₂	3	0,042± 0,003	0,404± 0,013	16,50	0,98
	6	0,053± 0,001	0,578± 0,022	13,08	0,99
	libre	0,078 ± 0,003	0,908 ± 0,005	8,88	0,99
	9	0,024± 0,001	0,205± 0,009	28,88	0,99
	12	0,024± 0,003	0,163± 0,011	28,88	0,99
ZnO	6	0,019± 0,002	0,254± 0,018	36,48	0,99
	libre	0,028± 0,004	0,356 ± 0,003	24,75	0,98
	9	0,011± 0,002	0,132± 0,009	63,01	0,99
	12	0,006± 0,001	0,066± 0,005	115,52	0,99

III.3.2.3. Influence de la concentration initiale en spiramycine

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de réaction photocatalytique de la spiramycine a été réalisée à pH libre en utilisant le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Nous avons procédé à l'oxydation de ce polluant en utilisant différentes concentrations initiales allant de 5 à 10 mg/L et en maintenant un débit de recirculation de la solution : 3,787mL/s et une puissance de la lampe : 24W avec une quantité de catalyseur (TiO₂ ou ZnO) égale à 0,05g/L.

Les Figures III.43 et 44 représentent les courbes de dégradation temporelle de spiramycine. La photodégradation de la spiramycine peut être décrite par une loi cinétique apparente du pseudo d'ordre 1. Plus la concentration initiale de la spiramycine est importante, plus le temps nécessaire à sa dégradation est élevé. Une augmentation de la concentration en polluant fait diminuer la vitesse de dégradation de celle-ci. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux fortes concentrations en spiramycine, une partie des photons libérés par les radiations lumineuses pourrait être interceptée par les molécules de spiramycine avant d'atteindre la surface du catalyseur, il est évident que du fait de la diminution du nombre de photons absorbé par le catalyseur, la quantité éliminée en spiramycine diminue également. Des résultats similaires ont été obtenus pour la décomposition de l'isoproturon par Mangalampalli *et al.*, (2008) [161] lors de l'étude de la photocatalyse. Il est également probable qu'avec l'augmentation de la concentration en spiramycine, les quantités d'oxygène et de radicaux HO[•] dans la solution ne sont pas suffisantes pour l'oxydation du polluant. De plus, le dioxygène est fortement chimisorbé en raison de sa forte affinité électronique (0,43eV pour O₂) par suite du grand nombre d'électrons libres existant dans le catalyseur (recombinaison trous/électron) [162].

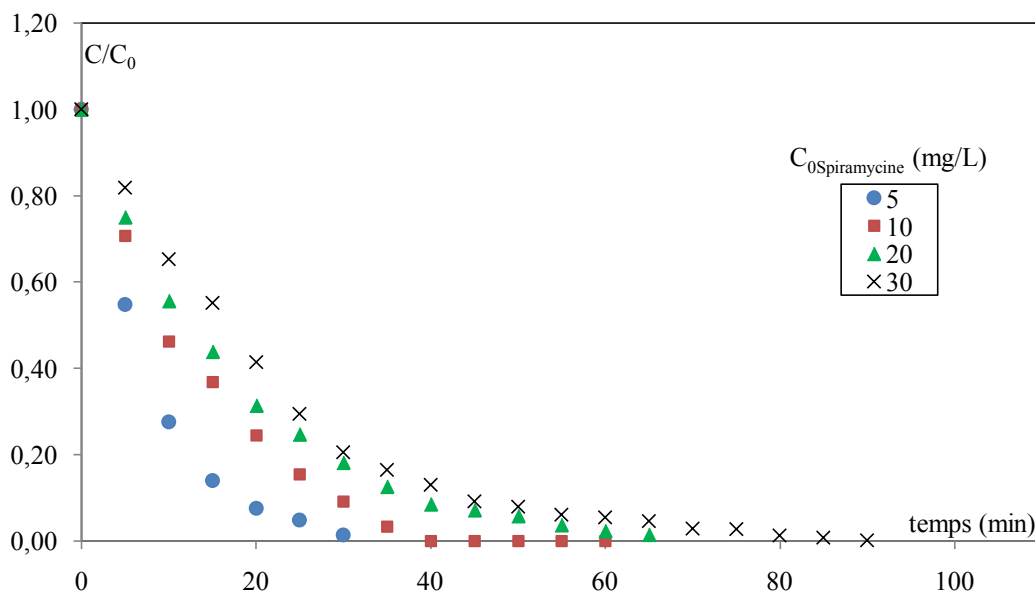


Figure III.43. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{TiO_2} = 0,05\text{g/L}$, pH libre.

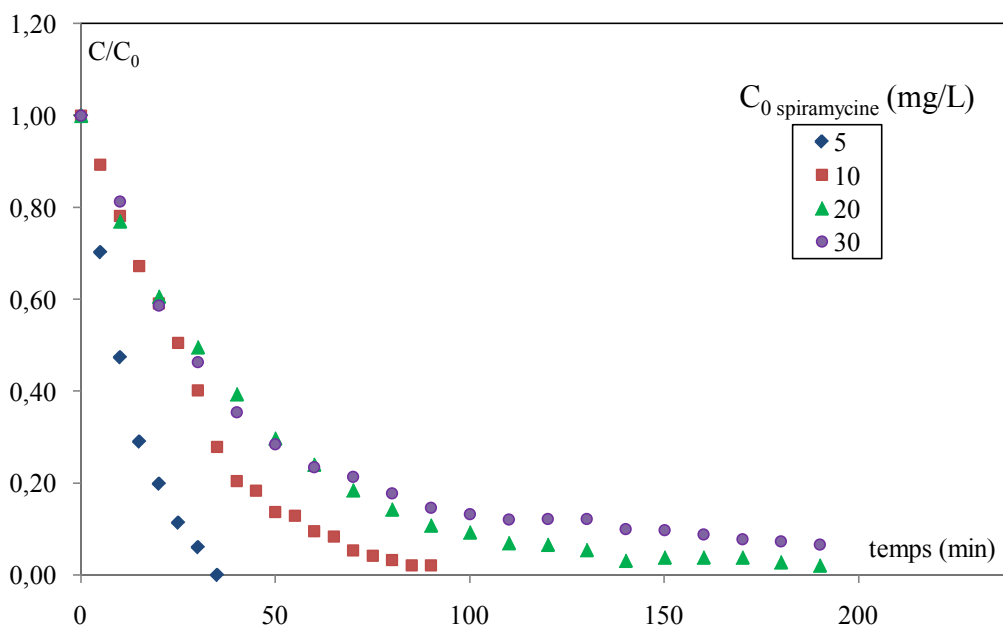


Figure III.44. Evolution temporelle de la concentration réduite de spiramycine, $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{ZnO} = 0,05\text{g/L}$, pH libre.

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse et du temps de demi-réaction ont été déterminées à partir du tracé de l'évolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour les différentes concentrations initiales en spiramycine (Annexe 7) et sont regroupées dans le tableau.III.15.

Tableau III.15. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour différentes concentrations de spiramycine.

	C_{0Spi} (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ (mmol/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO₂	5	$0,132 \pm 0,003$	$0,770 \pm 0,005$	5,25	0,98
	10	$0,078 \pm 0,003$	$0,908 \pm 0,005$	8,88	0,99
	20	$0,060 \pm 0,002$	$0,140 \pm 0,019$	11,55	0,99
	30	$0,049 \pm 0,001$	$0,171 \pm 0,021$	14,14	0,99
ZnO	5	$0,080 \pm 0,003$	$0,465 \pm 0,012$	8,60	0,99
	10	$0,028 \pm 0,004$	$0,356 \pm 0,003$	24,75	0,98
	20	$0,024 \pm 0,004$	$0,559 \pm 0,007$	28,88	0,98
	30	$0,023 \pm 0,002$	$0,803 \pm 0,002$	30,14	0,99

La figure III.45 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration initiale en spiramycine en utilisant le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc.

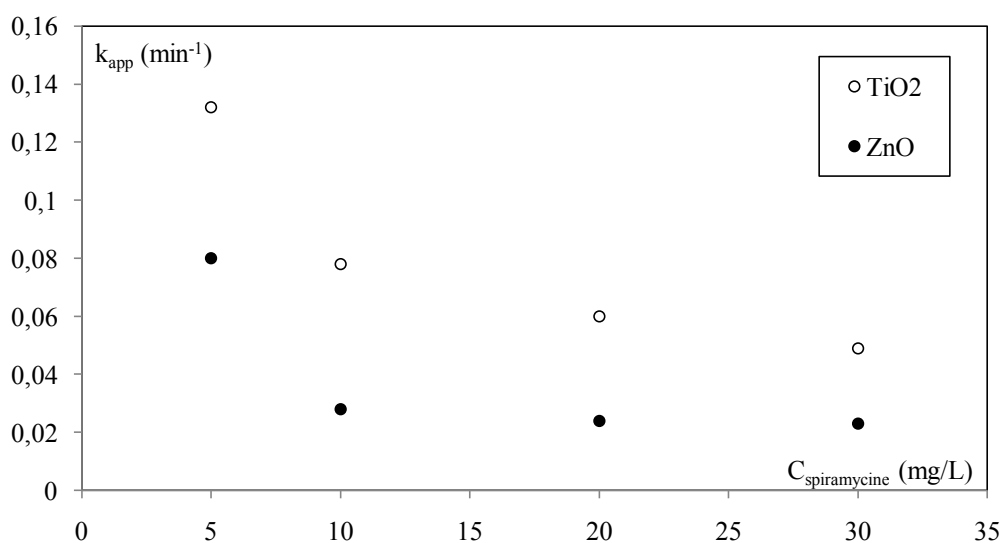


Figure III.45. Evolution de la constante apparente de vitesse avec la concentration initiale en spiramycine, $C_{ZnO}=0,1g/L$, $C_{TiO_2}=0,05g/L$, $Q=3,787mL s^{-1}$.

Nous remarquons que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant jusqu'à tendre à être constante pour les concentrations élevées en restant toutefois plus importante dans le cas du photocatalyseur TiO₂.

III.3.2.4. Photodégradation de la spiramycine en présence d'un mélange ZnO/TiO₂

Afin d'évaluer l'effet de la proportion ZnO/TiO₂ sur l'élimination photocatalytique de la spiramycine, les proportions de masse de ZnO et de TiO₂ ont été variées de : 0/0,05 à 0,05/0, la somme des quantités de ces deux catalyseurs est la même et égale à 0,05 g/L.

La figure III.46 représente l'évolution la concentration réduite en spiramycine pour différents mélanges de photocatalyseurs. Malgré le rapprochement des courbes, une légère influence du rapport sur la photodégradation de spiramycine est observée. Une meilleure élimination est observée avec un rapport C_{ZnO}/C_{TiO_2} égal à 0,02/0,03.

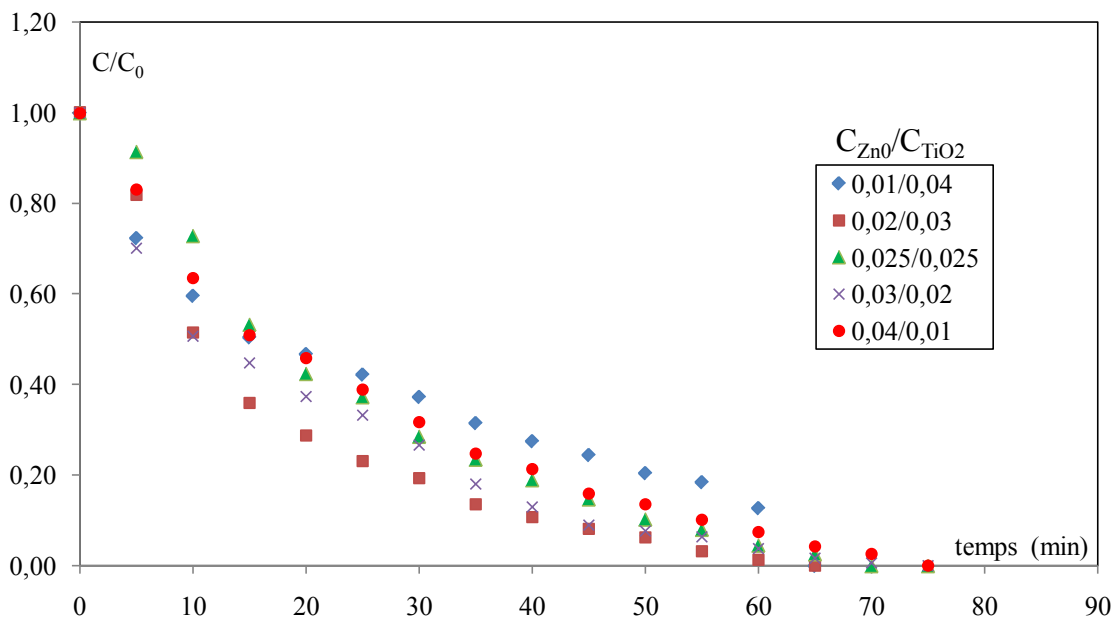


Figure III.46. Influence du mélange de catalyseurs sur la dégradation de la spiramycine, $C_{0Spi} = 10\text{mg.L}^{-1}$, $Q = 3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre.

Les constantes de vitesse obtenues à partir des droites de $-\ln(C/C_0)$ pour différents rapports C_{ZnO}/C_{TiO_2} représentées sur la figure III.47 sont assez proches. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.16. Le tracé des constantes de vitesse en fonction du rapport C_{ZnO}/C_{TiO_2} présenté sur la figure.III.48 montre que la constante apparente de vitesse diminue avec l'augmentation de la quantité de ZnO dans le mélange ZnO/TiO₂ puis se stabilise pour des valeurs des rapports C_{ZnO}/C_{TiO_2} supérieures à 1,5.

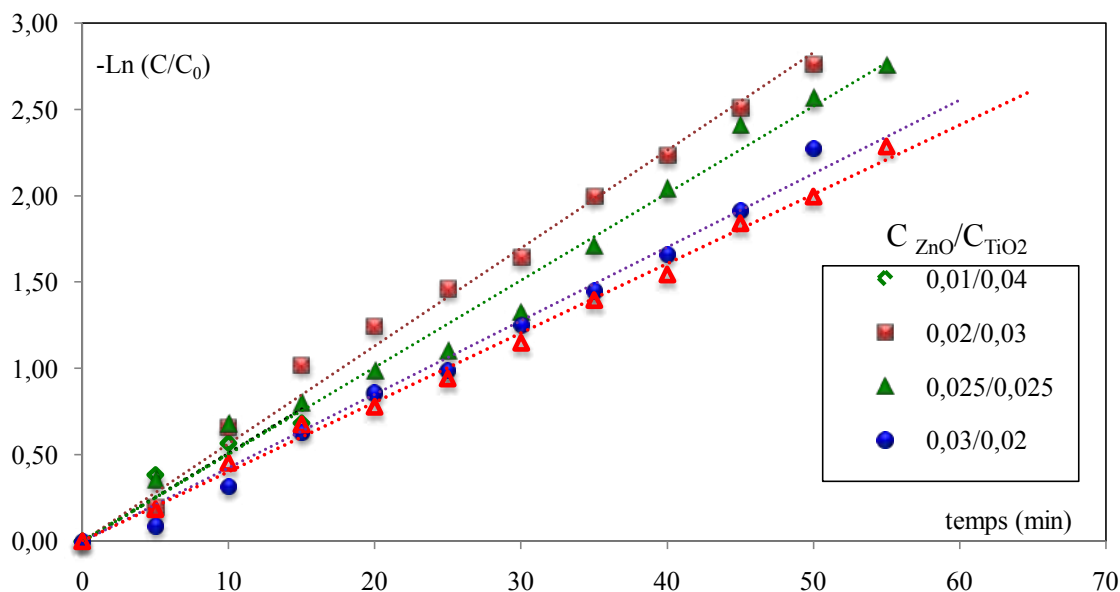


Figure III.47. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$, $C_{0Spi} = 10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$.

Tableau III.16. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la spiramycine pour différents rapports C_{ZnO}/C_{TiO_2} .

C_{ZnO}/C_{TiO_2}	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$r_0 \cdot 10^3 (\text{mmol/L} \cdot \text{min})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2
0/0,05	$0,078 \pm 0,003$	$0,908 \pm 0,005$	8,88	0,99
0,01/0,04	$0,055 \pm 0,006$	$0,412 \pm 0,008$	21,66	0,99
0,02/0,03	$0,056 \pm 0,004$	$0,430 \pm 0,015$	12,38	0,99
0,025/0,025	$0,050 \pm 0,007$	$0,331 \pm 0,002$	13,86	0,98
0,03/0,02	$0,042 \pm 0,002$	$0,429 \pm 0,014$	16,50	0,99
0,04/0,01	$0,040 \pm 0,003$	$0,241 \pm 0,021$	17,33	0,99
0,05/0	$0,028 \pm 0,004$	$0,356 \pm 0,003$	24,75	0,98

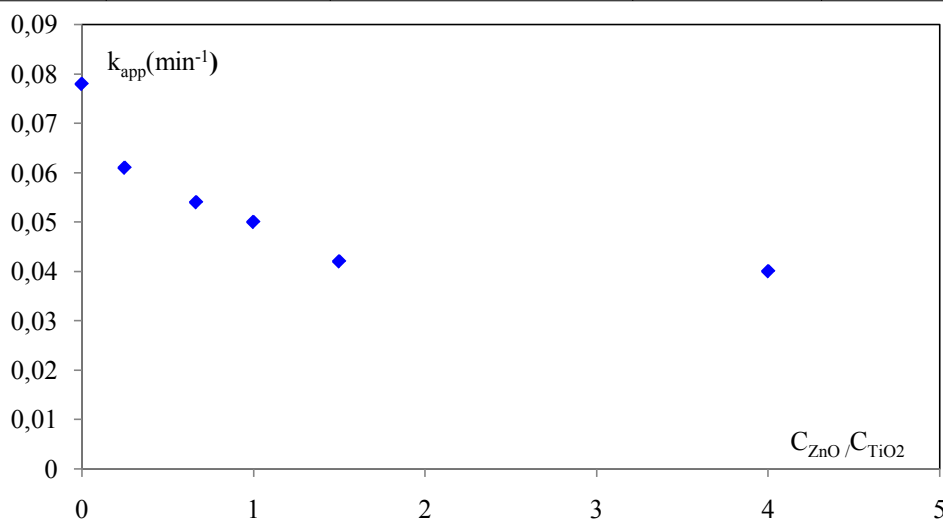


Figure III.48. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapports C_{ZnO}/C_{TiO_2} , $C_{Spi} = 10\text{mg/L}$, $Q=3,787\text{mL/s}$, pH libre.

L'étude de la photodégradation de la spiramycine en milieu aqueux sous irradiation U.V. en utilisant TiO_2 et ZnO comme catalyseurs a été étudiée à différentes concentrations en spiramycine, différentes concentrations en catalyseur et à différents pH. De même, l'effet de la présence des deux catalyseurs en même temps dans la solution a fait l'objet du travail.

Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de dégradation de spiramycine est de premier ordre. En conséquence, Cette étude a prouvé aussi, d'une part que la photodégradation de spiramycine a été plus efficace pour des valeurs plus proches du pH libre (6,5 à 6,9). D'autre part, l'augmentation de la concentration initiale de ce polluant à un effet inhibiteur sur sa dégradation. Aussi, la quantité du catalyseur soit TiO_2 ou bien ZnO augmente la vitesse de dégradation de la spiramycine.

III.3.3. Etude de la codégradation

Un polluant ne se trouve jamais seul, Les eaux de rejets représentent un mélange complexe de plusieurs composés chimiques. Afin de se rapprocher plus de la réalité, nous avons procédé à l'étude d'un mélange de deux polluants (spiramycine et tylosine) pour étudier l'influence de la coexistence des polluants sur la cinétique photocatalytique.

La présence d'un deuxième polluant peut soit inhiber la conversion du premier, ce qui peut s'expliquer notamment par une compétition au niveau des sites et une plus grande affinité du deuxième polluant pour le TiO_2 que le premier, soit n'avoir aucun impact, soit même favoriser la conversion du premier polluant [163]. L'étude de la photodégradation du mélange tylosine et spiramycine a été effectuée avec des rapports de concentrations massiques de 0,25 à 2. Afin de réaliser cette étude, nous avons préparé des solutions à des rapports massiques tylosine/spiramycine différents (Tableau.III.17) en gardant les conditions opératoires jugées optimales lors des études précédentes : concentrations en TiO_2 et ZnO de 0,05mg/L, un débit de circulation Q égal à 3,787mL/s et un pH libre.

Tableau III.17. Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation.

$C_{0\text{Spi}}$ (mg/L)	$C_{0\text{tyl}}$ (mg/L)	$C_{\text{Spir}}/C_{\text{tyl}}$
2,5	10	0,25
5	10	0,50
10	10	1,00
15	10	1,50
20	10	2,00

III.3.3.1. Effet de TiO_2 sur la codégradation

La dégradation photocatalytique d'une concentration initiale de 10 mg/L de tylosine en présence de différentes quantités de spiramycine a été effectuée en utilisant le dioxyde de titane de type Degussa.P25 en suspension. L'étude d'adsorption a montré que l'adsorption des deux polluants sur ce catalyseur était négligeable. Les courbes cinétiques de dégradation des deux polluants lors de traitement photocatalytique sont représentées sur les figures.III.49 et III.50. La concentration de ces polluants diminue de manière exponentielle impliquant une cinétique d'ordre un. La minéralisation de la spiramycine et de la tylosine est totale au bout de 100 et 110min de traitement respectivement.

En présence de la spiramycine, la dégradation de la tylosine est ralentie. L'idée d'une compétition sur les sites d'adsorption entre la tylosine et la spiramycine s'impose. Les résultats de la cinétique de dégradation de la tylosine sont représentés dans le tableau.III.18. Nous observons que la constante apparente de vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration en spiramycine jusqu'à un rapport égal à 1, puis elle reste pratiquement constante pour des rapports supérieurs à 1. Ceci peut être expliqué par un encombrement stérique des deux polluants qui minimise la quantité de la tylosine adsorbée sur la surface du catalyseur.

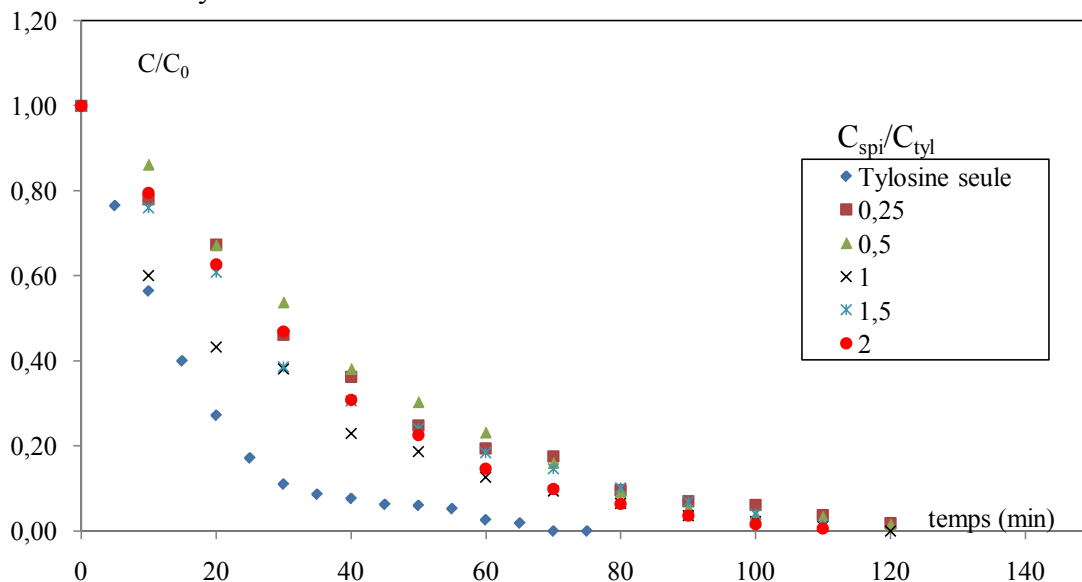


Figure III.49. Dégradation de la tylosine pour différents rapports de catalyseurs $C_{TiO_2} = 0,05g.L^{-1}$, $Q = 3,787mL.s^{-1}$, pH libre.

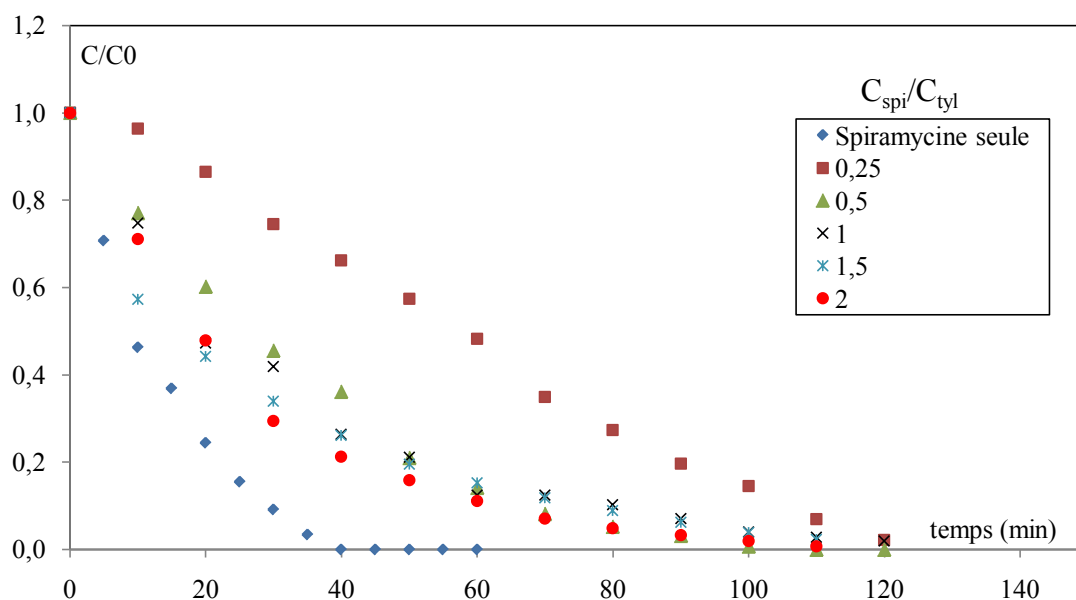


Figure III.50. Dégradation de la spiramycine pour différents rapports C_{Spi} / C_{Tyl} $C_{TiO_2} = 0,05g.L^{-1}$, $Q = 3,787mL.s^{-1}$, pH libre.

Tableau III.18. valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la tylosine en présence de TiO₂ pour différents rapports C_{spi}/C_{tyl}.

C _{spi} /C _{tyl} (mg/mg)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ .10 ³ (mmol/L.min)	t _{1/2} (min)	R ²
0	0,068 ± 0,002	0,739 ± 0,004	10,24	0,99
0,25	0,021 ± 0,001	0,229 ± 0,005	33,00	0,99
0,5	0,024 ± 0,003	0,262 ± 0,002	28,88	0,99
1	0,035 ± 0,002	0,382 ± 0,008	19,80	0,98
1,5	0,031 ± 0,003	0,338 ± 0,011	22,36	0,98
2	0,032 ± 0,001	0,349 ± 0,010	21,66	0,99

Les résultats de la figure III.50 et le tableau.III.19 montrent que la présence d'une quantité de la tylosine influe sur la cinétique de dégradation de la spiramycine. En comparant la dégradation d'un mélange des deux polluants à celle de la spiramycine seul, nous constatons que le temps de minéralisation totale de la spiramycine seule (70min) est plus court que celui dans un mélange tylosine/spiramycine et qui est de 120min. Nous remarquons également que la dégradation de la spiramycine est ralentie avec l'augmentation de la concentration en ce dernier mais l'écart est négligeable pour les différents rapports étudiés sauf pour celui de 0,25, où nous avons enregistré une dégradation qui suit un pseudo ordre Zéro. La cinétique de dégradation de la spiramycine pour les autres rapports suit un pseudo premier ordre. Ces résultats sont en accord avec Fabiola *et al.* (2010) lors de l'étude de la dégradation photocatalytique de propranolol [186].

Tableau III.19. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de spiramycine en présence de TiO₂ pour différents rapports C_{spi} / C_{tyl}.

C _{spi} / C _{tyl}	k _{app}	r ₀ .10 ³ (mmol/L.min)	t _{1/2} (min)	R ²
Spi seule	0,078 ± 0,003 min ⁻¹	0,908 ± 0,005	8,88	0,99
0,25	(0,254 ± 0,001) 10 ⁻⁴ mol/L.min	0,025 ± 0,002	57,37	0,99
0,5	0,030 ± 0,003min ⁻¹	0,175± 0,001	23,10	0,99
1	0,031 ± 0,001min ⁻¹	0,361± 0,001	22,35	0,98
1,5	0,032 ± 0,002min ⁻¹	0,559± 0,003	21,66	0,98
2	0,038 ± 0,005min ⁻¹	0,885± 0,007	18,24	0,99

Afin de pouvoir comparer entre les différentes constantes de vitesse calculées, nous avons tracé sur la figure III.51, le rapport k/k₀ en fonction de celui des concentrations de la spiramycine et de la tylosine (C_{spi}/C_{tyl}) avec la k₀, la constante apparente de vitesse de la tylosine et de la spiramycine seules. Concernant le rapport 0,25, nous avons constaté qu'il y a une dégénérescence de l'ordre de la réaction, la constante de vitesse relative à la réaction d'ordre apparent égal à l'unité a été estimée en divisant celle-ci par la concentration initiale en polluant. Le tracé de k/k₀ en fonction de C_{spi}/C_{tyl} montre qu'à partir d'un rapport de concentrations égal à 1, les deux courbes sont superposées indiquant que la cinétique de dégradation des deux polluants est pratiquement la même.

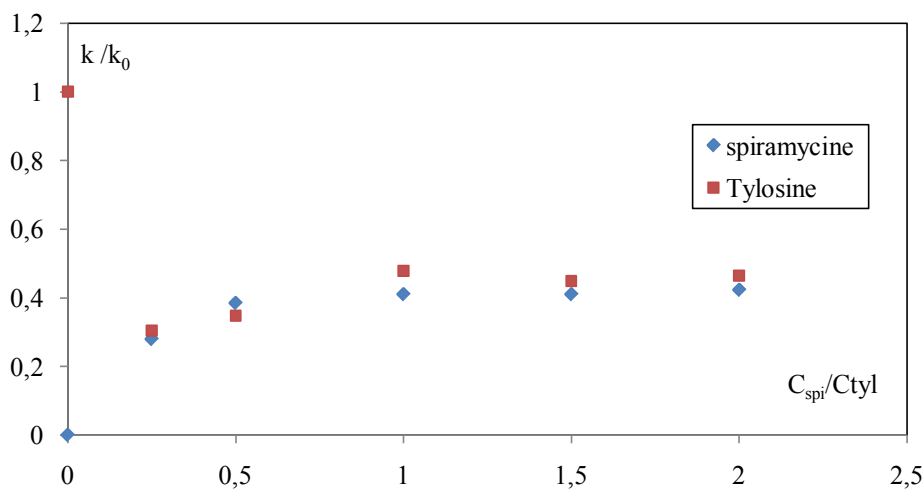


Figure III.51. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapports de polluants C_{spi}/C_{tyl} , $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{TiO_2}=0,05\text{g.L}^{-1}$, pH libre.

III.3.3.2. Effet de ZnO sur la codégradation

Il est intéressant d'étudier le comportement d'une solution contenant un mélange de tylosine et de spiramycine mis en compétition dans le milieu réactionnel en présence de l'oxyde de zinc (ZnO). Ainsi, nous avons étudié la minéralisation d'une solution composée d'un mélange de spiramycine et de tylosine dans les conditions optimales définies au préalable ($C_{TiO_2}=0,05\text{g.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre et $C_{polluant}=10\text{mg/L}$). Les concentrations mesurées au cours de cette photodégradation sont reportées sur les figures III.52 et III.53.

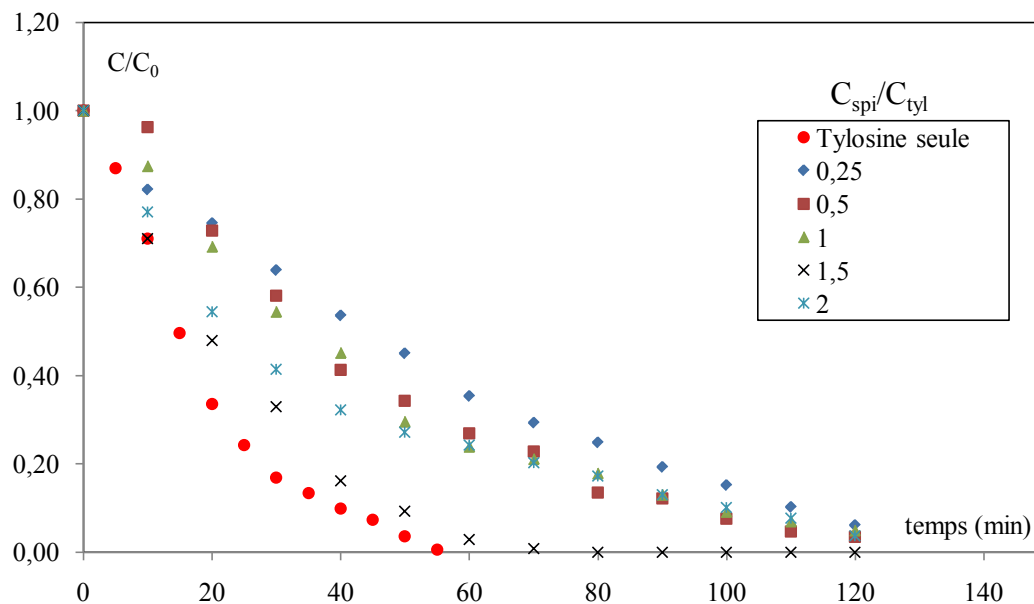


Figure III.52. Dégradation de la tylosine pour différents rapports C_{tyl}/C_{spi} , $C_{ZnO}=0,05\text{g.L}^{-1}$, $Q=3,787\text{mL.s}^{-1}$, pH libre.

La photodégradation de la tylosine est retardée par la coexistence de la spiramycine. La minéralisation de la tylosine est totale à 120 min pour les différents rapports étudiés sauf pour

celui de 1,5 et la tylosine seule. Nous remarquons que l'oxydation de la tylosine seule est beaucoup élevée par rapport à celle de ce polluant mélangé à de la spiramycine. Cependant, la décomposition de la spiramycine est forte lorsqu'elle est seule ou mélangée avec des rapports égaux à 1,5 et 2 où les courbes cinétiques de codégradation paraissent très rapprochées et du pseudo-premier ordre. Les constantes apparentes de vitesse de dégradation de la tylosine augmentent avec l'augmentation de la quantité de la spiramycine jusqu'au rapport 1,5, puis diminue pour un rapport égal à 2.

Tableau III.20. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la tylosine en présence de ZnO pour différents rapports $C_{\text{tyl}}/C_{\text{spi}}$.

$C_{\text{tyl}}/C_{\text{spi}}$	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^3$ ($\text{mmol/L} \cdot \text{min}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Tyl seule	$0,056 \pm 0,001$	$0,611 \pm 0,002$	12,38	0,95
0,25	$0,017 \pm 0,001$	$0,185 \pm 0,002$	40,77	0,98
0,5	$0,022 \pm 0,001$	$0,240 \pm 0,003$	31,51	0,98
1	$0,023 \pm 0,001$	$0,251 \pm 0,001$	30,13	0,98
1,5	$0,044 \pm 0,002$	$0,480 \pm 0,004$	15,75	0,98
2	$0,026 \pm 0,001$	$0,393 \pm 0,001$	19,25	0,99

Les courbes de la figure III.43 représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en spiramycine pour différents rapports massiques tylosine/spiramycine. D'après ces courbes, le temps de dégradation de ce polluant est meilleur pour des mélanges de spiramycine et de tylosine de 1,5, 2 et pour la spiramycine seule. Les courbes sont pratiquement superposables pour ces trois valeurs, alors que le temps le plus faible est enregistré pour un rapport égal à 0,25. La codégradation de la spiramycine suit un pseudo zero ordre pour un rapport égal à 0,25 et devient une cinétique du pseudo premier ordre pour des valeurs supérieures du rapport des concentrations $C_{\text{tyl}}/C_{\text{spi}}$.

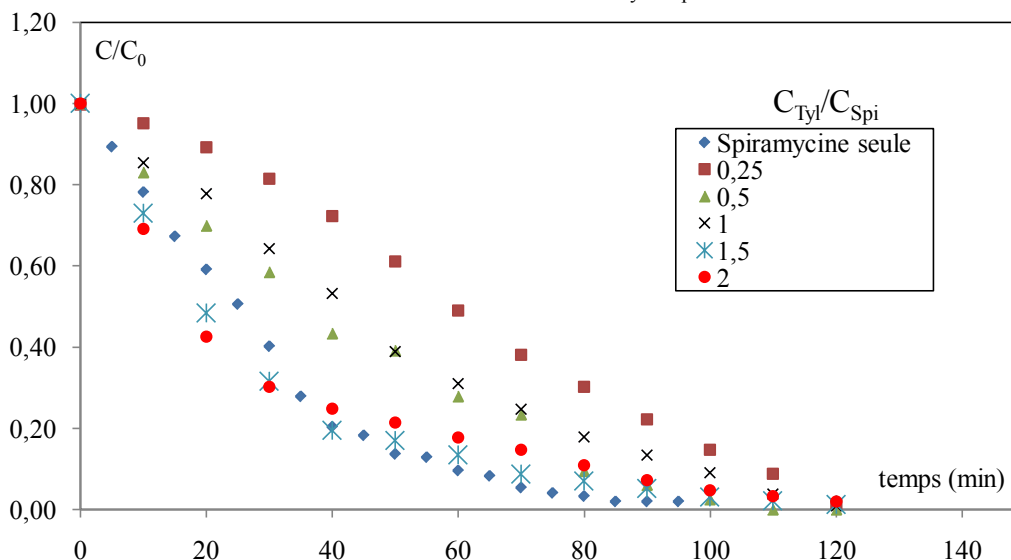


Figure III.53. Dégradation du spiramycine pour différents rapports $C_{\text{tyl}}/C_{\text{spi}}$
 $C_{\text{ZnO}} = 0,05 \text{ g L}^{-1}$, $Q = 3,787 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$, pH libre.

Le tableau III.21 regroupe les différentes valeurs de vitesse et constantes apparentes de vitesse ainsi que le temps de demi-réaction pour la spiramycine. Nous remarquons que la

vitesse de dégradation augmente en augmentant le rapport C_{tyl}/C_{spi} contrairement au temps de demi-réaction qui diminue avec l'augmentation de ce rapport. Ces résultats montrent que la coexistence d'un deuxième polluant influe sur la dégradation de la spiramycine.

Tableau III.21. Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction de dégradation de la spiramycine en présence de ZnO pour différents rapports C_{tyl}/C_{spi} .

C_{tyl}/C_{spi}	k_{app}	$r_0 \cdot 10^{-3}$ (mmol/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Spi seule	$0,028 \pm 0,004$	$0,356 \pm 0,003$	24,75	0,98
0,25	$0,025 \pm 0,003 \cdot 10^{-3}$ mmol/L.min	$0,025 \pm 0,002$	56,74	0,99
0,5	$0,038 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$	$0,064 \pm 0,008$	45,45	0,99
1	$0,049 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$	$0,128 \pm 0,011$	45,45	0,98
1,5	$0,069 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$	$1,204 \pm 0,031$	10,04	0,98
2	$0,074 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$	$1,373 \pm 0,025$	11,74	0,99

Nous avons tracé sur la figure III.54 le rapport k/k_0 en fonction de celui des concentrations de la spiramycine et de la tylosine (C_{spi}/C_{tyl}) dans le cas de photodégradation des deux polluants en présence de dioxyde de zinc comme catalyseur k_0 étant la constante apparente de vitesse pour la tylosine et de la spiramycine seules. Concernant le rapport 0,25, dans le cas de la dégradation de la spiramycine, nous avons constaté qu'il y a une dégénérescence de l'ordre de la réaction et la constante de vitesse relative à la réaction d'ordre apparent égal à l'unité a été estimée en divisant celle-ci par la concentration initiale en polluant. Nous concluons que la constante de vitesse réduite k/k_0 augmente avec l'augmentation du rapport des deux polluants ' C_{spi}/C_{tyl} ' dans le cas de la spiramycine mais diminue dans le cas de la tylosine. D'autre part, nous observons que les valeurs de la courbe des constantes de vitesse de la dégradation de la tylosine sont situées au-dessous de celle de la spiramycine et que l'écart augmente en augmentant le rapport des concentrations de ces deux polluants.

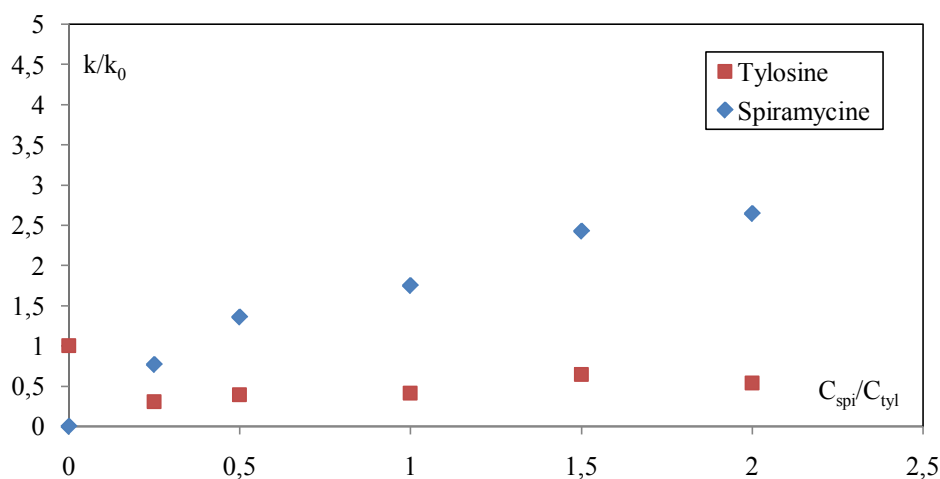


Figure III.54. Evolution de la constante apparente de vitesse pour différents rapports de polluants C_{spi}/C_{tyl} , $Q=3,787\text{mL/s}$, $C_{TiO_2}= 0,05\text{g.L}^{-1}$, pH libre.

III .4. Modélisation de la réaction de Photodégradation

La détermination des constantes cinétiques est une étape importante pour la compréhension du phénomène photocatalytique dans le réacteur. Elle s'avère relativement simple lorsque le réacteur peut être considéré comme un réacteur piston parfait. Cependant, la détermination des constantes cinétiques devient beaucoup plus complexe lorsqu'on ne peut pas modéliser l'écoulement par ce modèle simple.

Nous développerons une expression du taux de conversion plus réaliste en tenant compte des aspects de transfert de matière. La distribution de la porosité interparticulaire de TiO_2 n'est pas connue, ni celle de la distribution de la lumière dans cette porosité. Par ailleurs, la lumière active seulement les premières couches [164], nous ne connaissons pas la surface réellement illuminée. Nous considérons que les surfaces actives ne se situent pas dans des pores des agglomérats de TiO_2 , et que la surface de TiO_2 active est la surface géométrique des particules de TiO_2 . Nous supposons que les étapes de diffusion de la matière dans des pores du catalyseur ne participent pas à la réaction [5]. Les étapes de la photocatalyse sont alors au nombre de 5 :

1. transport des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain de catalyseur;
2. adsorption des réactifs;
3. réaction de surface;
4. désorption des produits de réaction ;
5. transport des produits de la surface catalytique vers la phase fluide.

III.4.1. Couplage de l'écoulement piston et du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière, à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section normale à l'écoulement et ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré normalement au sens de l'écoulement. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les molécules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur [203].

Nous considérerons que le réacteur est piston avec dispersion axiale et que le transfert de matière externe est une étape limitante de la réaction. Le modèle du réacteur piston avec dispersion axiale servira d'introduction progressive au modèle tenant compte des aspects hydrodynamiques.

- **Bilan différentiel sur un réacteur piston**

Le réacteur piston est schématisé sur la Figure III.50.

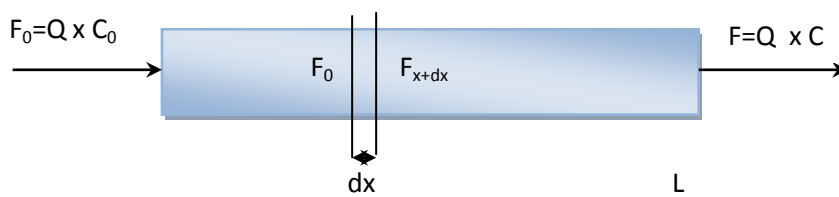


Figure III.50. Schéma de principe d'un réacteur piston.

Le débit volumique est constant entre l'entrée et la sortie du réacteur. F désigne un flux molaire (mol/s) ou massique (mg/s). Le bilan de matière sur le polluant est :

$$\text{Flux d'Entrée} + \text{Débit de (création ou consommation)} = \text{Flux de Sortie} \pm \text{Accumulation}$$

En régime permanent, le terme d'accumulation est nul. Par ailleurs, étant en présence d'une réaction de dégradation, il n'y aura pas de débit d'accumulation de la tylosine ou de la spiramycine.

Soit une tranche de réacteur, de longueur dx, de volume dV, le bilan de matière sur cette tranche s'écrit :

$$F_x - r_s dV = F_{x+dx} \quad (\text{III.29})$$

Où r_s est la vitesse apparente de disparition du polluant en mol/m³/s. La vitesse de la réaction sera cependant exprimée en mmol/L.s, car plus représentative des ordres de grandeur des concentrations en polluants étudiées. En effet une concentration massique de 10 mg/L équivaut à une concentration molaire de 0,0109 mmol/L en tylosine.

Si l'on rapportait la vitesse de disparition du polluant à la surface de réacteur S, le bilan s'écrirait :

$$F_x - r_s S dx = F_{x+dx} \quad (\text{III.30})$$

Où r_s est la vitesse apparente de disparition du polluant rapportée à la surface catalytique en mmol/m²/s, la relation entre r et r_s :

$$r_s = r \frac{V}{S} \quad (\text{III.31})$$

Nous faisons l'approximation $F_{x+dx} = F_x + dF_x$. Par ailleurs, $dF_x = d(QC_x) = QdC_x$. Nous posons aussi $C_x = C$. Le bilan s'écrit alors :

$$-r_s dV = QdC_x = QdC \quad (\text{III.32})$$

Avec $L = \int_0^L dx$, sachant que $dV = Sdx$ et $Q = uS$, le bilan peut s'écrire:

$$-r = u \frac{dC}{dx} \quad (\text{III.33})$$

Nous supposons que la vitesse apparente de disparition de la spiramycine et tylosine est une vitesse r qui suit un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = k \frac{KC}{1+KC} \quad (\text{III.34})$$

Où :

- ◆ C est la concentration en polluant à la surface du catalyseur ;
- ◆ K est la constante d'adsorption ;
- ◆ k est la constante cinétique, supposant que la surface du réacteur soit uniformément irradiée.

L'unité de la constante k est en mmol/L.s et l'unité de la constante K est en L/mmol.

En choisissant ce modèle cinétique mono-moléculaire, nous supposons que la vitesse de

la réaction de dégradation du polluant n'est pas affectée par la formation éventuelle de composés intermédiaires. Nous supposons aussi qu'il n'y a de réaction qu'en surface du catalyseur.

Afin d'établir un bilan, nous prendrons, en première approximation, la concentration en polluant à la surface du catalyseur égale à C. Cela suppose qu'il n'y a pas de gradient de concentration sur la largeur du réacteur. Le bilan s'écrit alors :

$$-k \frac{KC}{1+KC} dV = QdC \quad (III.35)$$

En intégrant cette expression entre l'entrée et la sortie du réacteur et en introduisant l'expression du taux de conversion $X = 1 - C/C_0$ dans l'expression (III.35) :

$$k \frac{V}{Q} = C_0 X + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-X} \quad (III.36)$$

On peut déterminer graphiquement les constantes k et K par linéarisation de l'expression (III.36) en la mettant sous la forme linéaire. L'équation (III.37) prend la forme :

$$-\frac{V}{QC_0 X} = -\frac{1}{k} + \frac{1}{kK C_0 X} \cdot \ln \frac{1}{1-X} \quad (III.37)$$

Si l'expression (III.37) est vérifiée, le tracé de $V/(Q C_0 X)$ en fonction de $\ln(1-X)/(C_0 X)$ doit être linéaire.

III.4.1.1. Influence du débit de recirculation sur les paramètres du modèle

La linéarisation de l'équation I.35 pour les différents débits de recirculation a été effectuée en fixant la concentration C_0 en tylosine à 10mg/L. nous avons obtenu une évolution linéaire de $-V/(Q.C_0.X)$ en fonction $\ln(1-X)/(C_0.X)$ avec une ordonnée à l'origine correspondante à $1/k$ (Annexe 7). et une pente correspondante à $1/kK$. Les valeurs de k et K sont fonction du débit de circulation et une relation linéaire apparaît entre le taux de conversion et la concentration initiale en polluant.

Le tableau III.22 représente les valeurs de k et K obtenues pour les différents débits étudiés. La constante apparente de vitesse augmente avec l'augmentation du débit utilisé. Les vitesses de réaction sont calculées pour une concentration initiale C_0 égale à 10 mg/L. Nous constatons que la vitesse initiale de réaction r_0 tend à augmenter avec le débit. La plus grande valeur est enregistrée avec un débit de 3,787 mL/s et qui représente une valeur $5,350 \cdot 10^{-3}$ mmol/L.s.

Tableau III.22. Valeurs de k et K en fonction de la concentration initiale en tylosine.

Q (mL/s)	k (mmol/L.min)	K (L/mol)	$k_{app} \cdot 10^3$ (min ⁻¹) (k.K)	$r_0 \cdot 10^3$ (mmol/L.min)
2,171	0,194 ± 0,001	22,035 ± 0,714	4,275 ± 0,421	2,799 ± 0,124
2,959	0,204 ± 0,003	25,286 ± 0,725	5,165 ± 0,555	3,382 ± 0,113
3,787	0,202 ± 0,003	36,776 ± 0,952	7,429 ± 0,742	5,350 ± 0,095

III.4.1.2. Influence de la concentration initiale en polluant sur les paramètres du modèle

Le tracé $V/(Q.C_0.X)$ en fonction de $\ln(1-X)/(C_0X)$ a été fait à différentes concentrations C_0 pour un débit Q fixé à 3,878 mL/s. Les figures représentant les tracés pour les deux polluants étudiés (tylosine et spiramycine) sont représentées en (Annexe 7).

Le tableau III.23 rassemble les valeurs des constantes cinétiques de vitesse k et d'adsorption K de la tylosine et de la spiramycine en fonction des concentrations initiales en polluant. Nous constatons que les constantes d'adsorption K augmentent avec la concentration du polluant utilisée. Par contre, les constantes cinétique k diminuent avec celles-ci, dans le cas de la tylosine mais semblent rester constantes lors de la dégradation de la spiramycine.

Une constante de vitesse variable avec la concentration du polluant peut être observée lorsque la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière du polluant vers la surface du catalyseur. La détermination des constantes cinétiques en fixant un paramètre (le débit ou bien la concentration du polluant) a permis la confirmation de la possibilité d'appliquer le modèle de Langmuir-Henshelwood à nos résultats expérimentaux.

Tableau III.23. Valeurs de k et K pour différentes concentrations initiales en polluant.

	C_0 (mg/L)	k (mmol/L.s)	K (L/mmol)	$k_{app}.10^3$ (s^{-1})	$r_0 \times 10^3$ (mmol/L.s)
tylosine	5	0,670± 0,023	7,975± 0,152	05,343± 0,154	3,499± 0,111
	10	0,233± 0,021	19,769± 0,712	04,615± 0,201	3,021± 0,099
	20	0,219± 0,014	41,553± 1,445	09,083± 0,895	5,946± 0,215
	30	0,198± 0,017	70,229± 1,713	13,939± 0,899	9,122± 0,135
spiramycine	5	0,140± 0,009	0,178± 0,019	02,477± 0,022	1,622± 0,008
	10	0,132± 0,005	0,383± 0,021	04,876± 0,024	3,193± 0,096
	20	0,131± 0,022	0,319± 0,012	04,127± 0,038	2,703± 0,141
	30	0,140± 0,009	0,833± 0,0449	11,892± 0,879	7,788± 0,555

CONCLUSION GENERALE

La revue de la littérature a montrée que les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L. Les traitements conventionnels réalisés dans les stations d'épuration ne les éliminent pas complètement et ces composés sont alors rejetés dans l'environnement. Une possibilité pour limiter le rejet de ces composés par les effluents de station d'épuration serait l'utilisation des procédés de traitement additionnels tels que les procédés d'oxydation avancés (PAOs).

Le présent travail a porté sur la conception et caractérisation d'un nouveau réacteur photochimique de type hélicoïdal à double serpentin utilisé pour la dégradation de deux polluants pharmaceutiques (la tylosine et la spiramycine) dans une suspension aqueuse de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc. Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation de ces deux polluants et l'optimisation du fonctionnement du nouveau photoréacteur.

Dans la première partie, nous avons présenté la conception d'un nouveau réacteur photocatalytique en suspension et le montage permettant le suivi de la réaction de dégradation des polluants choisis. L'objectif principal était d'augmenter le maximum la surface de contact entre la lumière ultraviolette et le polluant, augmenter le temps de contact catalyseur/polluant/U.V. mais en utilisant un réacteur de petites dimensions. Après avoir conçu et réalisé le dispositif expérimental, nous avons abordé la caractérisation de point de vue hydrodynamique de notre réacteur. Nous avons choisi de mener une analyse fonctionnelle du réacteur afin de visualiser et de comprendre son comportement hydrodynamique. Le calcul du nombre de Reynolds nous a montré que le régime d'écoulement au sein du réacteur est laminaire pour les différents débits de recirculation étudiés ($Re < 1000$). Les nombres de Péclet obtenus sont supérieurs à 20. Le coefficient de dispersion axiale, Da , décrit le niveau de mélange du liquide. Ce paramètre représente les écarts de l'écoulement du liquide par rapport à un écoulement piston, dû au rétro-mélangeage axial et aux profils de vitesse dans le lit. Le temps de séjour moyen t_s calculé diminue avec l'augmentation du débit de circulation de la solution. D'autre part, les temps de passage et les temps de séjour moyens pour chaque débit sont très proches ce qui confirme un écoulement proche du piston avec une faible dispersion axiale du soluté.

L'évaluation de l'efficacité de notre réacteur est testée en utilisant le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc comme catalyseurs sous irradiation ultraviolette afin de dégrader deux polluants pharmaceutiques persistants à savoir : la tylosine et la spiramycine.

L'essai de photolyse ($C_{TiO_2, ZnO} = 0g/L$) montre une faible vitesse de dégradation de la tylosine par rapport à celle obtenue par la photocatalyse mais malgré cette faible vitesse, nous avons obtenu un taux d'élimination important (86% au bout de 70 min). D'autre part, un faible débit favorise la réaction de dégradation ; les essais pour les débits très faibles ont montré la formation d'un dépôt du catalyseur sur les parois du réacteur, la dégradation est aussi favorisée à pH libre.

L'étude paramétrique de la dégradation de la tylosine et de la spiramycine en présence du dioxyde de titane (TiO_2) nous a permis de déterminer les conditions optimales à utiliser lors de la destruction de ces deux polluants. Nous avons constaté que la vitesse de dégradation dépendait du débit de recirculation, du pH de la solution, du type et de la quantité du catalyseur, et de la concentration initiale en polluant. Nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur la cinétique de dégradation. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation et les constantes apparentes de vitesses croissent dans le même sens que la quantité du catalyseur et la concentration initiale en polluant utilisées. La cinétique de dégradation du polluant est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et l'ordre de la réaction est de pseudo premier ordre.

De même que pour le dioxyde de titane, l'utilisation de l'oxyde de zinc comme catalyseur influence considérablement la dégradation de la spiramycine et de la tylosine. La tylosine a été rapidement détruite au bout de 25 minutes en utilisant $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO, ce qui a donné un taux d'élimination de 99%. La plus forte activité photocatalytique peut être obtenue à un pH libre de la solution. La vitesse de dégradation augmente dans le sens d'augmentation de la quantité de ZnO et diminue avec l'augmentation de la quantité du polluant. Il a été noté que l'utilisation du ZnO nécessite d'opérer à des pH supérieur à 4 afin d'éviter l'ionisation de ce dernier sous forme d'ions Zn^{2+} .

Pour se rapprocher des conditions réelles, l'évaluation de l'efficacité des catalyseurs et du réacteur pourrait être menée sur une solution complexe. En effet, comme il a été montré dans la revue bibliographique, de nombreux contaminants sont présents dans les eaux à traiter. Il serait alors judicieux d'évaluer l'efficacité des catalyseurs dans le cas des mélanges de molécules cibles. Afin d'étudier cette situation, nous avons procédé à la photodégradation d'un mélange de tylosine et de spiramycine avec différents rapports massiques. Les résultats obtenus montre une diminution du taux d'élimination et que la présence de l'un ralentie la dégradation de l'autre.

D'autre part, l'effet du mélange de ZnO et TiO_2 a été étudié. Nous avons confirmé qu'un mélange de TiO_2 et ZnO retarde la cinétique de dégradation de la tylosine. Un rapport égal à 0,05/0,05 a donné la meilleure vitesse de dégradation mais cette vitesse est inférieure à celles obtenues avec TiO_2 et ZnO seuls.

Au vu de nos résultats, nous constatons que la photocatalyse en présence du TiO_2 est efficace pour la dégradation totale des polluants pharmaceutiques persistants à la biodégradation. La dégradation photocatalytique par une suspension de ZnO a montré aussi une bonne performance pour l'élimination de ces polluants. L'efficacité du nouveau réacteur est considérable ce qui donne l'avantage d'être utilisé dans des cas réels en amont ou en aval du traitement biologique pour une épuration complète des eaux de rejets urbaines ou industrielles.

En perspectives, pour améliorer les performances du procédé de traitement photocatalytique, nous proposons d'améliorer l'efficacité du réacteur en utilisant un système de capacité plus grande et utiliser les rayons solaires qui représentent une source d'énergie renouvelable et pas chère.

De plus, il est intéressant de coupler ce procédé avec les procédés biologiques, et de concevoir un réacteur prototype pour le procédé « Bio-photocatalytique ». Nous allons essayer également d'identifier et suivre les intermédiaires formés suite à la dégradation de la tylosine et de la spiramycine par analyse CLHP-MS ou GC-MS afin de pouvoir proposer un mécanisme de minéralisation de ce polluant.

D'autre part, il est important de mettre en évidence des propriétés catalytiques des matériaux utilisés comme photocatalyseur et de synthétiser d'autres catalyseurs plus actifs surtout dans le domaine du visible afin de pouvoir les utiliser en présence de la lumière du visible.

Ce procédé devrait aussi être testé avec d'autres molécules et donc traiter des solutions plus complexes en présence d'autres polluants comme les pesticides et les métaux lourds, puisque un polluant pharmaceutique ne se trouve jamais seul. Finalement il serait particulièrement intéressant d'envisager des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitements des eaux ou bien des rejets hospitaliers ou industriels.

ANNEXES

Annexe.1.**A .Principales classes de médicaments et les molécules identifiées dans l'environnement.**

Les substances émergentes dans l'environnement : Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. Rapport Académie de Pharmacie. ONEMA-INERIS. France, 2008.

Classe/Catégorie	Non de substance
Analgésique	Acetaminophéne
	Codeine
	Hydrocodone
Anorexique	Fenfluramine
Anthelminique	Ivermectine
Antibactérien	Amoxicilline
	Ampicilline
	Azithromycine
	Chloramphenicol
	Chlortetracycline
	Ciprofoxacine
	Clarithromycine
	Cloxacine
	Danofloxacin
	Dicloxacilline
	Doxycycline
	Doxyxiline (monohydrate)
	Enoxacin
	Enrofloxacin
	Erythromycine
	Flumiquine
	Josamycine
	Lincomycine
	Methicilline
	Minocomycine
	Norfloxacin
	Novobiocine
	Ofloxacin
	Oleandomycine
	Oxacilline
	Oxytetracycline
	PenicillineV
	Penecilline G
	Roxithromycine
	Spiramycine
	Sulfadiazine
	Sulfamerazine
Sulfamethazine	

Classe/Catégorie	Non de substance
Anticonvulsant	Sulfamethoxazole
	Sulfapyridine
	Carbamazepine
	Primidone
Antidépessant	Terracycline
	Tiamuline
	Citaloprame
	Escitaloprame
	Sertraline
	Fluoxetine
	Fluvoxamine
	Paroxetine
Antidiabétique	Glyburide (glibenclamide, Glybenzcyclamide)
	Metformine
Antiémétique	Diphenhydramyne
Antistaminique	Loratadine
Antihypertensif	Nadolol
	Verapamil
	Aceclofenac
	Acemetacine
	Acide acetylsalicylique (Aspirine)
	Alclofenac
	Diclofenac
	Fenoprofene
	Fenoprofene de calcium
	Ibuprofene
	Indomethacine
	Ketoprofene
	Acide Meclofenamique
	Acide Mefenamique
	Naproxene
	Phenylbutazone
	Phenazone
	Propyphenazone
	Acide tolfenamique
Anti-inflammatoire	Aceclofenac
	Acemetacine
	Acide acetylsalicylique (Aspirine)
	Alclofenac
	Diclofenac
	Fenoprofene
	Fenoprofene de calcium
	Ibuprofene
	Indomethacine
	Ketoprofene
	Acide Meclofenamique

Classe/Catégorie	Non de substance
Agent antimicrobien	Acide Mefenamique
	Naproxene
	Phenylbutazone
	Phenazone
	Propyphenazone
	Acide tolfenamique
	Clotrimazole
Antinéoplasique	Cyclophosphamide
	Cyclophosphamide (forme non hydratée)
	Daunorubicine
	Doxorubicine
	Epirubicine
	Fluorouracile
	Ifosfamide
Anti-ulcération	Famotidine
	Lanzoprazole
	Omeprazole
	Ranitidine
Antivirale	Acyclovir
Anxiolytique	Alprazolame
	Bromazepame
	Diazepame
	Lorazepame
	Medazepame
	Meprobamate
	Nordiazepame
	Oxazepame
	Temazepame
Bétabloquants	Acebutolol
	Atenolol
	Betaxolol
	Bisoprolol
	Carazolol
	Metoprolol
	Oxprenolol
	Pindolol
	Propranolol
	Sotalol
Timolol	
Agent de viscosité Sanguine	Pentoxifylline
Bronchodilatateurs	Albuterol
	Sulfate d'albuterol
	Clenbuterol
	Fenoterol
	Salbutamol
	Terbutaline

Classe/Catégorie	Non de substance
Diurétiques	Caféine
	Furosémide
	Hydrochlorothiazide
Régulateurs lipidiques	Bézafebrate
	Acide Clofebrique
	Etofibrate
	Acide Fenofebrique
	Gemfibrozil
	Lovastatine
	Mevastatine
	Pravastatine
	Simvastatine
Sédatives, Hypnotiques	Acecarbromal
	Allobarbital
	Amobarbital
	Butabital
	Hexobarbital
	Pentobarbital
	Aprobarbital
	Secobarbital de sodium
Stéroïdes et Hormones	17-Alpha-Estradiol
	17-Alpha-Ethinylestradiol
	17-Beta-Estradiol
	Beta-Sitosterol
	Cholesterol
	Diethylstilbestrol
	Estiol
	Estrone
	Estrone 3-Sulphate
	Prednisolone
	Dexamethazone
	Bethametasone
	Mestranol
Drogues psychiatriques	Amitryptiline
	Doxepine
	Imapamine
	Nordiazepame
	Zolpedame
Produit anti-Rayons X	Diatrizoate
	Lohexol
	Lomeprol
	Lopamidol
	Lopromide

B. Procédés d'oxydation avancée

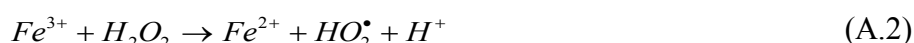
◆ Procédés basés sur le réactif de Fenton

Fe²⁺ / H₂O₂

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux. :



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), Fe(OOH)²⁺, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser. De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [165]. Il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que les boues ou les sols [166, 167].

Photo-Fenton

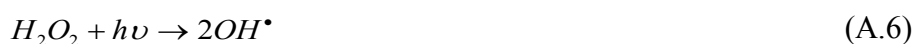
L'irradiation U.V. d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e. Fe²⁺/H₂O₂) est mis en œuvre en présence de rayonnements U.V.. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation U.V. ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système (i.e. Fe³⁺/H₂O₂/U.V.) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton [168]. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer (II). Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de H₂O₂ peut se photolyser pour générer également des OH[•] dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) [169]. De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements U.V. grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système $Fe^{3+}/U.V.$ (i.e. sans ajout de H_2O_2). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de H_2O_2 . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

- Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [170]. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications [171].

◆ Procédés basés sur l'ozonation

La décomposition de l'ozone est accélérée en milieu basique, avec trois réactions d'initiation possibles qui ont été proposées [172] :



Des études complémentaires ont permis de considérer la seconde réaction comme étant la plus vraisemblable en solution aqueuse [173]. Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être décrites, en tenant compte du pH de la solution considérée [174, 175].

La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu [176].

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [177, 178] :

- 1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse,
- 2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Les réactions directes par l'ozone sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives [122]. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. Certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux OH^\bullet . Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation U.V., soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

C. Propriétés de dioxyde de titane

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il est obtenu à partir du minerai de titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège, l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles [179].

Le composé photocatalytique le plus utilisé est actuellement le dioxyde de titane : en effet, outre son innocuité et son faible coût de production qui en fait un matériau intéressant du point de vue industriel, il est le composé le plus photoactif sous U.V. et le plus stable. De plus, la position de ses bandes d'énergie lui donne un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement ultraviolet.

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (figure.I.6). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase-rutile a lieu à une température $> 623 \text{ K}$ [180], la transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [181].

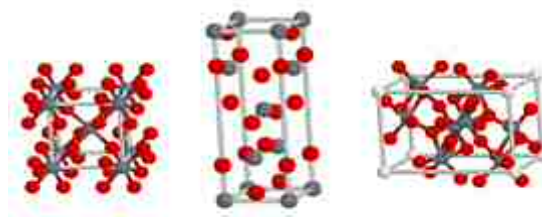


Figure A.1. Structure des différentes phases cristallines de TiO_2 [182].

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . 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 arrêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

D. Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite) [183]. La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Wurtzite [184]. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c . Cette structure est représentée par un empilement de type $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-$, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.7).

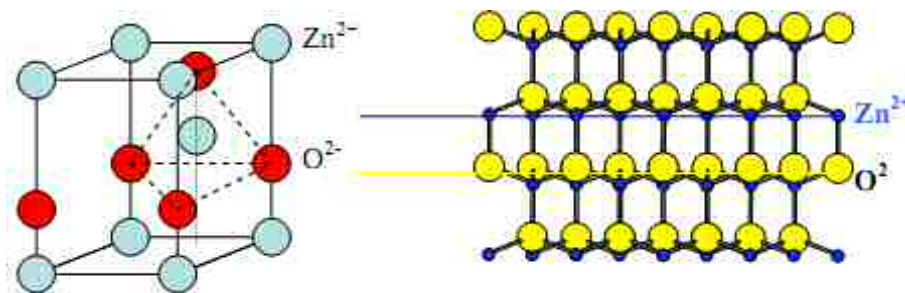


Figure A.2. Structure hexagonale compact de type Wurtzite.

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique), de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c , le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes. En 1970, les travaux de Reeber montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température [185]. Les paramètres de maille de l'oxyde de zinc ont été déterminés par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X [186].

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} [187], Mn^{2+} [188], Tb^{3+} [189] In^{3+} [190] ou V^{2+} [191] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [192].

E. Détermination expérimentale de la DTS au moyen d'un traceur

La méthode du traceur pour déterminer la DTS consiste à associer aux molécules du fluide une proportion de molécules discernables des autres molécules par un détecteur. Cependant ce traceur doit posséder les mêmes propriétés d'écoulement. Il ne doit en particulier pas subir d'interaction avec le milieu. La technique consiste à réaliser une perturbation de concentration sur les molécules marquées à l'entrée du système et à suivre les variations de la concentration en sortie.

Plusieurs types d'injection sont possibles mais nous nous basons sur **L'injection-impulsion**.

La fonction $E(t_s)$ est obtenue directement en injectant le traceur instantanément à l'entrée du système, c'est-à-dire en imposant un signal impulsion au système. Expérimentalement, on réalise un tel signal de concentration en injectant une quantité C_0 de traceur pendant un temps très bref (vis-à-vis d'une estimation du temps de séjour moyen dans le système ($< 1\%$)). Cette injection doit se faire sans perturber l'écoulement. En particulier le traceur ne doit pas être injecté en trop forte concentration pour éviter la formation de courants de convection naturelle transitoires résultant d'un écart de densité entre le traceur et le fluide.

◆ DTS des réacteurs idéaux

L'approche d'un point de vue théorique d'un réacteur chimique fait appel à deux types d'écoulement idéaux simples en régime permanent : l'écoulement piston et l'écoulement parfaitement mélangé. Dans le premier, les molécules, dans un volume donné, se déplacent à la même vitesse et donc séjournent le même temps à l'intérieur du réacteur. Dans le deuxième type d'écoulement, c'est la composition qui cette fois-ci est constante dans tout le réacteur, le temps de séjour de chaque molécule n'étant alors pas le même. Il faut toutefois signaler que le temps de séjour ne dépend pas seulement de l'hydrodynamique mais aussi de la géométrie du réacteur [162].

• Réacteur piston

Dans un réacteur piston, le fluide avance en bloc sans se mélanger. La bouffée de traceur ressort donc au bout d'un temps t égal au temps de passage dans le réacteur piston τ sous la forme d'une impulsion étroite.

$$E(t_s) = \delta(t_s - \tau) \quad (\text{A.14})$$

Avec δ est la fonction de Dirac.

• Réacteur parfaitement agité

Dans un réacteur parfaitement agité, le traceur se répartit instantanément dans toute la masse, puis il est graduellement élué suivant une décroissance exponentielle.

La réponse à une injection-impulsion est :

$$E(t_s) = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{-t_s}{\tau}\right) \quad (\text{A.15})$$

Le temps de séjour ne se marque par aucune particularité sur la courbe. La figure.I.7 présente les fonctions E et F dans le cas d'un réacteur parfait, piston et quelconque.

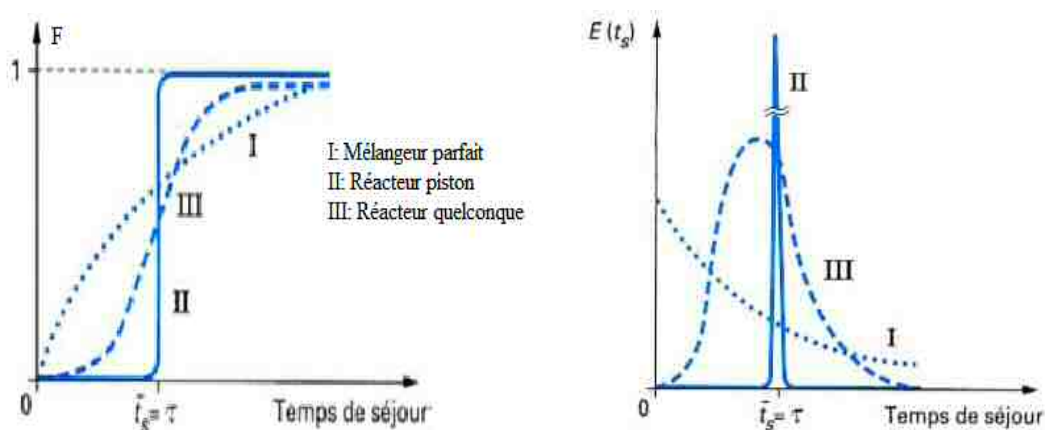


Figure A.3. DTS des réacteurs idéaux [164].

◆ Modélisation des écoulements non idéaux

Après avoir obtenu une courbe expérimentale de DTS par la méthode des traceurs, on se pose généralement le problème de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle hydrodynamique simple, utilisable commodément pour prédire la conversion ou pour servir de base à l'extrapolation du réacteur. Globalement il existe deux modèles types.

• Modèle des mélangeurs en cascade

La cascade de réacteurs agités permet de réaliser la transition entre les performances d'un réacteur agité unique et celles d'un réacteur piston. On peut tenter de représenter l'écoulement du fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de J réacteurs agités en série de même volume total (figure. I.8).

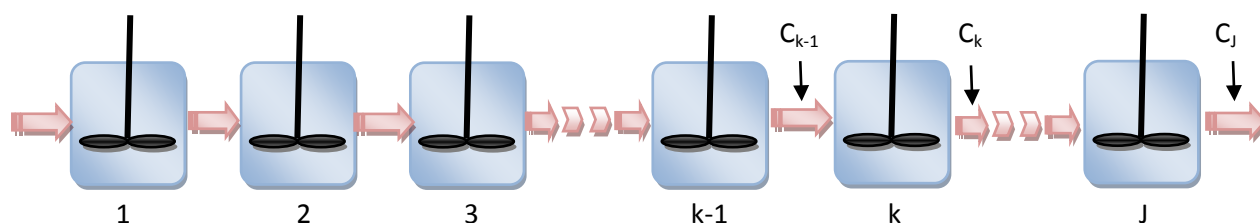


Figure A.4. Mélangeurs en cascade [164].

A partir d'un bilan de matière sur un élément k et après diverses opérations mathématiques (transformée de Laplace, par exemple), on obtient l'expression de la DTS suivante :

$$E(t_s) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t_s^{J-1} \exp(-Jt_s / \tau)}{(J-1)!} \quad (\text{A.16})$$

$$t_s = \tau \tag{A.17}$$

$$\sigma^2 = (\bar{t}_s)^2 / J \tag{A.18}$$

$$\sigma^2 = \tau^2 / J \tag{A.19}$$

• **Modèle piston-dispersion axiale**

Ce modèle permet de quantifier l'écart entre un réacteur réel et un réacteur piston. Il repose sur la superposition d'un écoulement convectif de vitesse moyenne et d'une dispersion obéissant à la loi de Fick. Le flux axial est donné par :

$$F_j = QC_j - D_a \cdot \frac{\partial C_j}{\partial z} \cdot S \tag{A.20}$$

Où :

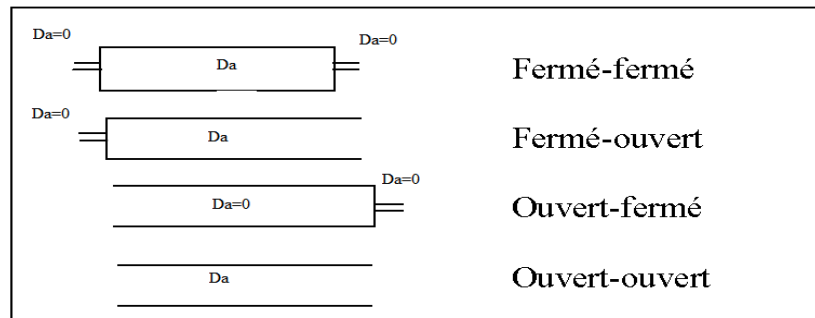
D_a : coefficient de dispersion axiale ($m^2 \cdot s^{-1}$)

S : section de la colonne (m^2)

Le bilan en régime transitoire avec réaction donne :

$$V_j r = V \cdot \frac{\partial C_j}{\partial z} - D_a \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \frac{\partial C_j}{\partial t} \tag{A.21}$$

Conditions aux limites :



Entrée : fermé $QC_0 = \left(QC_j - D_a \cdot \frac{\partial C_j}{\partial z} \right)_{z=0^+}$ (A.22)

Ouvert : $C_0 = C_{z=0^+}$

Sortie : Fermé $\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=L} = 0$

Ouvert $C_{z=L} = C_s$

Le bilan sur le traceur :

$$V \cdot \frac{\partial C_j}{\partial z} - D_a \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \tag{A.23}$$

Ou $\frac{\partial C_j}{\partial x} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial C_j}{\partial \theta} = 0 \tag{A.24}$

Avec : C est la concentration du polluant

$\theta = \frac{t}{t}$ est le temps réduit

$$E(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Pe}{t\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-Pe(t-t)^2}{4t} \right) \quad (\text{A.25})$$

Pour les autres conditions limites, il n'y a pas de solution analytique [164].

Annexe.2. Courbe spectrale de la lampe U.V.

La lampe utilisée est de type UV Philips PL-L 24W/10/4P avec un maximum d'émission à 365 nm. La distribution spectrale de la lampe est donnée dans la Figure A-1 (données Philips).

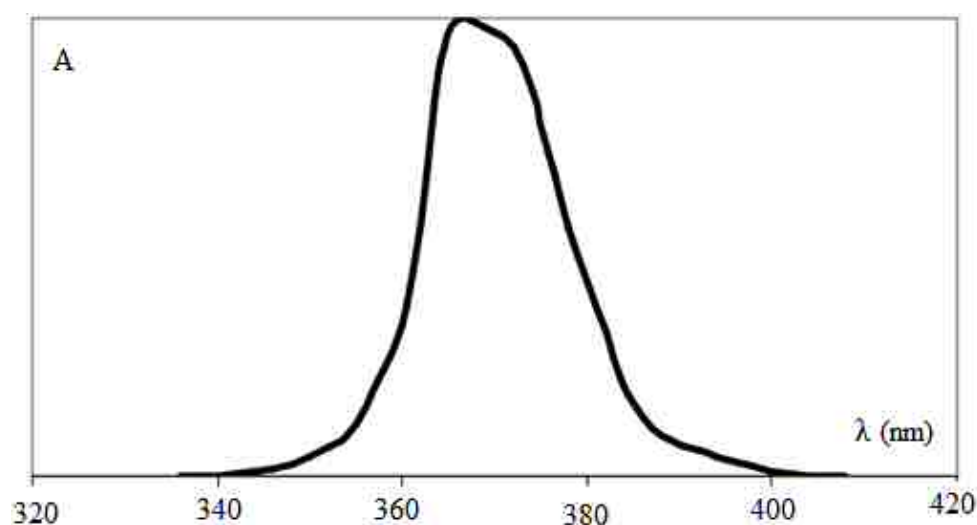


Figure A.5. Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.

Annexe.3. Courbes de distribution des temps de séjour DTS

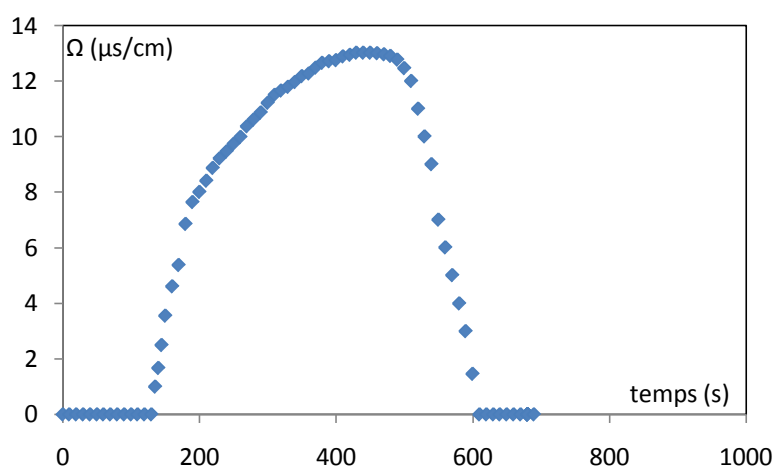


Figure A.6. Courbe de distribution du temps de séjour. ($Q = 2,171 \text{ mLs}^{-1}$).

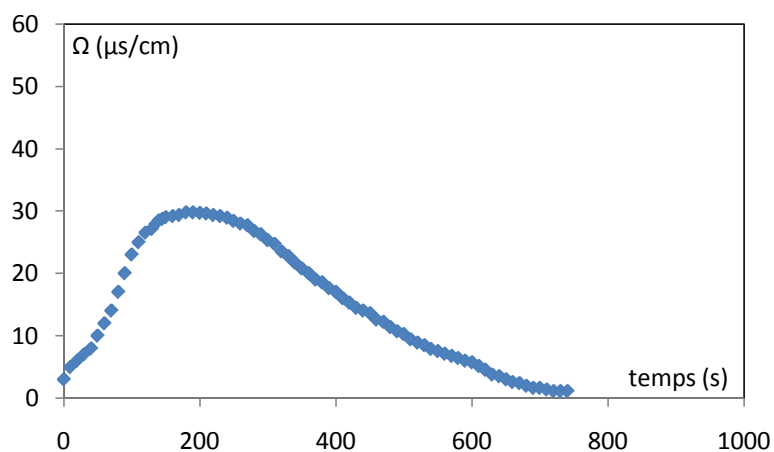


Figure A.7. Courbe de distribution du temps de séjour. ($Q=2,959 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$).

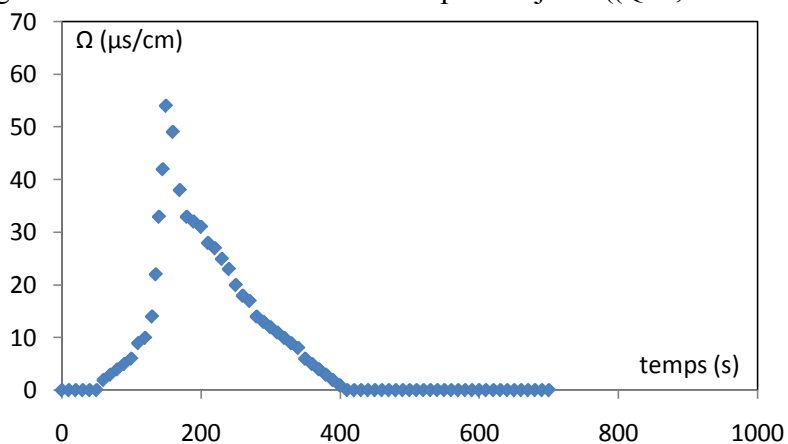


Figure A.8. Courbe de distribution du temps de séjour. ($Q= 3,787 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$).

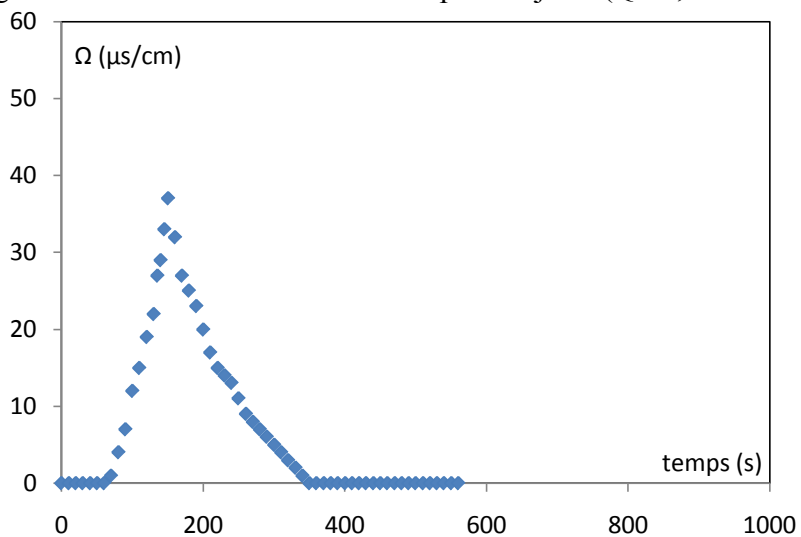


Figure A.9. Courbe de distribution du temps de séjour. ($Q= 4,579 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$).

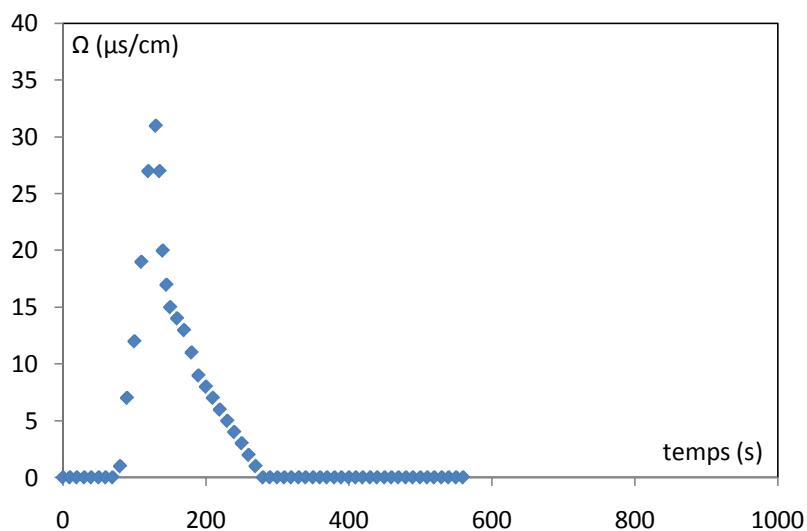


Figure A.10. Courbe de distribution du temps de séjour. ($Q= 5,389 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$).

Annexe.4. Courbes d'étalonnage de la pompe

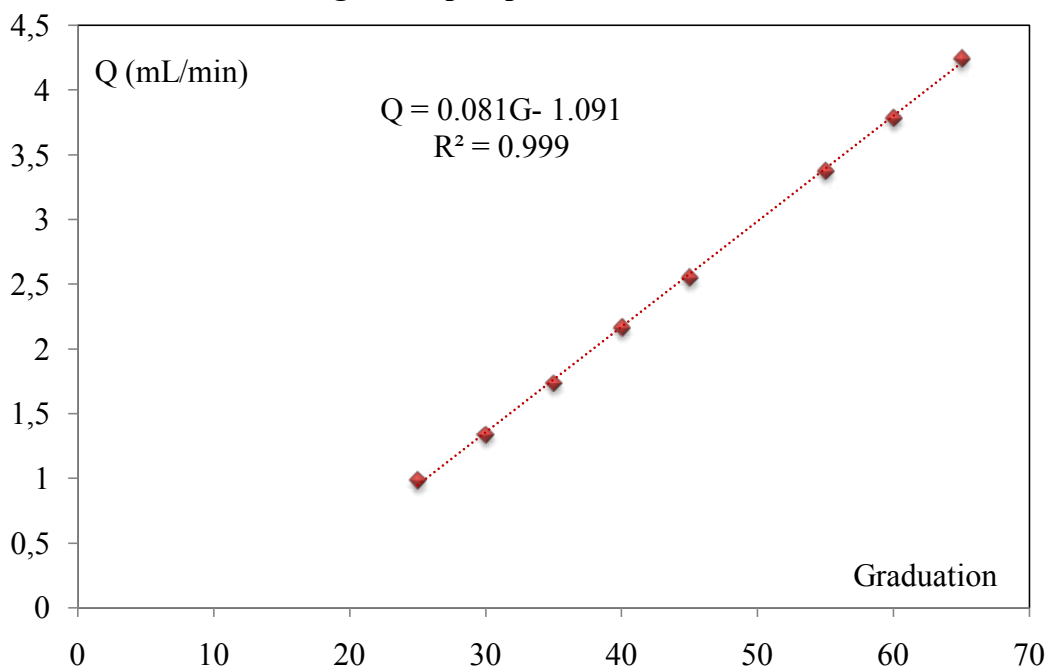


Figure A.11. Courbe d'étalonnage de la pompe.

Annexe.5. Courbe d'étalonnage de la tylosine et de la spiramycine en utilisant le spectrophotomètre

- **Détermination de la longueur d'onde d'absorption et courbe d'étalonnage de la Tylosine**

Le spectrophotomètre utilisé est de marque Perkin Elmer de type lambda 25 U.V. visible. Les figures A.8 représente la courbe d'étalonnage du tylosine. Nous avons tracé les absorbances enregistrées à la longueur d'onde maximale d'adsorption du tylosine ($\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$).

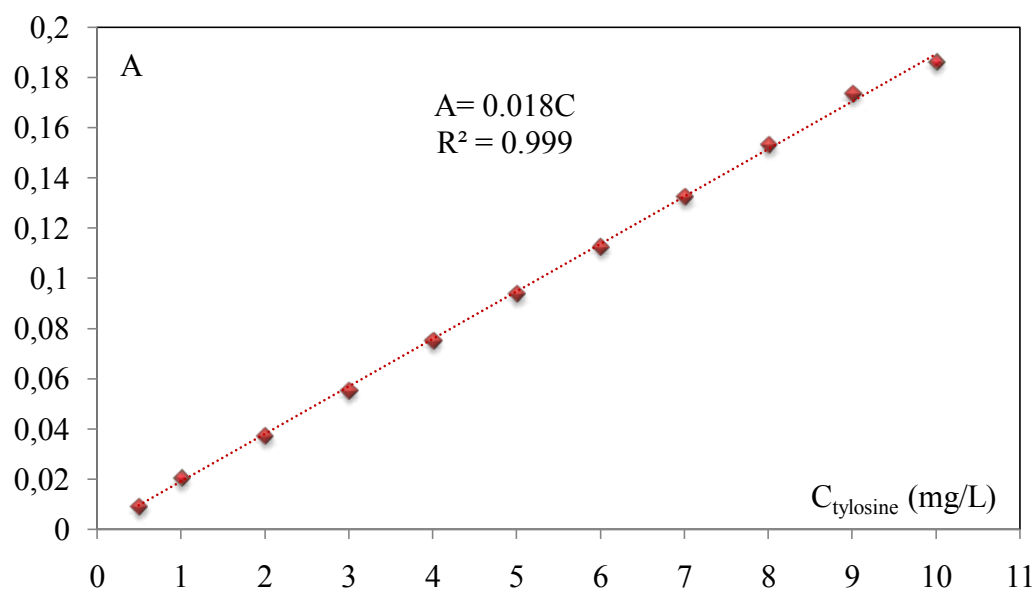


Figure A.12. Courbe d'étalonnage de la tylosine.

Avec : C la concentration du polluant (mg/L) et Abs l'absorbance du tylosine

D'après les résultats représentés sur la figure A.12 :

$$C = 55,55 \times \text{Abs}$$

Avec le coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$.

- **Détermination de la longueur d'onde d'absorption et courbe d'étalonnage de la Spiramycine**

De même que pour la tylosine, nous avons préparé des solutions à des concentrations en spiramycine connues initialement, puis nous avons tracé l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration (figure A.13). La molécule de spiramycine absorbe à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$.

Nous obtenons :

$$C = 41,67 * \text{Abs}$$

Avec le coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$.

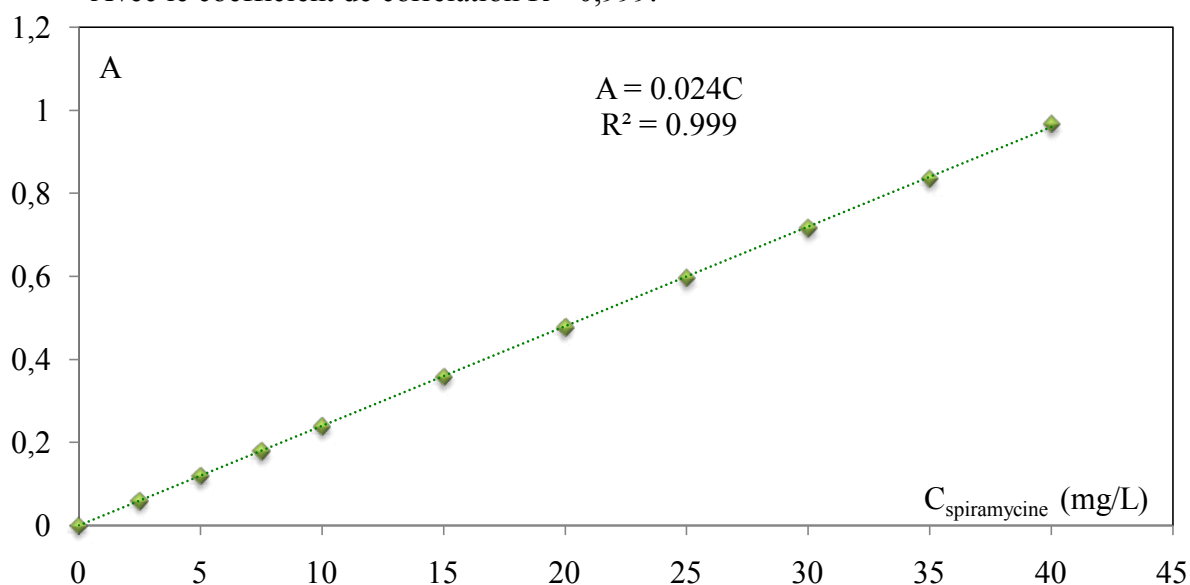


Figure A.13 Courbe d'étalonnage de la spiramycine.

Annexe.6. Photolyse de la tylosine et de la spiramycine seules et en codégradation

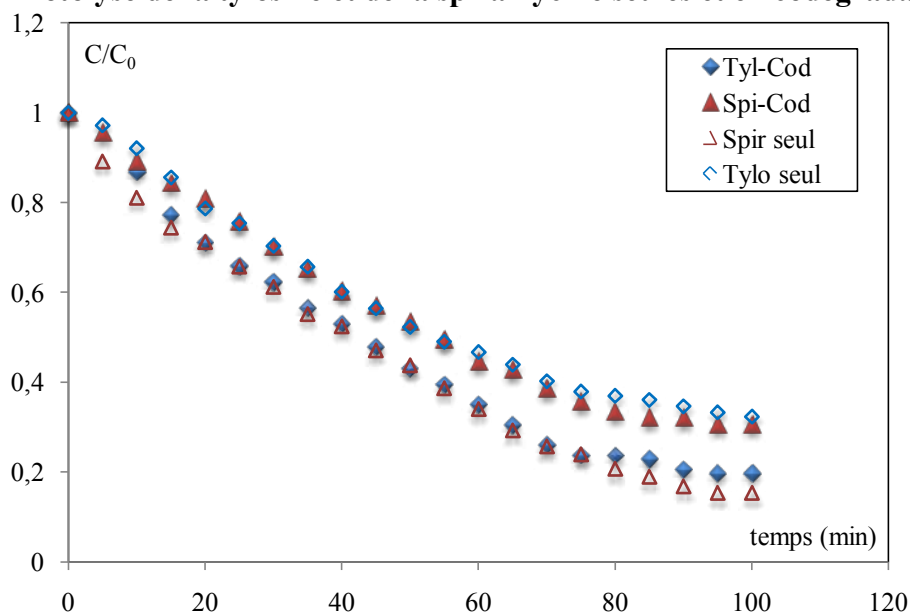


Figure A.14. Comparaison de la dégradation de la tylosine et de la spiramycine.
 $C_{ZnO}/C_{TiO_2} = 0,025/0,025$, $C_{tyl} = C_{spi} = 10$ mg/L, $Q = 3,787$ mL.s⁻¹, pH libre.

Annexe.7. Lénéarisation de la courbe de dégradation de la spiramycine et la tylosine sous différentes conditions

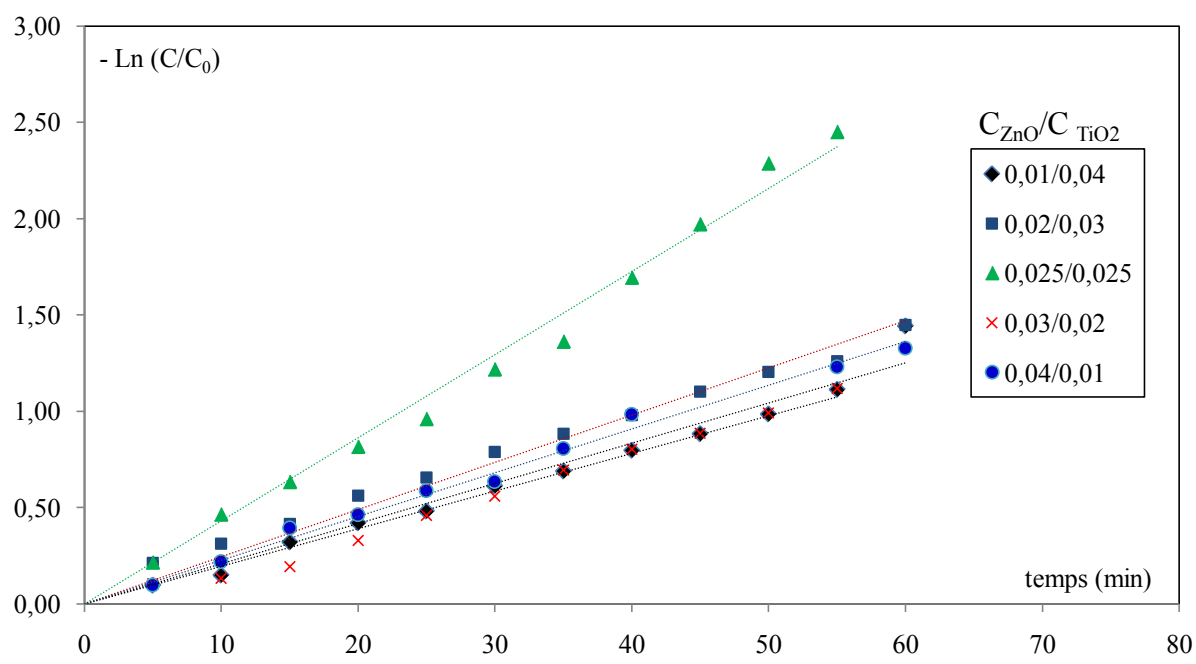


Figure A.15. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$, $C_{tyl} = 10$ mg/L, $Q = 3,787$ mL/s, pH libre.

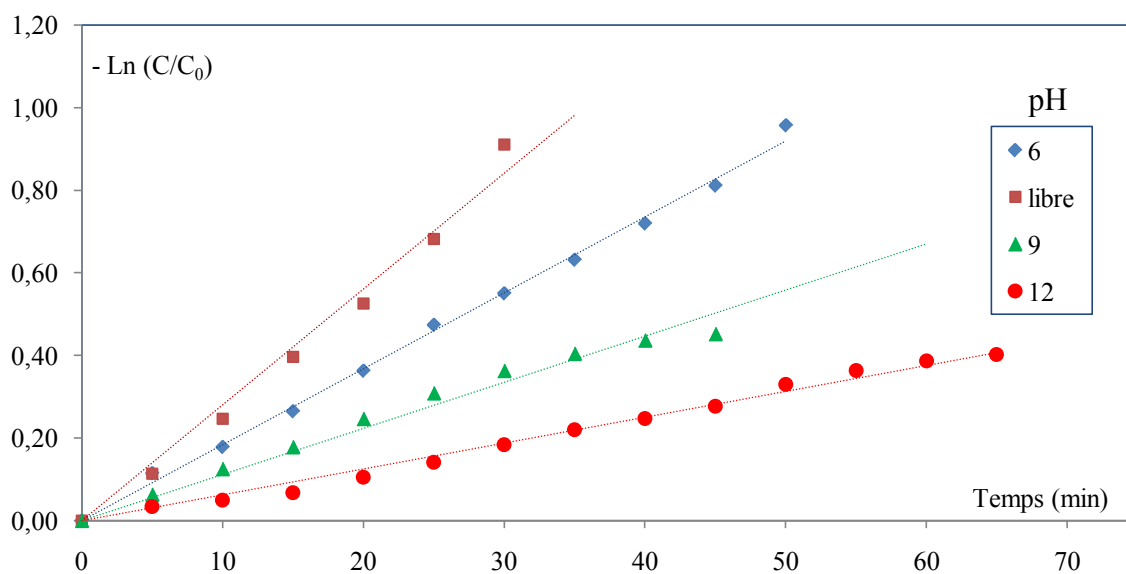


Figure A.16. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents pH de la solution
 $C_{0\text{ spi}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{ZnO}} = 0,05\text{g/L}$, $Q = 3,787\text{mL/s}$.

Annexe.8. Modélisation de la dégradation des polluants

- Influence du débit de recirculation sur les paramètres du modèle

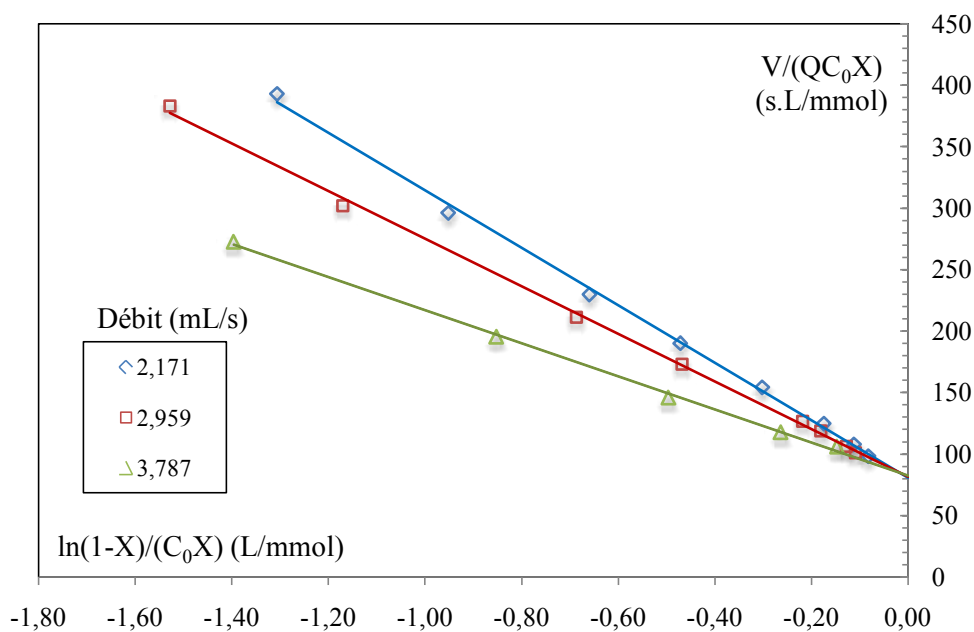


Figure A.17. Application de la linéarisation du bilan de matière en réacteur piston pour les différents débits dans le cas de la tylosine.

- **Influence de la concentration initiale en polluant sur les paramètres du modèle**

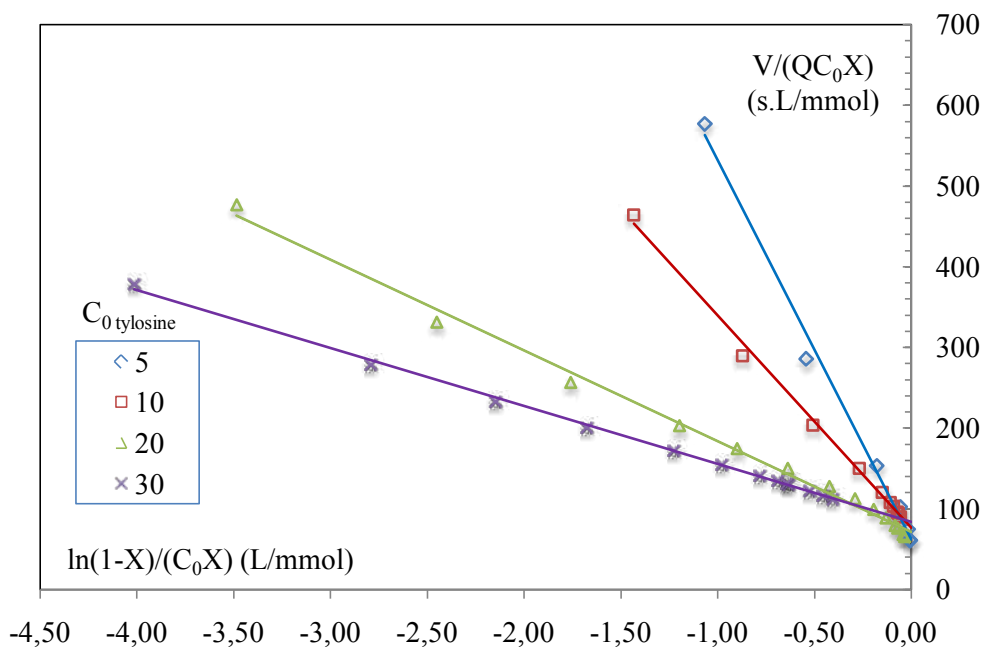


Figure A.18. Application de la linéarisation du bilan de matière en réacteur parfait pour différentes concentrations en tylosine.

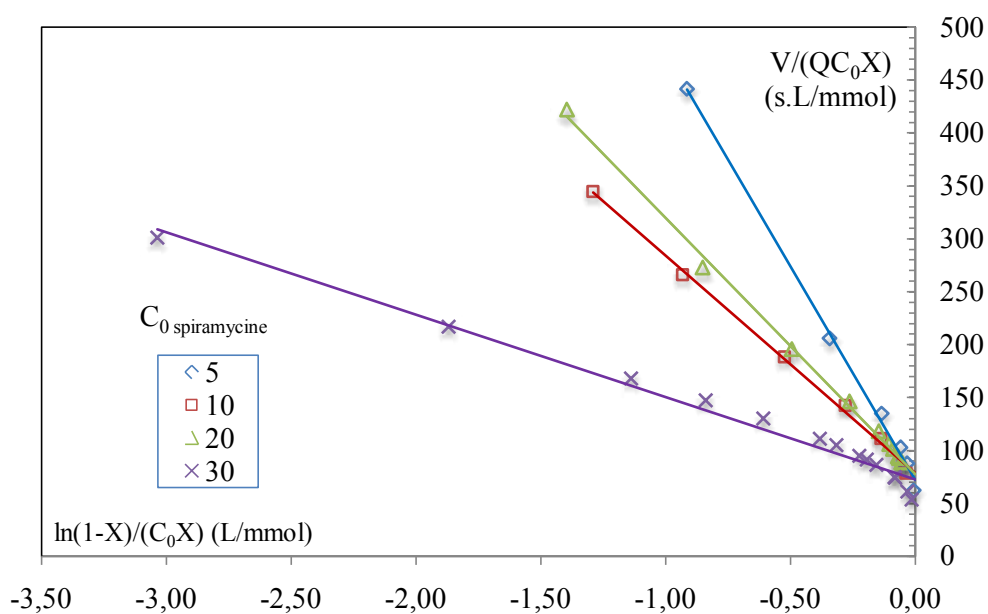


Figure A.19. Application de la linéarisation du bilan de matière en réacteur parfait pour différentes concentrations en spiramycine.

Références Bibliographiques

- [1] Neil J. Morley. Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host–parasite relationships. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 27, 161-175, 2009.
- [2] M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda, D. Barcelo. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*, 36, 15-26, 2010.
- [3] C.Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157, 1721-1726, 2009.
- [4] Kazuya Nakata et Akira Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*.13, 169-189,2012.
- [5] J. Kail, J. Arle, S.C. Jähnig. Limiting factors and thresholds for macroinvertebrate assemblages in European rivers: Empirical evidence from three data on water quality, catchment urbanization, and river restoration, *Ecological Indicators*. 18, 63-72, 2012.
- [6] S. Su, W. Guo, Y. Chunliang, Y. Leng, M. Zhenmin. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19, 469-474, 2012.
- [7]Y. Liu, B. Gao, Q. Yue, Y. Guan, Y. Wang, L. Huang. Influences of two antibiotic contaminants on the production, release and toxicity of microcystins. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 77, 79-8, 2012.
- [8] G. Carlsson, S. Örn, D.G.J. Larsson, Effluent from bulk drug production is toxic to aquatic vertebrates. *Environmental Toxicology & Chemistry*. 28, 2656-2662, 2009.
- [9] L. Gunnarsson, A. Jauhiainen, E. Kristiansson, O., Nerman, D.G.J. Larsson, Evolutionary conservation of human drug targets in organisms used for environmental risk assessments. *Environmental Science and Technology*. 42, 5807-5813, 2008.
- [10] A. Amrane, N. Prado, J. Ochoa. Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Process Biochemistry*. 44, 1302-1306, 2009.
- [11] M. Lanao, M.P. Ormad, R. Mosteo, J.L. Ovelleiro. Inactivation of *Enterococcus* sp by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ in natural water. *Solar Energy*, 86, 619-625, 2012.
- [12] C. T. Binh, H. Heuer, N. C. Gomes, A. Kotzerkr, M. Fulle, B. M. Wilke, M. Schloter, K. Smalla, Short-Term effects of amoxicillin on bacterial communities in manured soil. *FEMS Microbiology Ecology*. 62, 290-302, 2007.
- [13] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*. 311, 135-149, 2003.
- [14] E.M. Golet, I. Xifra, H. Siegriest, A. Alder, W. Giger. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3243-3249, 2003.
- [15] C.D. Metcalfe, B.G. Koenig, D.T. Bennie, M. Servos, T.A. Ternes, R. Hirsch. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22, 2872-2880, 2003.
- [16] N. Paxeus. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β -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, 253-260, 2004.
- [17] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* 157, 1721-1726, 2009.
- [18] T. Heberer. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131:5-17. 2002.
- [19] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, Volume 389, Issues 3-4, 416-428, 2010
- [20] S. Monteiro, C. Alistair, B.A. Boxall, Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010.
- [21] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, RT. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427, 630-633, 2004.
- [22] UNEP (United Nations Environment Programme). VITAL WATER GRAPHICS. An Overview of the State of the World's Fresh and Marine Waters - 2nd Edition, 2008.
- [23] N. Arnell, L. Chunzhen, R. Compagnucci, L. Da Cunha, K. Hanaki, C. Howe, G. Mailu, I. Shiklomanov, E. Stakhiv, P. Doell. *Climate Change : Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Hydrology and water resources*, 191-234, 2001.
- [24] UNESCO, Water. A shared responsibility. The United Nations World Water Development Report 2. UNESCO, Paris, Berghahn Books, 2006.
- [25] W.M. Edmunds, Geochemistry's vital contribution to solving water resource problems. *Applied Geochemistry*, 24, 1058-1073, 2009.
- [26] D. R. Mishra, H.J. Cho, S. Ghosh, A. Fox, C. Downs, P.B.T. Merani, P. Kirui, N. Jackson, S. Mishra. Post-spill state of the marsh: Remote estimation of the ecological impact of the Gulf of Mexico oil spill on Louisiana Salt Marshes. *Remote Sensing of Environment*, 118, 176-185, 2012.
- [27] TA. Ternes, M. Bonerz, T. Schmidt. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr A*, 938, 175-185, 2002.
- [28] M. Aulinas, P. Tolchinsky, C. Turon, M. Poch, U. Cortés. Argumentation-based framework for industrial wastewater discharges management Engineering. *Applications of Artificial Intelligence*, 25, 317-325, 2012.
- [29] W. Schüssler and L. Nitschke. Death of fish due to surface water pollution by liquid manure or untreated wastewater: analytical preservation of evidence by HPLC. *Water Research*, 33, 2884-2887, 1999.
- [30] N. Luy, S. Gobert, S. Sartoretto, R. Biondo, J.M. Bouquegneau, J. Richir. Chemical contamination along the Mediterranean French coast using *Posidonia oceanica* (L.) Delile above-ground tissues: a multiple trace element study. *Ecological Indicators*, 18, 269-277, 2012.
- [31] F.E. Hancock. Catalytic strategies for industrial water re-use , *Catalysis Today*, 3-9 1999
- [32] A. Perez-Gonzalez, A.M. Urriaga, R. Ibañez, I. Ortiz. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *water research*, 46, 267-283, 2012.
- [33] S. Bouranene. Etude de la rétention des solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration. Thèse de doctorat. Université de France Comité. France, 2008.

-
- [34] A. Bessik. Incinération et co-incinération des boues/Sludge incineration and co-incineration,. *Environnement & technique*.182, 37-42. 1998.
- [35] D. Morau. Modélisation des dispositifs de revalorisation énergétique des déchets solides et liquides (Séchage, Méthanisation, Incinération). Université de la Réunion.2006.
- [36] D.B. Aurore , D. Marc. Etat de l'art des traitements des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM). *Déchets sciences & techniques*, 47, 4-11, 2007.
- [37] J. Liu, R. Wang, B. Huang, C. Lin, J. Z. Xuejun Pan. Biological effects and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in high-back crucian carp exposed to wastewater treatment plant effluents . *Environnemental Pollution*, 162, 325-331, 2012.
- [38] A. Barrios-Martinez, P. Moulin, N. Roche. Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*. 30, 174–183, 2006.
- [39] Uygur et Fikret. Nutrient removal performance of a five-step sequencing batch reactor as a function of wastewater composition. *Process Biochemistry*. 38, 1039–1045, 2003.
- [40] A. Durán, J.M. Monteagudo, I. San Martín. Photocatalytic treatment of an industrial effluent using artificial and solar UV radiation: An operational cost study on a pilot plant scale. *Journal of Environmental Management*, 98, 1-4, 2012.
- [41] M. Nan Chong, B. Jin. Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepin in synthetic hospital wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 199, 135-142, 2012.
- [42] J.K. Im, I.H. Cho, S.K. Kim, K.D. Zoh. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design. *Desalination*, 285, 306-314, 2012.
- [43] H.K. Shon, S. Vigneswaran, H.H. Ngo, J.H. Kim. Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter . *Water Research*, 39, 2549-2558, 2005.
- [44] H.K. Shon, S. Phuntsho, S. Vigneswaran. Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment, *Desalination*. 225, 235-248, 2008.
- [45] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment - Case of tetracycline and tylosin. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 997-1003, 2011.
- [46] Emad S. Elmolla and Malay Chaudhuri. The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*, 272, 218-224, 2011.
- [47] S. Gazi, R. Ananthakrishnan. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 317-325, 2011.
- [48] AB. Boxall, LA. Fogg, PA. Blackwell, P. Kay, EJ. Pemberton, A. Croxford. Veterinary medicines in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol*, 180, 1-91, 2004.
- [49] V.Branchereau, N.Fauchon, S.Thibert. Perturbateurs endocriniens et résidus médicamenteux dans les rivières d'Ile de France, *TSM*, 12, 69-78, 2006.
- [50] A.Bruchet, C.Hochereau, J.M.Rodrigues, ML. Janex-Habibi. Composés pharmaceutiques et produits d'hygiène : analyse d'indicateurs pour l'évaluation du risque sanitaire, *TSM*, 12, 43-51, 2006.
- [51] GL. Brun, M. Bernier, R. Losier, K. Doe, P. Jackman, H.B. Lee. Pharmaceutically active compounds in atlantic canadian sewage treatment effluents and receiving waters and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environ Toxicol Chem*, 25, 2163-2176, 2006.
-

-
- [52] Bruchet A, Hochereau C, Rodrigues JM, Janex-Habibi ML, Composés pharmaceutiques et produits d'hygiène : analyse d'indicateurs pour l'évaluation du risque sanitaire, *TSM*,12, 43-51, 2006.
- [53] AB.Boxall, LA.Fogg, PA.Blackwell, P.Kay, EJ.Pemberton, A.Croxford. Prioritisation of veterinary medicines in the UK environment. *Toxicology Letters*. 142, 207-218, 2003.
- [54] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, PF. Lanzky. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review. *Chemosphere* 36,357-93,1998.
- [55] DGJ. Larsson, C. Depedro, N.Paxeus. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials* 148, 751-755, 2007.
- [56] C. Carlsson, A.K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kuhler. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of The Total Environment*, 364, 67-87, 2006.
- [57] L. Gunnarsson, A. Jauhiainen, E. Kristiansson, O. Nerman, D.G.J. Larsson. Evolutionary conservation of human drug targets in organisms used for environmental risk assessments. *Environmental Science and Technology* 42, 5807-5813, 2008.
- [58] C. Hignite and D.L. Aznaroff. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *Life Sciences*. 20, 337-341, 1977.
- [59] H.Fenet, E.Gomez, M.Leclerc, C.Casellas. Devenir des médicaments dans l'environnement, *Environ Risques Santé*. 5, 243-247, 2006.
- [60] R. Andreatti, R. Marotta, N.A. Praéxus. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*. 50, 1319-1330, 2003.
- [61] M. Carballa, F.Omil, J.M. Lema, M. Lompart, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M. Gomez, T. Ternes. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.* 38, 2918-2926, 2004.
- [62] A. Göbel, CS. Ardell, B. Joss, H. Siegrist, W. Giger. Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Sci Total Environ*. 372, 361-371, 2007.
- [63] AJ. Watkinson, EJ. Murby, SD. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Res.* 04, 0-05, 2007.
- [64] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, KL. Kratz. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Sci Total Environ*. 225, 109-118, 1999.
- [65] P.A. Blackwell, B.A. Boxall, P. Kay. Column studies to investigate the fate of veterinary antibiotics in clay soils following slurry application to agricultural land. *Chemosphere*. 60,4, 497-507, 2005.
- [66] DW. Kolpin, ET. Furlong, MT. Meyer, EM. Thurman, SD. Zaugg, LB. Barber, HT. Buxton. Pharmaceuticals, hormones and organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance, *Environ Sci Technol*. 36, 1202-1211, 2002.
- [67] M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, JL. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized mediterranean catchment, *Environ Sci Technol*.40, 5282-5288, 2006.
-

-
- [68] A. Togola et H. Budzinski. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, *J Chromatog A*. 1177, 150-158, 2008.
- [69] A. Al-Ahmad, FD. Dashner, K. Kümmerer. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Arch Environ Contam Toxicol*. 37, 158-163, 1999.
- [70] OAH. Jones, JN. Lester, N. Voulvoulis. Pharmaceuticals: a threat to drinking water, *Trends Biotechnol*, 23, 163-167, 2005.
- [71] OAH. Jones, N. Voulvoulis, JN. Lester. Aquatic environmental assessment of the top 25 english prescription pharmaceuticals, *Water Res*. 36, 5013-5022, 2002.
- [72] Y. Levi. Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux, *Environ Risques Santé*. 5, 261-265, 2006.
- [73] PM. Koenraad, WC. Hazeleger, V. Laan, RR. Beumer, FM. Rombouts. Survey of *Campylobacter* spp in sewage plants in the Netherlands, *Food Microbiol*. 10, 514-517, 1994.
- [74] J. Schwartzbrod, JC. Block, J. Collomb. Surface water *Salmonellae*: serotypes and antibiotic resistance. *Arch Roum Pathol Exp Microbiol*. 42, 179-189, 1983.
- [75] S. Selvaratnam et JD. Kunberger. Increased frequency of drug-resistant bacteria and fecal coliforms in an Indiana Creek adjacent to farmland amended with treated sludge, *Can J Microbiol*. 50, 653-656, 2004.
- [76] TT. Junco, MG. Martin, LP. Toledo, PL. Gomez, JLM. Barrasa. Identification and antibiotic resistance of fecal enterococci isolated from waters amples, *Int J Hyg Environ Health*. 203, 363-368, 2001.
- [77] DM. MacKeon, JP. Calabrese, GK. Bissonnette. Antibiotic resistant Gram negative bacteria in rural groundwater supplies, *Water Res*. 29, 1902-1908, 1995.
- [78] H. Leclerc, F. Mizon. Eaux d'alimentation et bactéries résistantes aux antibiotiques. Incidence sur les normes. *Rev Epidemiol Santé Publique*. 26, 137-146, 1978.
- [79] S. Massa, R. Armuzzi, F. Trovatelli. Resistance to antibiotics in Gram negative non-fermentative bacteria isolated from natural mineral waters, *Ann Microbiol Enzimol*. 45, 159-163, 1995.
- [80] H. Sorum, Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In *Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin*, Aarestrup FM ed, Washington DC, USA, American Society for Microbiology Press. 213-238, 2006.
- [81] H. Sorum. Farming of atlantic salmon- an experience from Norway, *Acta Vet Scand*. 93, 129-134, 2000.
- [82] H. Sorum et TM. L'Abée-Lund, Antibiotic resistance in food-related bacteria – a result of interfering with the global web of bacterial genetics, *Int J Food Microbiol*. 78, 43-56, 2002.
- [83] FC. Cabello. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture : a growing problem for human and animal health and for the environment, *Environ Microbiol*. 8, 1137-1144, 2006.
- [84] CSG. Ferreira, BA. Nunes, de JM. Melo Henriques-Almeida, L. Guilhermino. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicol Environ Saf*. 67, 452-458, 2007.
- [85] MD. Hernando, M. Mercua, AR. Fernandez-Alba, D. Barcelo. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*. 69, 334-342, 2006.
- [86] GT. Rijkers, AG. Teunissen, R. Van-Oosteron, WB. Van-Muiswinckel. The immune system of cyprinid fish: the immunosuppressive effect of the antibiotic oxytetracycline in carp (*Cyprinus carpio* L.), *Aquaculture*. 19, 177-189, 1980.
-

-
- [87] H. Budzinski et A. Togola. Présence des résidus de médicaments dans différents compartiments du milieu aquatique, *Environ Risques Santé*. 5, 248-253, 2006.
- [88] AM. Christensen, F. Ingerslev, A. Baun. Ecotoxicity of mixtures of antibiotics used in aquacultures, *Environ Toxicol Chem*. 25, 2208, 2215, 2006.
- [89] P. Hartemann. Approche pour l'évaluation des effets émergents des résidus de médicaments dans les eaux, *Environ Risques Santé*, 5, 307-310, 2006.
- [90] N. Kemper, F. Harald, D. Skutlarek, K. Joachim. Analysis of antibiotic residues in liquid manure and leachate of dairy farms in Northern Germany. *Agricultural Water Management*. 95, 11, 1288-129, 2008.
- [91] Marily Roberts. Tetracycline resistance determinants: mechanisms of action, regulation of expression, genetic mobility, and distribution, *FEMS Microbiology Reviews*. 19 ,1, 1-24, 1996.
- [92] J. Lin, T. Wolff, A. Erickson, D. Francis. Effect of bacitracin on tetracycline resistance in *Escherichia coli* and *Salmonella*. *Veterinary Microbiology*. 138, 3-4, 353-360, 2009.
- [93] KJ. Greenless. Animal drug human food safety toxicology and antimicrobial resistance - the square peg, *Int J Toxicol*. 22, 131-134, 2003.
- [94] FC. Cabello, Antibiotics and aquaculture in Chile : implications for human and animal health, *Rev Med Chil*, 132, 1001-1006, 2004 .
- [95] AA. Salyers, A. Gupta , Y. Wang. Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes, *Trends Microbiol*. 12, 412-316, 2004.
- [96] K. Faye. Le point sur l'usage vétérinaire des antibiotiques : impact sur l'antibiorésistance des bactéries en santé animale et humaine. *Antibiotiques*. 7, 1, 45-52, 2005.
- [97] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo. Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 355, 1789-1790, 2000.
- [98] C. Moubarek, N. Bourgeois, F. Doucet-Populaire. L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine, *Environ Risques Santé*. 2, 97-104, 2003.
- [99] H. Hariharan, S. Sharma, A. Chikweto, V. Matthew, C. DeAllie. Antimicrobial drug resistance as determined by the E-test in *Campylobacter jejuni*, *C.coli*, and *C.lari* isolates from the ceca of broiler and layer chickens in Grenada. *Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases*. 32, 1, 21-28, 2009.
- [100] A. Pistocchi, D. Marinov, S. Pontes, B.M. Gawlik, Continental scale inverse modeling of common organic water contaminants in European rivers *Environmental Pollution*. 162, 159-167, 2012.
- [101] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P Helman et A.B. Ross. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Reference Data*. 17, 513-886, 1988.
- [102] R.M. Miller, G.M. Singer, J.D. Rosen et R. Bartha. Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene, *Appl. Environ. Microbiol*. 54, 1724-1730. 1988.
- [103] A. Mallakin, B.J. Mcconkey, G. Miao, B. Mckibben, V. Snieckus, D.G. Dixon et B.M.Greenberg. Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*. 43, 204-212, 1999.
- [104] R.Venkatadri et R.W. Peter. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Waste Hazard Mater*. 10, 107-131, 1993.
- [105] J. Benner, T.A. Ternes, J. Scholz. Ozonation of beta-blockers: kinetic studies, identification of oxidation products and pathways. *Environ. Sci. Technol*. 42, 10-18, 2009.
-

-
- [106] R. Rajeswari, S. Kanmani. A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation. *Desalination*. 242, 277-285, 2009.
- [107] M. Hovarth, L. Bilitzky, J. Huttner. Field of utilization of ozone. in R.J. H. Clark. *Ozone*, Elsevier Science Publishing, 257-316, 1985.
- [108] M. Peleg. The chemistry of ozone in the treatment of water, *Wat. Res.* 10, 361-365, 1976.
- [109] W.H. Glaze. Reaction products of ozone: a review. *Envir. Hlth Persp.* 69, 151-157, 1986.
- [110] W. K. Wei. Use of ozone in the treatment of water for potable purposes ». *Wat. Sci. Technol.*, 18, 95-108, 1986
- [111] R. Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi, et D.W.Bahnmann. Environmental applications of semi-conducteur photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96. 1995.
- [112] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53, 115-129. 1999.
- [113] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, J. Fu, et P. Peng. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/ water interfaces. *Chemosphere*. 46, 871-877. 2002.
- [114] Z.Hua, Z.Manping, X.Zongfeng et G.Low. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos. *Wat. Res.* 29, 2681-2688. 1995.
- [115] D.F.Ollis, E.Pelizzetti, et N.Serpone. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Envir. Sci. Technol.* 25, 1522-1529. 1991.
- [116] K. Tanaka, K.Abe, C.Y. Sheng et T. Hisanaga. Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. *Envir. Sci. Technol.* 26, 2534-2536. 1992.
- [117] I.M. Arabatzis, N. Spyrellis, Z. Loizos, P. Falaras, Design and theoretical study of a packed bed photoreactor, *J. Mat. Proc. Technol.* 161,1-2, 224-228, 2005.
- [118] P.Trambouze, J.P. Enzen. *Les réacteurs chimiques de la conception à la mise en œuvre*. Ed :Technip,Paris, 2002.
- [119] H. Scott Fogler. *Elements of Chemical Reaction Engineering (4th Edition)*, , Prentice Hall, 1080 pages, 2005
- [120] J. Villiermaux. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, , Éditions Tec et Doc, 448 pages, 1993.
- [121] R.Andreozi, M.Raffaele, P.Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50, 1319-1330, 2003.
- [122] M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J. Seidel, H.L. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchments. *Environmental Sciences & Technology*. 40, 5282-5288, 2006.
- [123] A. Togola et H. Budzinski. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 1177, 150-158, 2008.
- [124] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*. 214, 442-448, 2011.
- [125] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K. L.Kratz. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*. 225, 109-118, 1999.
- [126] P. Kay, P. Blakwell, A. Boxall. Fate of veterinary antibiotics in macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23, 1136-1144, 2004.
-

-
- [127] M.J. Benotti, B.D. Stanford, E.C. Wert, S.A. Snyder. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water, *water research*. 43, 1513-1522, 2009.
- [128] S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, F. Mendez Arriaga, R.A. Torres Palma, C. Pétrier. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes, *water research*. 43, 3984-399, 2009.
- [129] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*. 81, 594-602, 2010.
- [130] F. Mendez-Arriaga, S. Esplugas, J. Gimenez. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *water research*. 4, 589-595, 2010.
- [131] J. Zhang, D.Fu, Y. Xu, C. Liu. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*. 22, 1281-1289, 2010.
- [132] H. Yang, L. Guiying, A. Taicheng, G. Yanpeng, F. Jiamo. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. *Catalysis Today*. 153, 200-207, 2010.
- [133] A.L. Giraldo, G.A. Peñuela, R.A. Torres-Palma, N.J. Pino, R.A. Palominos, H.D. Mansilla. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water Research*. 44, 5158-5167, 2010.
- [134] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment - Case of tetracycline and tylosin. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 65, 997-1003, 2011.
- [135] A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*. 161, 235-240, 2011.
- [136] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination, *Science of the Total Environment*. 409, 4141-4166, 2011.
- [137] M. Brigante et P.C. Schulz. Removal of the antibiotic tetracycline by titania and titania-silica composed materials, *Journal of Hazardous Materials*. 192, 1597-1608, 2011.
- [138] J. Jing, L. Wenying, A. Boyd, Y. Zhang, V. Colvin, W.Y. William. Photocatalytic degradation of quinoline in aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Hazardous Materials*. 247, 55, 237-238, 2012.
- [139] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13, 224-245, 2012.
- [140] H. Lachheb, F. Dapozze, A. Houas, C. Guillard. Adsorption and photocatalytic degradation of cysteine in presence of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 246, 1-7, 2012.
- [141] Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*. 184, 113-124, 2012.
- [142] B. Gao, L. Liu, L. Jiadong, Y. Fenglin. Photocatalytic degradation of 2,4,6-tribromophenol over Fe-doped ZnIn₂S₄: Stable activity and enhanced debromination, *Applied Catalysis B: Environmental*. 129, 89-97, 2013.
-

-
- [143] M.L. Loke, F. Ingerslev, B. Halling-Sorensen, J. Tjornelund. Stability of tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*. 40, 759-765, 2000.
- [144] N. Bate, A. R Butler, A.R. Gandecha, E. Cundliffe. Multiple regulatory genes in the tylosin biosynthetic cluster of *Streptomyces fradiae*. *Chemistry & Biology*. 1 6, 617-623, 1999.
- [145] H. Vendula, S.Václav, B. Snejana, M, Nataliya. Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part2–TiO₂/ZnO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69, 7, 1623-1647, 2009.
- [146] A. Bellifa. Thèse de doctorat, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido- basicité d'oxydes mixtes MOx/TiO₂ et MOx/Al₂O₃ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques. Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen Faculté des Sciences et Docteur de l'Université de Poitiers, 2009.
- [147] S. Hout, Etude de la dégradation d'un antibiotique dans un photoréacteur à lit fixe. Thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Faculté de génie mécanique et de génie des procédés, 2012.
- [148] A. Manivel, S. Naveenraj, K. Sathish, S. Panneer, S. Anandan. CuO-TiO₂ Nanocatalyst for Photodegradation of Acid Red 88 in Aqueous Solution. *Science of Advanced Materials*. 2, 51-57, 2010.
- [149] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination journal*. 261, 3-18, 2010.
- [150] 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. *J. Hazardous Materials*. 148,1-2, 477-84, 2007.
- [151] J. P. Brunelle. Preparation of catalyst by metallic complex adsorption on mineral oxides *Pure Appl. Chem*. 50, 1211-1229, 1978.
- [152] O.Toshiyuki, A.Akio, H.Satoshi, H.Hisao, Z.Jincai, S.Nick. Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation. *Solar Energy*. 77, 525–532, 2004.
- [153] M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David , A. Medvedovici. Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water, *water research*. 44, 3445-3453, 2010.
- [154] R. Didier, P.Antoine, , V. W. Jean. Selective solar photodegradation of organopollutant mixtures in water. *Solar Energy*. 77, 553–558, 2004.
- [155] A.N. Laoufi, D.Tassalit, F. Bentahar. The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in helical reactor. *Global NEST Journal*. 10, 404–418, 2008.
- [156] E. Pramauro et M. Vincenti. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environ. Sci. Technol*. 27, 1790-1795, 1993.
- [157] J. Tian, , L. Chen, , Y. Yin, , X. Wang, , J. Dai, , Z. Zhu, , X. Liu, , P. Wu. Photocatalyst of TiO₂/ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange. *Surf. Coat. Technol*. 204, 205–214, 2009.
- [158] P. Baldoni-Andrey. Thèse de Doctorat. Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton. Université de Poitiers. Université de Poitiers, 2001.
- [159] L.Zhang, T.Kanki, N.Sano, A.Toyoda. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a TiO₂-coated rotating drum reactor using solar light. *Sol. Energy*. 70, 331-337, 2001
-

-
- [160] J.A. Osajima, M. Hamilton, K. Takashima .The Photocatalytic Degradation of Imazapyr Chemical Monthly, 139, 17-11, 2008.
- [161] V. Mangalampalli, P. Sharma, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam. Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/H-MOR composite systems. Journal of Hazardous Materials.160, 568–575, 2008.
- [162] P. J. Pichat , J.M. Herrmann, H. Courbon, J. Disdir, M .N. Mozzanega. Photocatalytic Oxidation of Various Compounds Over TiO₂ and Other Semiconductor Oxides; J. Chem. Engin. 60, 27-32, 1982.
- [163] M. Gratzel. Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York, NY, 1983.
- [164] O. Zahraa, C. Dorion, S.M. Ould-Mame, M. Bouchy, Titanium dioxide films for photocatalytic studies of water pollutants, Journal of Advanced Oxidation Technology. 4, 40-46, 1999.
- [165] D.L. Sedlak et A.W. Andren. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent . Environ. Sci. Technol.. 25, 777-782, 1991.
- [166] R.J. Watts et P.C. Stanton. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. Wat. Res.. 33, 1405-1414, 1999.
- [167] R.J. Watts. Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. Remediation. 2, 413, 1992.
- [168] F. Foil, J.J. Aaron, N.Oturan, A. Chaouch, et M.A. Oturan. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. Rev.Sci. Eau.. 16, 123-142, 2003.
- [169] W. Feng et D.Nansheng. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. Chemosphere. 41, 1137-1147. 2000.
- [170] M.A.Oturan, J.Peiroten, P.Chartrin et A.J. Acher. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method . Environ. Sci. Technol.. 34, 3474-3479, 2000.
- [171] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N.Oturan, J. Pinson. Dégradation-of-chloro-phenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. Pestic. Sci.. 55, 558-562, 1999.
- [172] J. Staehelin et J. Hoigné. Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol.. 16, 676-681,1982.
- [173] H. Tomiyasu, H. Fukutomi et G.Gordon. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorg. Chem. 24, 2962-2966, 1985.
- [174]U.Von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Wat. Res.. 37, 1443-1467, 2003.
- [175] J. Hoigné et H. Bader. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Wat. Res.. 10, 377-386.1976
- [176] J. Hoigné et H. Bader. Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. Ozone Sci. Engng.. 1, 73-85. 1979.
- [177] J. Hoigné et H. Bader. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds. Wat. Res.. 17, 173-183. 1983.
- [178] H. Taube et W. C. Bray. Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid. J. Am. Chem. Soc.. 62, 3357-3373, 1940.
- [179] H. Zhang et J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. Journal of Physical Chemistry B. 104, 3481–3487, 2000.
-

-
- [180] H. Zhang et J.F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J.F.,J.Phys.Chem.B.* 104, 3481, 2000.
- [181] A. Chrétien, et Freundlich. *Nouveau Traité de Chimie Minérale.* W.,Masson et Cie., 9. 1-8, 1963.
- [182] A. Fujishima, K. Hoshimoto et W. Toshiya. *Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties.* Bkc, Inc, 1999.
- [183] J. E. Jaffe and A. C.Hess. Hartree-Fock Study of Phase Changes in ZnO at High Pressure, *Phys. Rev. B.* 48, 7903,1993.
- [184] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Paris. 5, 188, 1962.
- [185] M. Brandt, H.von Wenckstern, M.Stölzel, H.Hochmuth, M.Lorenz et M.Grundmann. *Semiconducting oxide heterostructures**Semicond. Sci. Technol.* 26, 14-40, 2011.
- [186] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Phys. Rev. B.* 69, 094-306, 2004.
- [187] K.Ueda, H.Tabata and T.Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, K.Ueda, H.Tabata and T.Kawai. *Appl.Phys.Lett.* 79, 988-990, 2001.
- [188] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin. Synthesis of colloidal Mn^{2+} :ZnO quantum dots and high-TC ferromagnetic nanocrystalline thin films.*J.Am.Chem.Soc.*126, 9387-9398,2004.
- [189] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade. Synthesis, surface modification and optical properties of Tb^{3+} -doped ZnO nanocrystals, *Nanotechnology.* 17,834-839, 2006.
- [190] Y.C. Liang, L. Chi-Chang, K. Chin-Chiuan, L. Yung-Ching. Structural and optoelectronic properties of transparent conducting (2 2 2)-textured Zr-doped In_2O_3/ZnO bilayer films. *Journal of Crystal Growth*, 310, 3741-3745, 2008.
- [191] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan, W. Zhou Structural, compositional and magnetic characterization of bulk V_2O_5 doped ZnO system *Applied Surface Science*, 256, 8, 2309-2314, 2010.
- [192] F. Zhiyong et L. Jia G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*5, 10, 1561-1573, 2005.